

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University  
Université Badji Mokhtar – Annaba  
Faculté des Sciences



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية العلوم

قسم الكيمياء

Département de chimie

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

## Doctorat

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

M<sup>lle</sup>. MOUSSAOUI Kamilia

Thème :

## Effets de deux inhibiteurs organiques sur la corrosion de l'aluminium dans différents milieux

Thèse soutenue le 18/06/2026 devant le jury composé de :

| N° | Nom et prénom      | Grade | Etablissement                         | Qualité       |
|----|--------------------|-------|---------------------------------------|---------------|
| 01 | AMIRAT Samia       | Prof. | Université Badji Mokhtar - Annaba     | Présidente    |
| 02 | ABDERRAHMANE Sihem | Prof. | Université Badji Mokhtar - Annaba     | Rapporteur    |
| 03 | LERKEM Hamama      | Prof. | Université Badji Mokhtar - Annaba     | Co-rapporteur |
| 04 | BEZZI Abdenacer    | Prof. | Université Abderrahmane Mira - Bejaia | Examineur     |
| 05 | BOUASLA Nabila     | MCA.  | Université Chadli Bendjedid - ElTarf  | Examinatrice  |
| 06 | ABDERRAHIM Karima  | MCA.  | Université Badji Mokhtar - Annaba     | Examinatrice  |

## "تأثير مُثَبِّطين عضويّين على تآكل الألمنيوم في أوساط مختلفة"

### الملخص:

تمّت دراسة فعالية تثبيط تآكل سبيكة الألمنيوم 5086 في وسطين حمضيّين، هما حمض الهيدروكلوريك (1M) وحمض الكبريتيك (1M). وقد استخدم في هذه الدراسة مُثَبِّطان عضويّان: المستخلص النباتي (*Nigella Sativa* (PNS)، المستخرج من بقايا الحبة السوداء بعد استخلاص الزيت والمجلوب من إسطنبول (تركيا)، والمركّب 2-أمينو-5,7-ثنائي ميثيل-1,2,4-تريازولو[1,5-a]بيريميدين (ADTP)، الذي تمّ تحضيره في مخبر SOMOPC بجامعة عنّابة. أُجريت هذه الدراسة باستخدام طريقة فقدان الكتلة (PM)، والاستقطاب الكهروكيميائي المحتمل الديناميكي (PDP)، والطيف الكهروكيميائي للمقاومة (EIS). تمّت دراسة خصائص المُثَبِّطات باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والمطيافية فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible)، والتحليل الكيميائي النباتي (Phytochimie)، والرنين المغناطيسي النووي للنظير الهيدروجيني ( $^1\text{H}$  RMN) وللنظير الكربوني ( $^{13}\text{C}$  RMN). كما تمّت دراسة سطح الألمنيوم باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح مع التحليل الطيفي بالأشعة السينية (MEB-EDS) وتقنية البروفيلومتري. تبلغ الكفاءات المثبطة القصوى للمستخلص النباتي (EPNS) 99.57% عند تركيز  $4.10^{-2}$  v/v و 95.11% عند تركيز  $1.10^{-2}$  v/v في HCl و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  على التوالي. بينما تبلغ الكفاءات المثبطة للمركّب (ADTP) 93.67% عند تركيز  $10^{-5}$  M و 76.95% عند تركيز  $10^{-3}$  M في HCl و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  على التوالي. وبناءً على المعايير الديناميكية الحرارية، فإن عملية الامتزاز ذاتية الحدوث وتمتص الحرارة، حيث يتم الامتزاز بشكل فيزيائي-كيميائي بالنسبة للمستخلص النباتي EPNS، وبشكل كيميائي بالنسبة للمركّب ADTP في كلا الوسطين. تتبع عمليات الامتزاز منحى لانغموير (Langmuir). تؤكد الملاحظات الميكروسكوبية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح مع التحليل الطيفي بالأشعة السينية (MEB-EDS) وتقنية البروفيلومتري النتائج التي تمّ الحصول عليها من خلال الطرق الثلاثة التجريبية المعتمدة. يُعتبر كل من المستخلص النباتي EPNS والمركّب ADTP مُثَبِّطان فعالان ضد تآكل سبيكة الألمنيوم 5086 في الوسطين الحمضيّين المدروسين.

كلمات مفتاحية: تآكل؛ مُثَبِّط؛ مستخلص *Nigella Sativa*؛ تريازولوبيريميدين (Triazolopyrimidine)؛ ألمنيوم 5086.

## « Effets de deux inhibiteurs organiques sur la corrosion de l'aluminium dans différent milieux »

### Résumé :

L'inhibition de la corrosion de l'aluminium 5086 dans deux milieux acides (HCl à 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M) a été étudiée par l'utilisation de deux inhibiteurs organiques : La Pâte de Nigella Sativa (*PNS*) ramenée d'Istanbul (Turquie) obtenue par extraction à froid de son huile et le 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine (*ADTP*) synthétisé au niveau du laboratoire de SOMOPC de l'UBMA Annaba. Cette étude a été menée par la méthode de Perte de Masse (PM), la Polarisation Potentiodynamique (PDP) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). La caractérisation des inhibiteurs a été réalisée par FTIR, UV-visible, phytochimie, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, et celle de la surface de l'aluminium par MEB-EDS et profilométrie. Les efficacités inhibitrices maximales de l'Extrait de la Pâte de Nigella Sativa (*EPNS*) sont de 99,57 % à 4.10<sup>-2</sup> v/v et 95.11% à 1.10<sup>-2</sup> v/v dans HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivement. Alors que celles de l'*ADTP* sont de 93,67% à 10<sup>-5</sup> M et 76.95% à 10<sup>-3</sup> M dans HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivement. Les deux inhibiteurs agissent comme inhibiteurs mixtes. D'après les paramètres thermodynamiques, le processus d'adsorption est spontané, endothermique, physi-chimisorbée par l'*EPNS* et chimisorbée par l'*ADTP* dans les deux milieux. Les adsorptions obéissent à l'isotherme de Langmuir. Les observations microscopiques par MEB-EDS et profilométrie confirment les résultats obtenus par les trois méthodes d'étude. L'*EPNS* et l'*ADTP* sont deux inhibiteurs efficaces contre la corrosion de l'aluminium 5086 dans les deux milieux acides étudiés.

**Mots clés:** Corrosion; Inhibiteur; Pâte de Nigella Sativa; Triazolopyrimidine; Aluminium 5086.

## « Investigation of the Effects of Two Organic Inhibitors on the Corrosion Behavior of Aluminum in Various Media»

### Abstract:

The corrosion inhibition of Aluminum 5086 in two acidic media (1 M HCl and 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was investigated using two organic inhibitors: Black Cumin Cake (*BCC*), obtained from Istanbul (Turkey) by cold oil extraction, and 2-amino-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-a] pyrimidine (*ADTP*), synthesized at the SOMOPC laboratory of UBMA, Annaba. The study was carried out using the Weight Loss (WL) method, Potentiodynamic Polarization (PDP), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The characterization of the inhibitors was performed using FTIR, UV–visible spectroscopy, phytochemical analysis, <sup>1</sup>H NMR, and <sup>13</sup>C NMR, while the characterization of the aluminum surface was carried out by SEM-EDS and profilometry. The maximum inhibition efficiencies of Black Cumin Cake Extract (*BCCE*) were 99.57 % at  $4.10 \times 10^{-2}$  v/v and 95.11 % at  $1.10 \times 10^{-2}$  v/v in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively, whereas those of *ADTP* were 93.67 % at  $10^{-5}$  M and 76.95 % at  $10^{-3}$  M in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively. Both inhibitors act as mixed-type inhibitors. According to the thermodynamic parameters, the adsorption process is spontaneous and endothermic, with *BCCE* being physi-chemisorbed and *ADTP* chemisorbed in both media. The adsorption follows the Langmuir isotherm. Microscopic observations by SEM-EDS and profilometry corroborate the results of all three experimental methods. *BCCE* and *ADTP* are both effective inhibitors of Aluminum 5086 corrosion in 1 M HCl and 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Key words:** Corrosion; Inhibitor; Black Cumin Cake; Triazolopyrimidine; Aluminum 5086.

## *Dédicaces*

*C'est avec une joie immense et le cœur ému que je dédie cette thèse doctorat à ma chère famille pour leurs affections inépuisable et leurs précieux conseils. Ils n'ont cessé de prier pour moi durant mes recherches scientifiques et m'ont encouragée régulièrement.*

### **A mon cher père Kada**

*De tous les pères, tu es le meilleur. Aucune dédicace ne saurait exprimer ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin. Ce projet est le résultat de l'esprit de sacrifice dont vous avez fait preuve, de l'encouragement et le soutien que vous ne cessez de manifester, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence et le témoignage de ma grande fierté de vous avoir comme père.*

### **A ma chère mère Fatiha CHEBLAOUI**

*Source inépuisable de tendresse, de patiences et de sacrifices. A ma très chère mère, honorable, aimable: tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Ta prière et ta bénédiction m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

### **A mes chères sœurs**

*A mes chères sœurs Hayet, Weam et Douaa en témoignage de l'attachement de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter. Vous dédie ce projet avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

### **A ma chère nièce Almassa SOUIADI**

*Avoir une nièce est le plus beau cadeau qu'une sœur puisse vous faire. Tes petites mains, tes sourires, tes yeux brillants sont incomparables. Tu as apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je t'aime plus fort.*

**À Aridj et Arwa GUEMMOUD**

*Deux adorables filles au sourire lumineux et à la pureté d'âme qui illuminent chaque instant. Votre joie, votre spontanéité et votre douceur apportent tant de lumière et de bonheur à ceux qui vous entourent. Puissiez-vous grandir dans l'amour, la sagesse et la réussite, et que vos rêves les plus chers deviennent un jour réalité.*

**Melle. MOUSSAOUI Kamilia**

## *Remerciements*

*Avant toute chose, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné la patience, le courage, et la santé, pour l'élaboration de cette thèse.*

*Je tiens avant tout à exprimer du fond du cœur ma plus profonde gratitude à ma directrice et ma co-directrice de thèse, **Mme ABDERRAHMANE Sihem**, Professeure et Directrice du Laboratoire d'Ingénierie de Surfaces (L.I.S) à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, et **Mme LERKEM Hamama**, Professeure à la même université. Je leur suis infiniment reconnaissante pour les innombrables efforts et les précieux sacrifices qu'elles ont consentis afin de m'accompagner dans la réalisation de ce travail, avec toute la bienveillance, le professionnalisme et la générosité qui les distinguent. J'ai eu l'immense privilège de travailler sous leur direction, et je mesure pleinement la chance d'avoir bénéficié de leur confiance, de leur écoute attentive et de leur disponibilité constante. Leurs conseils éclairés, leur patience et leur soutien indéfectible ont été pour moi une source d'inspiration et de motivation tout au long de ce parcours. Qu'elles trouvent ici l'expression de mon admiration, de mon respect le plus sincère et de ma profonde reconnaissance.*

*Mes remerciements s'adressent en particulier à **Mme Gulfeza Kardas**, Professeure à l'Université d'Adana Turquie, qui m'a chaleureusement accueillie au sein de son laboratoire et m'a offert toutes les facilités humaines et matérielles nécessaires à la réalisation des expériences scientifiques en lien avec le sujet de ma thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. J'adresse également mes sincères remerciements à **Mr. Khaled F. Khaled**, Professeur à l'Université Ain Shams Égypte, ainsi qu'à **Prof. BEN ALI Mounir**, Directeur Général du Centre de Recherche en Microélectronique et Nanotechnologie (CRMN) en Tunisie. Pour leur soutien scientifique précieux, leurs conseils éclairés et leur collaboration enrichissante, qui ont grandement contribué à la réussite de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance la plus sincère et de mon profond respect.*

*J'adresse tous mes remerciements aux membres de jury, Mme le **Pr. AMIRAT Samia**, à l'Université Badji Mokhtar ANNABA, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. J'exprime également mes sincères remerciements **Pr. BEZZI Abdenacer** à l'Université ABDERRAHMANE Mira BEJAIA, pour l'honneur qu'elle me fait en prenant la charge*

*d'examiner mon travail et de faire partie du jury. Mes remerciements vont aussi à **Dr. BOUASLA Nabila** à l'Université Chadli Bendjedid- ElTarf, et **Dr. ABDERRAHIM Karima**, à l'Université Badji Mokhtar ANNABA, pour avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.*

*Je remercie enfin toute l'équipe du **Laboratoire d'Ingénierie de Surfaces (L.I.S)**, et tout particulièrement **Mme SENANI Cherifa**, ingénieure au sein du laboratoire, pour sa gentillesse, sa disponibilité constante et son aide précieuse. Je lui suis profondément reconnaissante pour son soutien, son écoute et sa présence bienveillante, qui ont grandement facilité mon travail et rendu mes journées de recherche plus agréables.*

*J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes que j'ai pu omettre de citer et qui, de près ou de loin, ont contribué à l'achèvement de cette thèse.*

*Finalement, cette thèse restera sans aucun doute l'une des plus belles expériences de ma vie une aventure humaine et scientifique riche, pleine d'apprentissages, de défis et de belles rencontres. Merci, **mon Dieu**, pour Tes bienfaits, Ton aide et Ta présence à chaque étape de ce parcours.*

**Melle. MOUSSAOUI Kamilia**

## Table des matières

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |
|-----------------------------------|----------|

### **Chapitre I. Revue bibliographique**

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. Introduction.....                                                         | 4  |
| I.1. Principes fondamentaux de la corrosion .....                            | 4  |
| I.1.1. Définition.....                                                       | 4  |
| I.1.2. Importance économique de la corrosion.....                            | 4  |
| I.1.3. Principaux types de corrosion.....                                    | 5  |
| I.1.4. Principales morphologies de la corrosion.....                         | 6  |
| I.1.5. Facteurs de la corrosion.....                                         | 10 |
| I.1.6. Corrosion de l'aluminium.....                                         | 10 |
| I.1.7. Protection contre la corrosion.....                                   | 13 |
| I.2. Inhibiteurs de corrosion.....                                           | 14 |
| I.2.1. Principales propriétés des inhibiteurs .....                          | 14 |
| I.2.2. Applications industrielles .....                                      | 15 |
| I.2.3. Classes d'inhibiteurs.....                                            | 15 |
| I.2.4. Principaux types d'adsorption .....                                   | 16 |
| I. 3. Inhibiteurs organiques .....                                           | 16 |
| I.3.1. Les inhibiteurs verts.....                                            | 17 |
| I.3.2. Les inhibiteurs synthétisés.....                                      | 19 |
| 1.4. Revue bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion en milieux ..... | 22 |
| acides. ....                                                                 | 22 |
| I.5. Conclusion.....                                                         | 26 |
| Références bibliographiques.....                                             | 27 |

### **Chapitre II. Technique et conditions expérimentales**

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| II.1. Introduction .....                         | 36 |
| II.2. Screening phytochimiques.....              | 36 |
| II.2.1. Test des alcaloïdes .....                | 36 |
| II.2.2. Test des Saponines (Test de mousse)..... | 36 |
| II.2.3. Test des flavonoïdes.....                | 36 |
| II.2.4. Test des tanins.....                     | 37 |
| II.2.5. Test des cardénolides .....              | 37 |
| II.2.6. Test des huiles volatiles .....          | 37 |
| II.2.7. Test des anthocyanes.....                | 37 |

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| II.2.8. Test des quinones .....                           | 37 |
| II.2.9. Test des phénols .....                            | 37 |
| II.3. Caractérisations spectroscopiques .....             | 37 |
| II.3.1. Spectroscopie UV-visible .....                    | 37 |
| II.3.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....   | 39 |
| II.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....        | 40 |
| II.4. Méthodes expérimentales .....                       | 40 |
| II.4.1. Méthode chimique .....                            | 40 |
| II.4.1.1. La perte de masse (gravimétrie) .....           | 40 |
| II.4.2. Méthodes électrochimiques .....                   | 41 |
| II.4.2.1. Méthodes stationnaires .....                    | 41 |
| II.4.2.2. Techniques transitoires.....                    | 43 |
| II.4.3. Détermination des grandeurs thermodynamiques..... | 49 |
| II.5. Caractérisations de surfaces.....                   | 51 |
| II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....   | 51 |
| II.5.1. Profilométrie .....                               | 52 |
| II.6. Montage électrochimique .....                       | 52 |
| II.6.1. Matériau d'étude .....                            | 53 |
| II.6.1.1. Composition chimique de l'aluminium.....        | 53 |
| II.6.2. Milieux d'étude .....                             | 53 |
| II.6.3. Inhibiteurs d'étude .....                         | 54 |
| II.6.4. Conditions expérimentales.....                    | 56 |
| II.7.Conclusion .....                                     | 56 |
| Références bibliographiques .....                         | 58 |

### Chapitre III. Résultats et discussion

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1. Introduction .....                                                                       | 60 |
| III.2. Analyses phytochimiques.....                                                             | 60 |
| III.3. Analyses physicochimique de l'ADTP .....                                                 | 62 |
| III.3.1. Spectroscopie RMN.....                                                                 | 62 |
| <b>III.A. Etude de l'effet inhibiteur de l'EPNS sur la corrosion de l'Al-5086 dans HCl à 1M</b> |    |
| III.A. Introduction .....                                                                       | 65 |
| III.A.1. Méthodes d'analyses physicochimiques.....                                              | 65 |
| III.A.1.1. FTIR.....                                                                            | 65 |
| III.A.1.2. UV-Visible.....                                                                      | 65 |

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.A.2. Etude chimique .....                                                                                               | 66 |
| III.A.2. Méthode de la perte de masse .....                                                                                 | 66 |
| III.A.3. Etude électrochimique .....                                                                                        | 67 |
| III.A.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....                                                                  | 67 |
| III.A.3.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) .....                                                            | 67 |
| III.A.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique .....                                                                  | 70 |
| III.A.4. Effet de la température .....                                                                                      | 72 |
| III.A.4.1 Calculs des paramètres thermodynamiques .....                                                                     | 73 |
| III.A.5. Isothermes d'adsorption .....                                                                                      | 74 |
| III.A.6. Caractérisations des surfaces .....                                                                                | 75 |
| III.A.6.1. MEB-EDS .....                                                                                                    | 75 |
| III.A.6.3. Profilométrie .....                                                                                              | 76 |
| <br><b>III.B. Etude de l'effet inhibiteur de l'EPNS sur la corrosion de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M</b> |    |
| III.B. Introduction .....                                                                                                   | 78 |
| III.B.1. Méthodes d'analyses physicochimiques .....                                                                         | 78 |
| III.B.1.1. Caractérisation de l'EPNS par FTIR .....                                                                         | 78 |
| III.B.1.2. Caractérisation de l'EPNS par UV-Visible .....                                                                   | 78 |
| III.B.2. Méthode de perte de masse .....                                                                                    | 79 |
| III.B.2.1. Influence du temps d'immersion .....                                                                             | 79 |
| III.B.3. Etude électrochimique .....                                                                                        | 79 |
| III.B.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....                                                                  | 79 |
| III.B.3.2. Diagrammes d'impédance électrochimique .....                                                                     | 80 |
| III.B.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique .....                                                                  | 82 |
| III.B.4. Effet de la température .....                                                                                      | 84 |
| III.B.4.1 Calculs des paramètres thermodynamiques .....                                                                     | 85 |
| III.B.5. Isothermes d'adsorption .....                                                                                      | 86 |
| <br><b>III.C. Etude de l'effet inhibiteur de l'ADTP sur la corrosion de l'Al-5086 dans HCl à 1M</b>                         |    |
| III.C.1. Etude électrochimique .....                                                                                        | 88 |
| III.C.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....                                                                  | 88 |
| III.C.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique .....                                                                     | 88 |
| III.C.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique .....                                                                  | 90 |
| III.C.2. Effet de la température .....                                                                                      | 92 |
| III.C.2.1. Isothermes d'adsorption .....                                                                                    | 92 |

### **III.D. Etude de l'effet inhibiteur de l'ADTP sur la corrosion de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M**

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| III.D.1. Etude électrochimique .....                       | 94  |
| III.D.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) ..... | 94  |
| III.D.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique.....     | 94  |
| III.A.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique ..... | 96  |
| III.D.2. Effet de la température .....                     | 98  |
| III.D.2.1. Isothermes d'adsorption.....                    | 98  |
| Références bibliographiques.....                           | 99  |
| <b>Conclusion générale</b> .....                           | 102 |
| <b>Perspectives</b> .....                                  | 104 |

## Liste des figures

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.1.</b> Coût de la corrosion aux Etats-Unis par secteur économique. ....                                                                        | 5  |
| <b>Figure I.2.</b> Mécanismes réactionnels de la corrosion des métaux en milieu aqueux. ....                                                               | 6  |
| <b>Figure I.3.</b> Corrosion généralisée. ....                                                                                                             | 7  |
| <b>Figure I.4.</b> Corrosion galvanique. ....                                                                                                              | 8  |
| <b>Figure I.5.</b> Corrosion par piqûres. ....                                                                                                             | 8  |
| <b>Figure I.6.</b> Corrosion caverneuse. ....                                                                                                              | 9  |
| <b>Figure I.7.</b> Corrosion inter granulaire. ....                                                                                                        | 9  |
| <b>Figure I.8.</b> Corrosion sous contrainte. ....                                                                                                         | 10 |
| <b>Figure I.9.</b> La production de l'aluminium primaire en 1990 (a) et en 2025 (b), répartie selon la zone géographique des pays producteurs. ....        | 11 |
| <b>Figure I.10.</b> Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C ..... 12                                                                        | 12 |
| <b>Figure I.11.</b> Classement des inhibiteurs de corrosion. ....                                                                                          | 15 |
| <b>Figure I.12.</b> Interaction d'un inhibiteur organique avec la surface d'un métal en solution aqueuse. ....                                             | 17 |
| <b>Figure I.13.</b> Flavonoïdes isolés. ....                                                                                                               | 18 |
| <b>Figure I.14.</b> Alcaloïdes isolés. ....                                                                                                                | 19 |
| <b>Figure I.15.</b> Triazoles. ....                                                                                                                        | 20 |
| <b>Figure I.16.</b> Les bases pyrimidiques. ....                                                                                                           | 21 |
| <b>Figure I.17.</b> 1,2,4-triazolo[4,3-c]pyrimidine. ....                                                                                                  | 21 |
| <b>Figure I.18.</b> Isomères de la triazolopyrimidine. ....                                                                                                | 22 |
|                                                                                                                                                            |    |
| <b>Figure II.1.</b> Energies relatives de quelques types de transitions électroniques. ....                                                                | 38 |
| <b>Figure II.2.</b> Spectrophotomètre JENWAY 7315. ....                                                                                                    | 39 |
| <b>Figure II.3.</b> Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. ....                                                                                 | 39 |
| <b>Figure II.4.</b> Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode. ....                                                                    | 41 |
| <b>Figure II.5.</b> Droites de Tafel. ....                                                                                                                 | 43 |
| <b>Figure II.6.</b> Schéma du principe de l'impédance électrochimique. ....                                                                                | 44 |
| <b>Figure II.7.</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. ....                                           | 45 |
| <b>Figure II.8.</b> Représentation de l'impédance électrochimique (a) Nyquist, (b) Bode en fonction du module et (c) en fonction de l'angle de phase. .... | 46 |
| <b>Figure II.9.</b> Diagramme de Nyquist et son CEE. ....                                                                                                  | 47 |
| <b>Figure II.10.</b> Diagramme de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et son CEE. ....                                                           | 48 |
| <b>Figure II.11.</b> Diagramme de Nyquist lors d'une diffusion et son CEE. ....                                                                            | 48 |
| <b>Figure II.12.</b> Diagramme de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son CEE. ....                                                               | 49 |
| <b>Figure II.13.</b> MEB-EDX. ....                                                                                                                         | 51 |
| <b>Figure II.14.</b> Profilomètre. ....                                                                                                                    | 52 |
| <b>Figure II.15.</b> Montage électrochimique. ....                                                                                                         | 53 |
| <b>Figure II.16.</b> Préparation de l'EPNS. ....                                                                                                           | 54 |
| <b>Figure II.17.</b> Extraction par Soxhlet. ....                                                                                                          | 55 |
| <b>Figure II.18.</b> Structure chimique de l'ADTP. ....                                                                                                    | 55 |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.1.</b> Test des alcaloïdes.....                                                                                                                                                         | 61 |
| <b>Figure III.2.</b> Test des saponines.....                                                                                                                                                          | 61 |
| <b>Figure III.3.</b> Test des flavonoïdes.....                                                                                                                                                        | 61 |
| <b>Figure III.4.</b> Test des tanins.....                                                                                                                                                             | 61 |
| <b>Figure III.5.</b> Test des Cardenolides.....                                                                                                                                                       | 62 |
| <b>Figure III.6.</b> Test des huiles volatiles.....                                                                                                                                                   | 62 |
| <b>Figure III.7.</b> Test des Anthocyanes.....                                                                                                                                                        | 62 |
| <b>Figure III.8.</b> Test des quinones .....                                                                                                                                                          | 62 |
| <b>Figure III.9.</b> Test des phénols.....                                                                                                                                                            | 62 |
| <b>Figure III.10.</b> (a) RMN $^1\text{H}$ et (b) RMN $^{13}\text{C}$ de l'ADTP.....                                                                                                                  | 63 |
| <b>Figure III.11.</b> Spectre HSQC et HMBC de l'ADTP.....                                                                                                                                             | 64 |
| <b>Figure III.12.</b> Spectres FTIR de l'inhibiteur.....                                                                                                                                              | 65 |
| <b>Figure III.13.</b> Spectres UV-visible de l'EPNS.....                                                                                                                                              | 66 |
| <b>Figure III.14.</b> Efficacités inhibitrices de l'EPNS contre la corrosion de l'Al-5086 dans HCl à 1M en fonction du temps.....                                                                     | 66 |
| <b>Figure III.15.</b> OCP de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS, après 75min d'immersion.....                                                                                | 67 |
| <b>Figure III.16.</b> Les courbes de Nyquist de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence d'EPNS aux différentes températures.....                                                            | 68 |
| <b>Figure III.17.</b> a) CEE et b) fitting de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence d'EPNS à $4.10^{-2}$ v/v.....                                                                                       | 69 |
| <b>Figure III.18.</b> Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'EPNS aux différentes concentrations en fonction (a) de l'angle de phase et (b) du module.....                    | 69 |
| <b>Figure III.19.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes températures.....                                      | 71 |
| <b>Figure III.20.</b> Droites d'Arrhenius de $\log i_{\text{corr}}$ de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS.....                                                               | 73 |
| <b>Figure III.21.</b> Droites d'Arrhenius de $\ln (i_{\text{corr}}/T)$ de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.....                             | 73 |
| <b>Figure III.22.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'EPNS.....                                                                                        | 75 |
| <b>Figure III.23.</b> MEB-EDS (a) Al-5086 poli, (b) dans HCl à 1M et (c) avec EPNS à $4.10^{-2}$ v/v.....                                                                                             | 76 |
| <b>Figure III.24.</b> Proféométrie: (a) aluminium 5086 poli, (b) dans HCl à 1M, et (c) avec EPNS.....                                                                                                 | 77 |
| <b>Figure III.25.</b> Spectres FTIR de l'EPNS.....                                                                                                                                                    | 78 |
| <b>Figure III.26.</b> Spectre UV-Visible de l'EPNS.....                                                                                                                                               | 78 |
| <b>Figure III.27.</b> Efficacités inhibitrices de l'EPNS dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 1M en fonction du temps. ...                                                                                  | 79 |
| <b>Figure III.28.</b> OCP de l'Al-5086 en fonction du temps dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 1M en absence et en présence de $4.10^{-2}$ v/v EPNS, après 75min d'immersion.....                         | 79 |
| <b>Figure III.29.</b> Nyquists de l'Al-5086 dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes températures.....                                                   | 80 |
| <b>Figure III.30.</b> a) CEE de l'Al-5086 dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 1M en présence d'EPNS à $4.10^{-2}$ v/v, et b) fitting.....                                                                  | 81 |
| <b>Figure III.31.</b> Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 1M sans et avec l'EPNS aux différentes concentrations en fonction de l'angle de phase(a) et du module (b). ..... | 81 |

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.32.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes températures. ....                             | 83 |
| <b>Figure III.33.</b> Droites d'Arrhenius de log $i_{\text{corr}}$ en fonction de 1/T de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'EPNS. ....                                    | 85 |
| <b>Figure III.34.</b> Droites d'Arrhenius de ln ( $i_{\text{corr}}/T$ ) en fonction de 1/T de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations..... | 85 |
| <b>Figure III.35.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en présence d'EPNS, après 75min d'immersion. ....                                                         | 87 |
| <b>Figure III.36.</b> OCP de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP. ....                                                                                                                           | 88 |
| <b>Figure III.37.</b> Diagrammes de Nyquists de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP. ....                                                                                                        | 89 |
| <b>Figure III.38.</b> a) CEE et b) fitting de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP. ....                                                                                                                        | 89 |
| <b>Figure III.39.</b> Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans HCl à 1M sans et avec l'ADTP à différentes concentrations en fonction (a) de l'angle de phase et (b) du module. ....                                          | 90 |
| <b>Figure III.40.</b> Courbes de Tafel de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations. ....                                                                               | 91 |
| <b>Figure III.41.</b> Isotherme de Langmuir de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP. ....                                                                                                                       | 92 |
| <b>Figure III.42.</b> Isotherme de Frumkin de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP. ....                                                                                                                        | 93 |
| <b>Figure III.43.</b> OCP de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'ADTP... ..                                                                                                | 94 |
| <b>Figure III.44.</b> Courbes de Nyquist de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'ADTP.....                                                                                  | 95 |
| <b>Figure III.45.</b> a) CEE de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en présence de l'ADTP et b) fitting. ....                                                                                             | 95 |
| <b>Figure III.46.</b> Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M sans et avec l'ADTP en fonction de l'angle de phase(a) et du module (b). ....                                          | 96 |
| <b>Figure III.47.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M sans et avec l'ADTP. ....                                                                          | 97 |
| <b>Figure III.48.</b> Isotherme de Langmuir de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en présence de l'ADTP. ....                                                                                            | 98 |

## Lise des tableaux

|                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau I.1.</b> Propriétés mécaniques de l'aluminium à température ambiante.....                                                                                                                                                                       | 13 |
| <b>Tableau I.2.</b> Principaux éléments d'alliage selon la série métallurgique et leur domaine de..                                                                                                                                                        | 13 |
| <b>Tableau I.3.</b> Revue bibliographique sur l'utilisation des <b>inhibiteurs verts (Plantes et leurs déchets)</b> contre la corrosion de l'aluminium, dans différents milieux. ....                                                                      | 23 |
| <b>Tableau I.4.</b> Revue bibliographique sur l'utilisation <b>des triazoles/pyrimidines et leurs dérivées</b> comme inhibiteur de corrosion de l'aluminium, dans différents milieux. ....                                                                 | 25 |
| <br><b>Tableau II.1.</b> Composition chimique de l'aluminium 5086. ....                                                                                                                                                                                    | 53 |
| <br><b>Tableau III.1.</b> Résultats de l'analyse phytochimique. ....                                                                                                                                                                                       | 61 |
| <b>Tableau III.2.</b> Vitesses de corrosion de l'Al-5086 dans HCl à 1M, en absence et en présence .....                                                                                                                                                    | 67 |
| <b>Tableau III.3.</b> Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'EPNS aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées. ....                                                        | 70 |
| <b>Tableau III.4.</b> Paramètre électrochimiques déduits des courbes PPD de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées. ....                                         | 72 |
| <b>Tableau III.5.</b> Paramètres thermodynamiques de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations. ....                                                                                                      | 74 |
| <b>Tableau III.6.</b> Paramètres des isothermes d'adsorption.....                                                                                                                                                                                          | 74 |
| <b>Tableau III.7.</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption EPNS/Al-5086 dans HCl à 1M. ....                                                                                                                                                         | 74 |
| <b>Tableau III.8.</b> L'analyse EDS de la composition de l'Al-5086 avant et après immersion dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS. ....                                                                                                        | 76 |
| <b>Tableau III.9.</b> Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en présence de l'EPNS aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées. ....                             | 82 |
| <b>Tableau III.10.</b> Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées..... | 84 |
| <b>Tableau III.11.</b> Paramètres thermodynamiques de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations. ....                                                                          | 86 |
| <b>Tableau III.12.</b> Paramètres des isothermes d'adsorption.....                                                                                                                                                                                         | 86 |
| <b>Tableau III.13.</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption EPNS/Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M. ....                                                                                                                             | 87 |
| <b>Tableau III.14.</b> Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées. ....                                                       | 90 |
| <b>Tableau III.15.</b> Paramètres électrochimiques déduits des courbes PPD de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées. ....                                       | 91 |
| <b>Tableau III.16.</b> Coefficient de régression des isothermes d'adsorption. ....                                                                                                                                                                         | 92 |

|                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau III.17.</b> Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées. .... | 96 |
| <b>Tableau III.18.</b> Paramètres électrochimiques de l'Al-5086 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées. ....                      | 97 |
| <b>Tableau III.19.</b> Coefficients de régression des isothermes d'adsorption.....                                                                                                                                              | 98 |

## Liste des abréviations

**NS** : Nigella Sativa

**PNS** : Pâte de Nigella Sativa

**EPNS** : Extrait de la Pâte de Nigella Sativa

**ADTP**: 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine

**Al-5086** : Alliage de l'aluminium 5086

**PM** : Perte de Masse

**OCP** : Potentiel à Circuit Ouvert

**SIE** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

**CEE** : Circuit Electrique Equivalent

**CPE** : Elément de Phase Constante

**PPD** : Polarisation Potentiodynamique

**UV** : Ultraviolet

**FTIR** : Infrarouge à Transformée de Fourier

**RMN <sup>1</sup>H** : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

**RMN <sup>13</sup>C** : Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13

**HSQC** : Corrélation Quantique Simple Hétéro-nucléaire

**HMBC** : Corrélation Hétéro-nucléaire à liaisons Multiples

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**EDX** : Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Energie

# Introduction générale

### **Introduction générale**

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu acide par des inhibiteurs organiques représente un axe de recherche fondamental dans plusieurs domaines scientifiques actuels.

L'aluminium et ses alliages sont largement employés dans l'industrie (aéronautique, navale, automobile...etc.) en raison de leurs propriétés remarquables, telles que la faible densité et la malléabilité. Toutefois, l'incorporation d'éléments d'alliage destinés à renforcer les caractéristiques mécaniques de l'aluminium peut favoriser la formation de phases intermétalliques, augmentant ainsi la susceptibilité de ce matériau à la corrosion.

Les alliages d'aluminium de la série 5XXX occupent une place stratégique dans la conception des structures aéronautiques en raison de leur excellente résistance à la corrosion et de leur bonne formabilité. Toutefois, malgré une résistance mécanique modérée, ces alliages sont largement employés dans les systèmes hydrauliques, de lubrification et de carburant. Néanmoins, ils demeurent particulièrement susceptibles à la corrosion localisée lorsqu'ils sont exposés à des environnements aqueux agressifs, ce qui représente une problématique pour leur durabilité et leur intégrité structurelle.

Les acides minéraux, notamment l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sont largement employés dans de nombreux procédés industriels. Leur utilisation principale concerne le décapage chimique et le nettoyage acide, la stimulation des puits pétroliers, ainsi que l'élimination ciblée de dépôts localisés, tels que le tartre à répartition irrégulière, la corrosion métallique et les biofilms bactériens. Par ailleurs, ces acides interviennent également dans de nombreux procédés de synthèse industrielle [1,2]. Toutefois, en raison de leur forte agressivité envers les matériaux métalliques, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques constitue l'une des méthodes les plus efficaces et les plus économiquement viables pour limiter leur action corrosive. L'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique se déroule principalement selon deux mécanismes complémentaires. Le premier implique la formation de liaisons covalentes entre le métal et les molécules organiques, correspondant à une adsorption chimique, tandis que la seconde repose sur des interactions électrostatiques, caractéristique de l'adsorption physique [3]. Ces deux modes d'adsorption déterminent l'efficacité et la stabilité des inhibiteurs à l'interface métal molécule. Ce processus d'adsorption favorise la formation d'un film protecteur uniforme sur la surface métallique, lequel agit comme une barrière efficace contre l'attaque du milieu

## Introduction générale

---

corrosif, entraînant ainsi une diminution significative du taux de corrosion [4]. L'efficacité de cette adsorption est généralement conditionnée par plusieurs facteurs, notamment la nature et l'état de la surface métallique, la composition du milieu corrosif, les propriétés physico-chimiques de l'inhibiteur, ainsi que diverses conditions expérimentales [5,6].

Plusieurs études récentes, sur les inhibiteurs organiques de la corrosion, ont montré que l'utilisation de composés synthétisés, tels que les dérivés de la pyrimidine, peuvent conduire à une excellente efficacité inhibitrice. Cette performance est généralement attribuée à la richesse en groupements fonctionnels de ces molécules, qui favorisent la formation de complexes chélates insolubles avec les atomes métalliques.

Ces dernières années, le recyclage et la valorisation des déchets des plantes ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la recherche, en particulier pour leurs applications potentielles comme inhibiteurs de corrosion. Pour des raisons économiques et environnementales, de nombreux déchets issus de plantes ont été étudiés en vue de protéger différents métaux contre la corrosion. Dans cette perspective, l'évaluation de l'efficacité de déchets végétaux dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu acide représente un axe de recherche pertinent et d'actualité.

Dans le cadre de cette étude, deux objectifs principaux ont été définis.

Le premier porte sur l'utilisation de l'Extrait de la Pâte de *Nigella Sativa* (*EPNS*) et un dérivé de la pyrimidine comme inhibiteurs de corrosion de l'aluminium 5086 dans deux milieux acides.

Le second objectif consistait à évaluer l'efficacité inhibitrice de ces composés organiques sur la corrosion de l'aluminium 5086 dans deux milieux acides distincts : HCl à 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1 M. L'étude a été réalisée à l'aide des méthodes de perte de masse (PM), de polarisation potentiodynamique (PPD) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Par ailleurs, les caractérisations de surface de l'aluminium ont été effectuées à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS (MEB-EDS) ainsi que par profilométrie.

Ce mémoire de thèse est structuré en trois chapitres avec une introduction et une conclusion générale :

**Chapitre I :** Consacré à une revue bibliographique générale sur la corrosion, avec un accent particulier sur la corrosion de l'aluminium dans divers environnements. Il aborde également les méthodes de protection contre la corrosion, en mettant l'accent sur l'utilisation des inhibiteurs verts. Enfin, une analyse approfondie est dédiée aux inhibiteurs verts à partir de

## ***Introduction générale***

---

déchets de plantes et aux inhibiteurs synthétisés (triazolopyrimidine) utilisés pour la protection de l'aluminium dans différents milieux agressifs.

**Chapitre II :** Présentation des conditions expérimentales, des techniques mises en œuvre, ainsi que des méthodes utilisées pour la caractérisation des surfaces.

**Chapitre III :** Présentation et discussions des résultats expérimentaux, qui consiste à la mise en évidence de l'efficacité de deux inhibiteurs verts (Extrait de la Pâte de *Nigella Sativa* (*EPNS*) et 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine (*ADTP*)), contre la corrosion de l'aluminium 5086 dans deux milieux acides (HCl à 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M).

A la lumière des résultats obtenus, une conclusion générale résume ce travail de thèse.

### **Références bibliographiques**

- [1] Obot, I. B., & Obi-Egbedi, N. O. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52(1), 198-204.
- [2] Ahamad, I., Prasad, R., & Quraishi, M. A. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study. *Corrosion Science*, 52(9), 3033-3041.
- [3] Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M., & Echevarria, A. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281-291.
- [4] Avci, G. (2008). Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 112(1), 234-238.
- [5] Meresht, E. S., Farahani, T. S., & Neshati, J. (2012). 2-Butyne-1, 4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution. *Corrosion Science*, 54, 36-44.
- [6] Gopiraman, M., Selvakumaran, N., Kesavan, D., & Karvembu, R. (2012). Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamothioyl) benzamide on mild steel in acidic medium. *Progress in Organic Coatings*, 73(1), 104-111.

# **Chapitre I**

## **Revue bibliographique**

### **I. Introduction**

Ces dernières années, la corrosion est devenue un défi majeur pour l'industrie, touchant de nombreux secteurs et entraînant des pertes économiques annuelles de plusieurs milliards de dollars [1]. Sa prévention constitue un enjeu essentiel pour la durabilité des matériaux et l'efficacité des installations industrielles. Les experts en protection contre la corrosion échangent et collaborent, depuis de nombreuses années, au travers de sociétés savantes telles que le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR) en France, National Association of Corrosion Engineers (NACE) devenue Association for Materials Protection and Performance (AMPP) en 2020 aux Etats-Unis, ou encore au niveau européen la Fédération Européenne de Corrosion (EFC) qui regroupe plus de 30 membres dont près de 20 sociétés savantes européennes, et au niveau international, l'International Corrosion Council (ICC) [2-4].

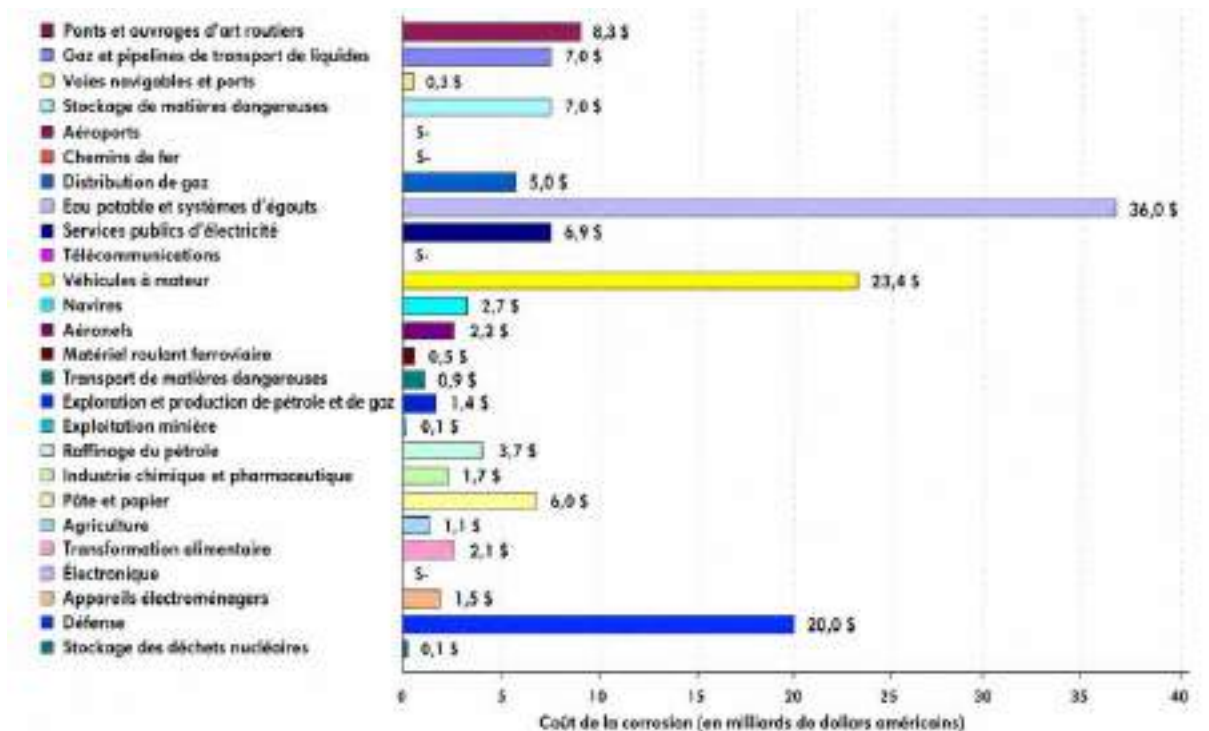
### **I.1. Principes fondamentaux de la corrosion**

#### **I.1.1. Définition**

La corrosion est un phénomène naturel, issu d'une réaction chimique ou électrochimique. Elle se produit par l'interaction physico-chimique du métal et son environnement, entraînant ainsi la dégradation du matériau et de ses propriétés.

#### **I.1.2. Importance économique de la corrosion**

Des études ont été menées, sur le coût direct de la corrosion, conduisent à des chiffres alarmants : c'est au moins 3,5% du Produit Intérieur Brut (PIB) de pays industrialisés et beaucoup plus encore pour les autres en voie de développement. En France, il a été estimé à 80 milliards d'Euros en 2017 [2] et en Suisse, il représente plusieurs milliards d'ECs /an pour un pays aussi petit [5]. Les coûts directs associés à la corrosion sont d'environ 279 milliards de dollars par an, soit 3,2 % du PIB des USA. Le coût de la corrosion par secteur économique est illustré dans l'étude (*Figure I.1*) [6].



**Figure 1.1.** Coût de la corrosion aux Etats-Unis par secteur économique [6].

Plus de 150 milliards de dollars sont consacrés chaque année par l'industrie pétrolière mondiale à la lutte contre la corrosion. Selon le département d'État aux transports des États-Unis, les pétroliers américains auraient dépensé plus de 5 milliards de dollars pour protéger leurs installations contre la corrosion en 2001 [7].

Ces chiffres dépendent :

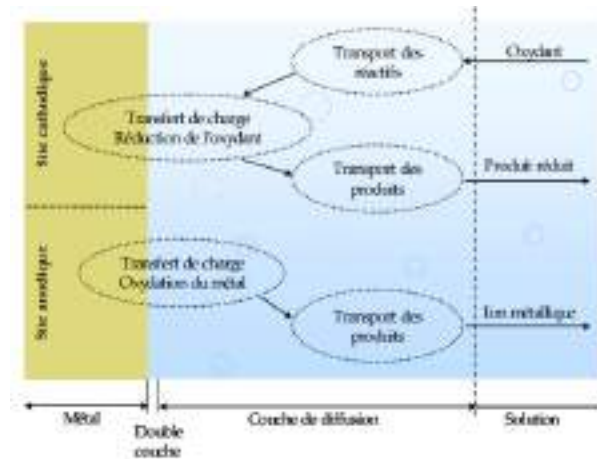
- Pertes directes;
- Pertes indirectes;
- Stratégies de protection;
- Stratégies de prévention.

L'importance économique de ces pertes pousse les chercheurs à concevoir des méthodes innovantes pour la protection des métaux contre la corrosion.

### I.1.3. Principaux types de corrosion

#### I.1.3.1. Corrosion chimique

Est une réaction chimique se produisant entre deux phases distinctes, l'une solide et l'autre liquide ou gazeuse, sans qu'il y ait circulation de courant électrique (**Figure 1.2**).



**Figure I.2.** Mécanismes réactionnels de la corrosion des métaux en milieu aqueux.

### I.1.3.2. Corrosion électrochimique ou corrosion humide

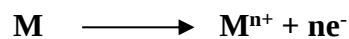
Elle se manifeste lorsqu'il existe des hétérogénéités au sein du métal ou du milieu corrosif, conduisant à la formation d'une cellule électrochimique [8]. Elle résulte d'une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et son environnement.

Le processus d'oxydation métallique implique simultanément la réduction de l'agent oxydant [9].



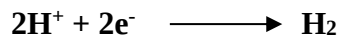
La réaction d'oxydoréduction implique deux processus simultanés [10] :

- ✓ Réaction anodique : elle correspond à la dissolution du métal, qui s'oxyde pour former une espèce métallique ionique dissoute  $M^{n+}$  :

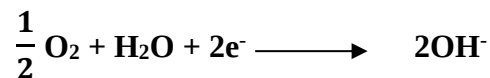


- ✓ Réaction cathodique : elle se traduit par la formation d'ions hydroxyles ou par le dégagement d'hydrogène. Les demi-réactions suivantes sont envisagées :

- En milieu désaéré (réduction de l'hydrogène) :



- En milieu aéré (réduction de l'oxygène) :



### I.1.3.3. Corrosion biologique

Un matériau métallique subit une attaque bactérienne, tels que les pipelines pétroliers et les canalisations enterrées.

### I.1.4. Principales morphologies de la corrosion

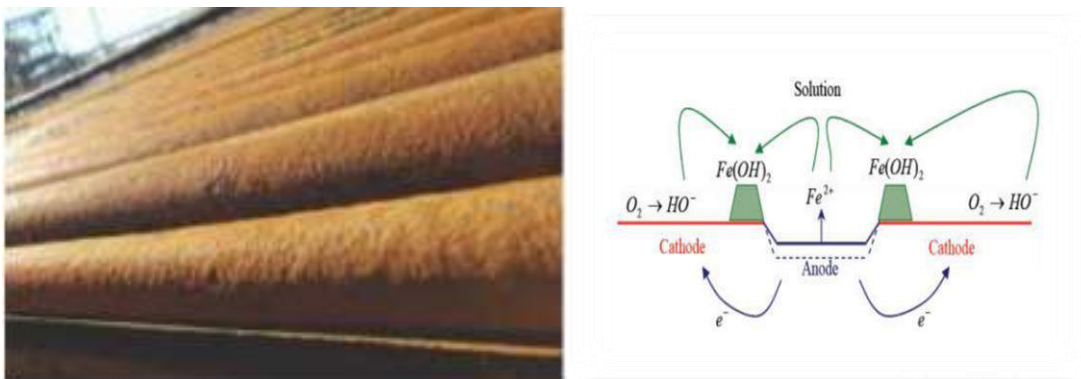
À l'heure actuelle, il existe six formes de corrosion dans les applications industrielles [11], elles peuvent être divisées, en deux grandes classes :

## Chapitre I. Revue bibliographique

- ✓ Corrosion généralisée ;
- ✓ Corrosion localisée.

### I.1.4.1. Corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion généralisée constitue la forme la plus courante de corrosion. Elle se manifeste sur l'ensemble de la surface du métal exposé à l'environnement. Dans ce type de corrosion, un seul métal intervient, toute la surface jouant simultanément le rôle d'anode et de cathode. Les électrons produits par l'oxydation à l'anode sont transférés à la cathode à travers le métal lui-même (**Figure I.3**). Les positions respectives de l'anode et de la cathode peuvent se modifier au cours du temps, rendant ainsi l'ensemble de la surface métallique susceptible à la corrosion [12].



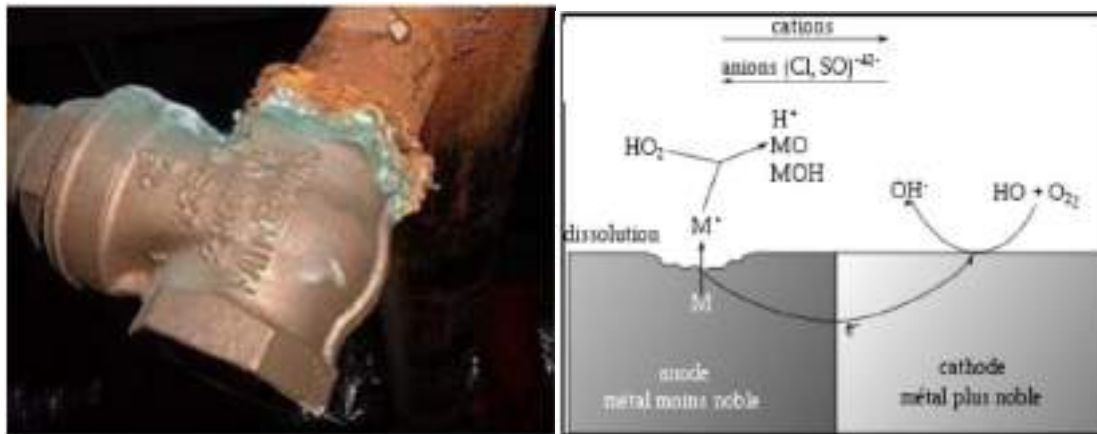
**Figure I.3.** Corrosion généralisée [12].

### I.1.4.2. Corrosion localisée

Cette corrosion se développe localement sur des zones anodiques spécifiques d'une partie de la surface métallique, tandis que le reste de la surface reste passif. Elle se manifeste sous les formes suivantes:

#### I.1.4.2.1 Corrosion galvanique

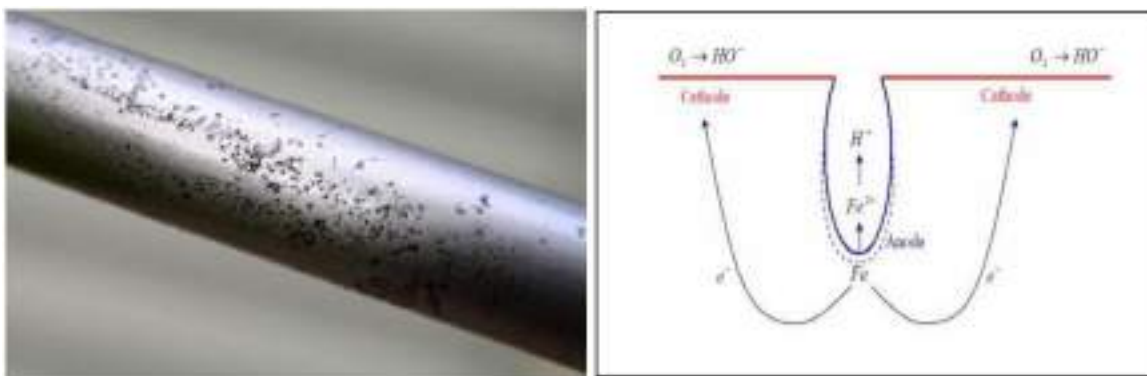
La corrosion galvanique résulte du contact entre deux matériaux électrochimiques de potentiels différents dans un environnement corrosif, ce qui entraîne la corrosion du matériau le moins résistant (**Figure I.4**).



**Figure I.4.** Corrosion galvanique [13].

### I.1.4.2.2. Corrosion par piqûres

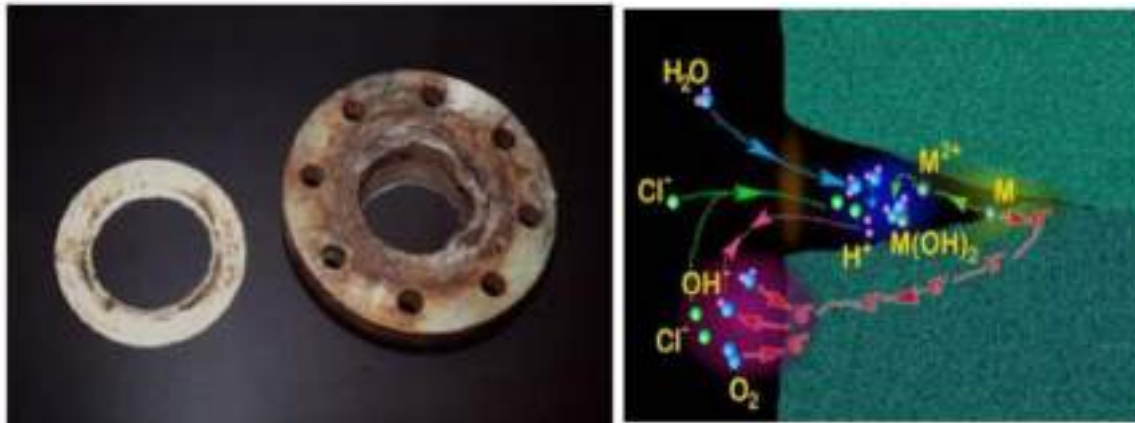
Elle se distingue par une attaque fortement localisée en certains points de la surface, conduisant à la formation de cavités ou piqûres. Elle affecte typiquement les matériaux autopassivants, tels que les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium (**Figure I.5**).



**Figure I.5.** Corrosion par piqûres [14].

### I.1.4.2.3. Corrosion caverneuse

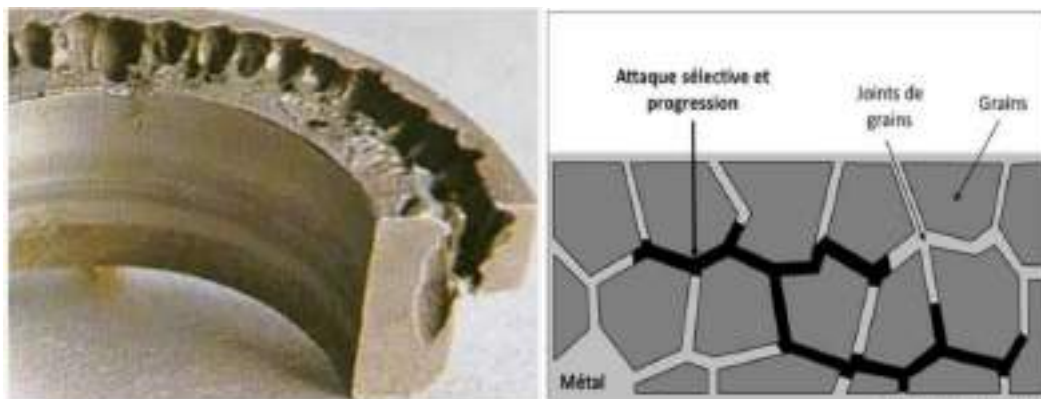
Cette forme de corrosion est généralement liée à la présence de petites quantités de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts ou des joints, ainsi que dans des cavités ou crevasses. La corrosion caverneuse affecte principalement les métaux et leurs alliages (**Figure I.6**) [15].



**Figure I.6.** Corrosion caverneuse <sup>[16]</sup>.

### I.1.4.2.4. Corrosion inter granulaire

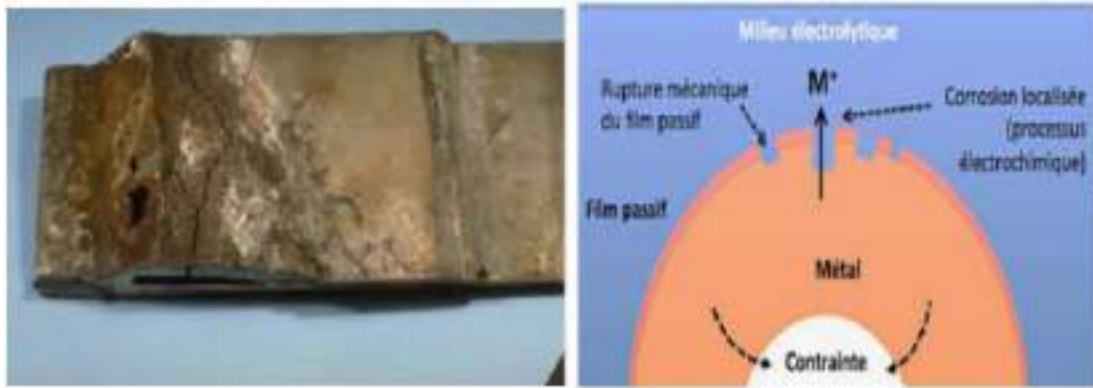
Elle se localise le long des joints de grains d'un métal ou d'un alliage (**Figure I.7**), entraînant des attaques fortement localisées. Cette forme de corrosion est particulièrement dangereuse, car elle se développe en profondeur et peut provoquer une diminution brutale des propriétés mécaniques du métal, telles que la résistance, la ductilité, et d'autres caractéristiques essentielles [17].



**Figure I.7.** Corrosion inter granulaire <sup>[17]</sup>.

### I.1.4.2.5. Corrosion sous contrainte

Elle résulte d'une contrainte continue ou variable exercée sur un matériau dans un environnement corrosif, ce qui entraîne des fissures (**Figure I.8**).



**Figure I.8.** Corrosion sous contrainte <sup>[18]</sup>.

### I.1.5. Facteurs de la corrosion

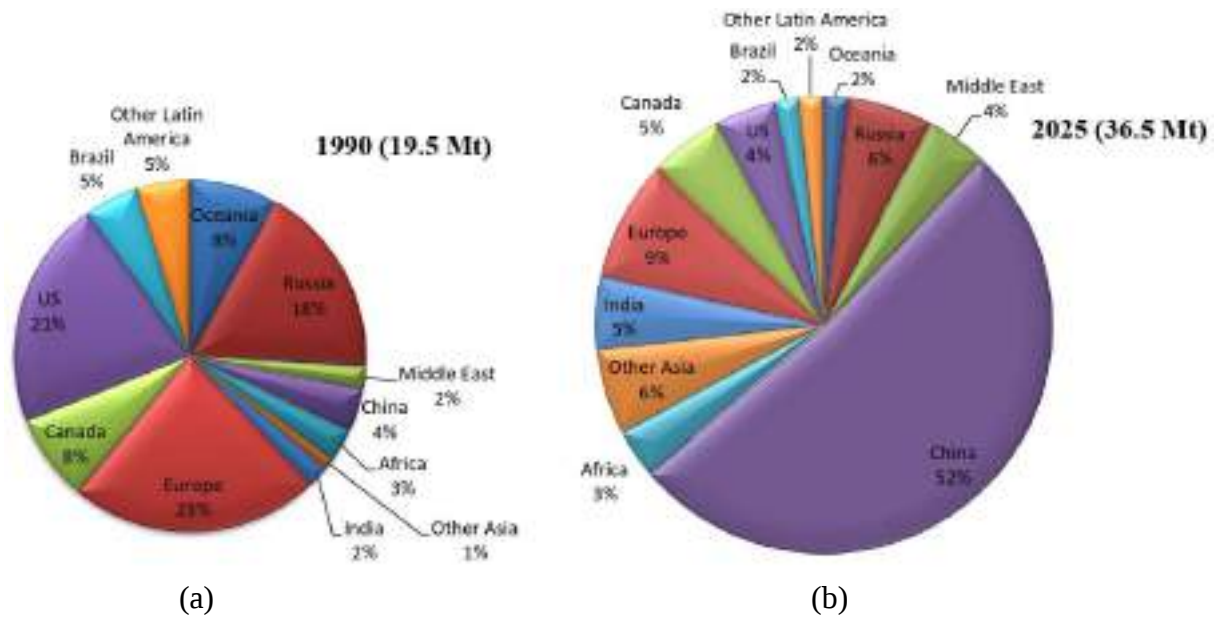
La résistance d'un matériau à la corrosion est influencée par plusieurs catégories de facteurs:

- ✓ Liés au milieu (concentration et teneur en oxygène, température, pression, présence de micro-organismes, pH, écoulement du fluide, ...etc.);
- ✓ Liés au matériau (structure métallurgique, composition chimique, homogénéité, noblesse du métal, tendance à la passivation, traitement thermique et mécanique, ...etc.);
- ✓ Liés aux conditions d'utilisation (état de surface, géométrie des pièces, emploi d'inhibiteurs, contraintes mécaniques, chocs ou frottement, ...etc.);
- ✓ Dépendants du temps (vieillissement, tensions mécaniques, variation de température, ...etc.).

### I.1.6. Corrosion de l'aluminium

#### I.1.6.1. Généralités

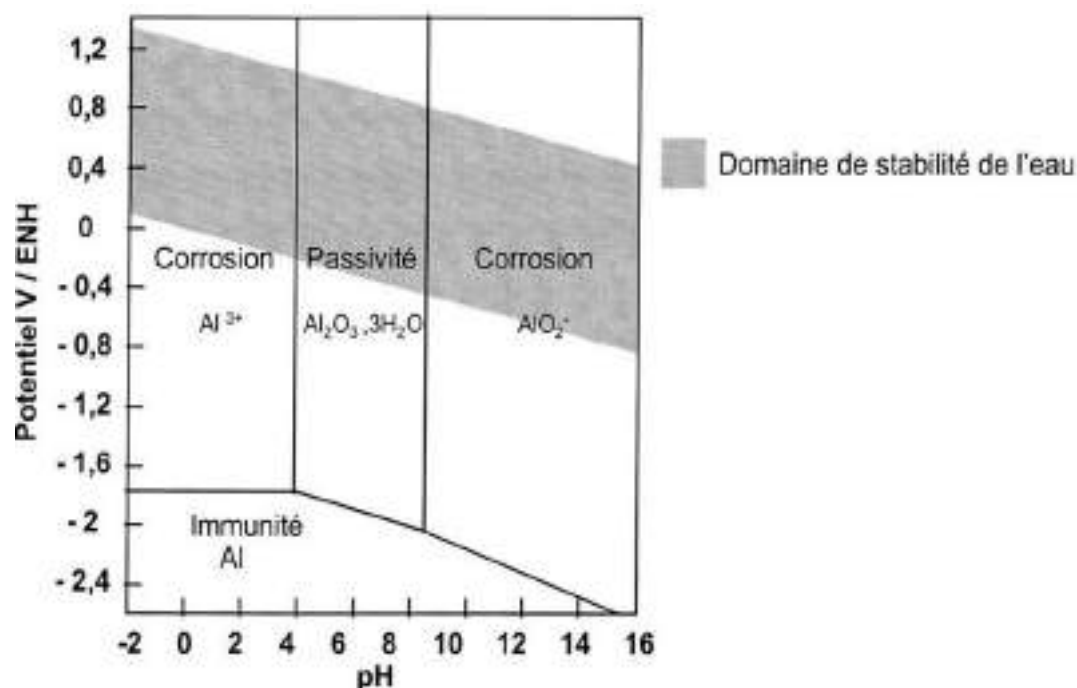
L'aluminium représente l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre, sa découverte remonte à 1825. Rio Tinto Alcan se positionne comme l'un des principaux producteurs mondiaux d'aluminium primaire, avec une production annuelle avoisinant les 4,3 millions de tonnes, ce qui représente plus de 12% de la production mondiale totale. Les propriétés physico-chimiques de l'aluminium, notamment sa légèreté, sa résistance à la corrosion, sa bonne conductivité thermique et électrique ainsi que sa malléabilité, en font un matériau privilégié pour de nombreuses applications industrielles. En raison de ces caractéristiques, la demande mondiale en aluminium a connu une croissance continue jusqu'à ce jour (*Figure I.9*).



**Figure 1.9.** La production de l'aluminium primaire en 1990 (a) et en 2025 (b), répartie selon la zone géographique des pays producteurs <sup>[19]</sup>.

À l'échelle industrielle, la production mondiale annuelle de l'aluminium s'élève à environ 25 millions de tonnes, positionnant ce matériau au premier rang des métaux non ferreux en termes de volume. Sa faible masse volumique ( $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ ) constitue l'un de ses atouts majeurs, lui conférant un intérêt tout particulier dans les secteurs à forte exigence de légèreté, telles que les industries automobiles et aéronautiques. En outre, ce métal se distingue par une conductivité électrique et thermique relativement élevées, représentant environ 60 % de celle du cuivre [20-22]. Il convient de souligner la remarquable aptitude de l'aluminium au recyclage, avec un taux de récupération atteignant actuellement près de 85 %, afin de préserver l'environnement.

L'aluminium présente une excellente résistance à la corrosion dans une gamme de pH comprise entre 4 et 9, correspondant aux conditions atmosphériques standards (*Figure 1.10*) [22].



**Figure I.10.** Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C. [23]

En milieu aqueux, le comportement électrochimique de l'aluminium est fortement dépendant du pH. En conditions acides, l'aluminium subit une oxydation conduisant à la formation de l'espèce ionique  $\text{Al}^{3+}$ . Lorsque le pH devient alcalin, au-delà de 9, l'aluminium s'oxyde également, en présence d'eau, pour générer des ions aluminates tels que  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ou  $\text{AlO}_2^-$ , accompagnés d'une libération d'hydrogène gazeux, traduisant un domaine actif de corrosion. Dans la plage intermédiaire de pH comprise entre 4 et 9, l'aluminium développe spontanément un film d'oxyde hydraté, généralement formulé  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , jouant un rôle passivant. Bien que ce film soit initialement peu stable, un processus de vieillissement progressif peut favoriser sa transformation en espèces plus cristallisées et stables. Ce processus conduit successivement à la formation de boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), puis de bayérite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , de structure cristalline hexagonale, et enfin d'hydrargillite, également sous forme trihydratée, présentant une structure cristalline monoclinique [24]. Les films de passivation ainsi formés présentent une stabilité croissante au fil des transformations structurales, ce qui les rend de moins en moins solubles dans des environnements acides ou basiques. Cette évolution confère à l'aluminium une excellente résistance à la corrosion dans un large éventail de conditions physico-chimiques. Toutefois, malgré ces propriétés chimiques avantageuses, l'aluminium pur présente des caractéristiques mécaniques relativement faibles (**Tableau I.1.**). Cette limitation structurelle restreint

## Chapitre I. Revue bibliographique

considérablement son emploi direct dans les applications industrielles exigeant une résistance mécanique élevée [25].

**Tableau I.1.** Propriétés mécaniques de l'aluminium à température ambiante.

| Pureté (%) | Limite d'élasticité ( $Re_{0,2\%}$ ) (MPa) | Limite à la rupture ( $R_m$ ) (MPa) | Dureté Brinell |
|------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| 99,99      | 10                                         | 45                                  | 12-16          |
| 99,8       | 20                                         | 60                                  | 19             |
| 99,6       | 30                                         | 70                                  | 18-25          |

L'adjonction d'éléments métalliques à l'aluminium, dans le but de former des alliages, permet d'améliorer de manière significative ses propriétés mécaniques. Ces améliorations rendent possible l'utilisation de ces alliages comme matériaux de structure dans de nombreuses applications industrielles [26-27].

Cependant, les modifications apportées à la composition chimique des alliages s'accompagnent fréquemment d'une dégradation de leur résistance à la corrosion. Il devient dès lors nécessaire de rechercher un compromis optimal entre les performances mécaniques et la durabilité en milieu corrosif.

### I.1.6.2. Les alliages d'aluminium

La désignation des alliages d'aluminium est normalisée par l'American National Standards Institute (ANSI) [28-30]. Dans ce système, les alliages sont identifiés par un code numérique à quatre chiffres. Le premier chiffre indique la série de l'alliage, correspondant à l'élément principal d'addition (**Tableau I.2**). Dans le cadre de ce travail, l'alliage étudié est l'aluminium 5086.

**Tableau I.2.** Principaux éléments d'alliage selon la série métallurgique et leur domaine de composition massique

| Série d'alliages                    | 1XXX    | 2XXX   | 3XXX      | 4XXX     | 5XXX      | 6XXX                       | 7XXX               | 8XXX                   |
|-------------------------------------|---------|--------|-----------|----------|-----------|----------------------------|--------------------|------------------------|
| Éléments d'alliages principaux      | /       | Cuivre | Manganèse | Silicium | Magnésium | Magnésium + Silicium       | Zinc + Magnésium   | Silicium + Fer         |
| Domaine de composition (% massique) | Al > 99 | 2-6    | 0.5-1.5   | 0.8-1.7  | 0.5-5     | Mg: 0.2-1.5<br>Si: 0.2-1.5 | Zn: 5-7<br>Mg: 1-2 | Si: 0.3-1<br>Fe: 0.6-2 |

### I.1.7. Protection contre la corrosion

Il existe plusieurs techniques de protection pour lutter contre la corrosion. Elles se répartissent selon la classification suivante:

- ✓ Prévention par conception géométrique appropriée des pièces;
- ✓ Prévention par sélection appropriée des matériaux ;

- ✓ Protection par revêtements ;
- ✓ Protections électrochimiques ;
- ✓ Protections par modification du milieu corrosif (Ajout d'inhibiteurs, ...etc.).

### **I.2. Inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs de corrosion constituent l'une des principales méthodes de protection des métaux contre la corrosion. L'originalité réside dans le fait que le traitement anticorrosion est effectué par un milieu corrosif plutôt que sur le métal lui-même. Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu ». D'après National Association of Corrosion Engineers (NACE): «An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents the reaction of the metal with the environment » [31].

Selon la norme ISO 8044 : « un inhibiteur est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [32]. L'action spécifique d'un inhibiteur de corrosion peut être complexe, car elle dépend du couple milieu corrosif–surface métallique, ainsi que de paramètres tels que la température et la concentration de l'inhibiteur.

Le matériau peut recevoir une protection permanente ou temporaire par un inhibiteur de corrosion.

#### **I.2.1. Principales propriétés des inhibiteurs**

Au-delà de son mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit satisfaire plusieurs critères fondamentaux :

- ✓ Ralentir la vitesse à laquelle un métal se corrode sans altérer ses propriétés physicochimiques ;
- ✓ Présenter une stabilité chimique vis-à-vis des autres composants du milieu, en particulier des agents oxydants ;
- ✓ Présenter une stabilité thermique dans la plage de températures d'utilisation ;
- ✓ Présenter une efficacité notable à faible concentration ;
- ✓ Présenter une solubilité adéquate dans les conditions du milieu corrosif ;
- ✓ Respecter les normes en vigueur relatives à la non-toxicité et à la protection de l'environnement ;

## Chapitre I. Revue bibliographique

- ✓ Peu coûteux.

Toutefois, pour des raisons pratiques, la sélection des inhibiteurs de corrosion doit s'appuyer sur une compréhension précise de leur mécanisme d'action.

### I.2.2. Applications industrielles

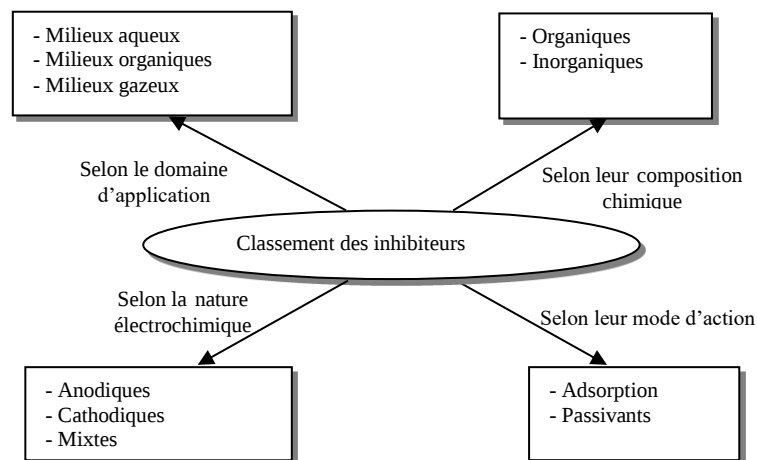
Les inhibiteurs de corrosion présentent de nombreuses applications industrielles, parmi lesquelles

- Traitement des eaux (eaux de procédés industriels, eaux des circuits de refroidissement, ...etc.);
- Industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, ...etc.);
- Protection temporaire des métaux, pendant le décapage acide, le nettoyage des installations, ...etc.;
- Industrie des peintures sur les métaux.

### I.2.3. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement classés selon leur domaine d'application, leur composition chimique, leur mécanisme d'action ou la nature électrochimique du processus concerné [33]. Cependant, cette classification n'est pas complètement appropriée car un même inhibiteur peut avoir à la fois des caractéristiques spécifiques à chaque groupe de classement. Par conséquent, on distingue (*Figure I.11*) selon:

- Domaine d'application ;
- Leur composition chimique ;
- Nature électrochimique ;
- Leur mode d'action.



**Figure I.11. Classement des inhibiteurs de corrosion.**

### I.2.4. Principaux types d'adsorption

L'adsorption désigne le processus par lequel des molécules ou atomes issus d'un gaz ou d'un liquide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant). La liaison inhibiteur/surface métallique est principalement affectée par deux types d'interaction:

- ✓ Physisorption : Ce type d'adsorption repose sur des interactions électrostatiques et est réversible. Il se caractérise par une faible énergie d'interaction, inférieure à  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et est favorisé par des températures relativement basses.
- ✓ Chimisorption : Elle implique la formation de liaisons covalentes entre les molécules adsorbées et la surface, entraînant une redistribution significative des charges électroniques. Ce type d'adsorption nécessite des énergies de liaison plus élevées, généralement supérieures ou égales à  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [34].

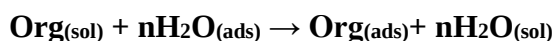
### I. 3. Inhibiteurs organiques

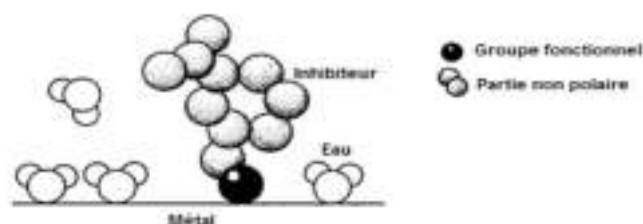
Ils contiennent des groupements fonctionnels responsables de l'inhibition. Leurs utilisations sont actuellement recommandées, en raison de leurs non-toxicités et leurs biodégradabilités. Une large variété de composés organiques est utilisée comme inhibiteurs de corrosion en raison de la présence, dans leur structure, d'au moins un système conjugué ou d'un centre actif capable d'échanger des électrons avec le métal. Parmi ces centres actifs, on distingue : l'azote (bases de Schiff, amines, amides, imidazolines, pyrimidine, triazoles, etc.), l'oxygène (groupes hydroxyles, alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles, etc.), le soufre (thiophène, dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxides, thiazoles, sulfonates, etc.) et le phosphore (phosphorâtes). L'efficacité de ces composés peut être limitée à des températures élevées, car les molécules organiques présentent souvent une instabilité thermique. Il est néanmoins possible de synthétiser des dérivés de plus en plus complexes à partir d'une molécule « mère » initialement efficace afin d'améliorer leurs performances inhibitrices ou certaines propriétés physico-chimiques.

Les inhibiteurs organiques exercent leur action selon plusieurs mécanismes :

- ✓ Adsorption à la surface;
- ✓ Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif;
- ✓ Formation d'un film protecteur;
- ✓ Hydrophobisation de la surface du métal.

Le processus d'adsorption est illustré dans la [Figure I.12](#).





**Figure I.12.** Interaction d'un inhibiteur organique avec la surface d'un métal en solution aqueuse [35].

### I.3.1. Les inhibiteurs verts

Les plantes sont reconnues comme d'importantes sources de composés d'origine naturelle en raison de leurs structures moléculaires complexes, présentant des propriétés chimiques, biologiques et physiques variées [36-39]. L'utilisation des différentes parties des plantes (tiges, feuilles, graines, fleurs, racines) ainsi que leurs déchets, est intéressante car ils sont biodégradables, écologiques, peu onéreux et disponibles. Leur utilisation comme inhibiteur de corrosion, des métaux et leurs alliages dans différents milieux, a fait l'objet de plusieurs recherches [40-44]. Dans notre étude nous nous sommes intéressés au déchet des graines de *Nigella Sativa*, obtenu après l'extraction de son huile.

#### ➤ *Nigella Sativa* (NS)

Cette plante est originaire du Moyen-Orient, de l'Europe centrale et de l'ouest de l'Asie. Elle est aujourd'hui cultivée dans de nombreuses régions du monde, notamment dans le bassin méditerranéen et en Inde [45]. Elle est très peu exigeante et pousse sur des terrains argileux ou sablonneux, dans des endroits chauds et peu humides [46].

*Nigella Sativa* L est connue sous différents noms, elle est nommée (Habbah Sawda) ou (Habbat el Baraka) en arabe, (Kalonji) en Inde, (Hak Jung Chou) en Chine, et (Cumin noir) en France [47].

Cette plante est utilisée traditionnellement depuis des millénaires à des fins culinaires et médicinales. Elle est considérée comme remède dans le traitement de nombreuses pathologies : l'inflammation, l'allergie, l'eczéma, la bronchite, l'hypertension, le diabète et les états grippaux [48].

*Nigella Sativa* L. (la graine noire) occupe une place importante dans la phytothérapie mondiale, figurant notamment dans la pharmacopée traditionnelle islamique. Cette reconnaissance s'appuie notamment sur un hadith du Prophète Muhammad (paix soit sur lui) qui recommande l'usage de Habbat al-Sawda comme remède universel, à l'exception de la

## Chapitre I. Revue bibliographique

mort. Cette plante fait l'objet de nombreuses études explorant ses propriétés pharmacologiques et thérapeutiques.

### ➤ Composition chimique de l'huile de *Nigella Sativa*

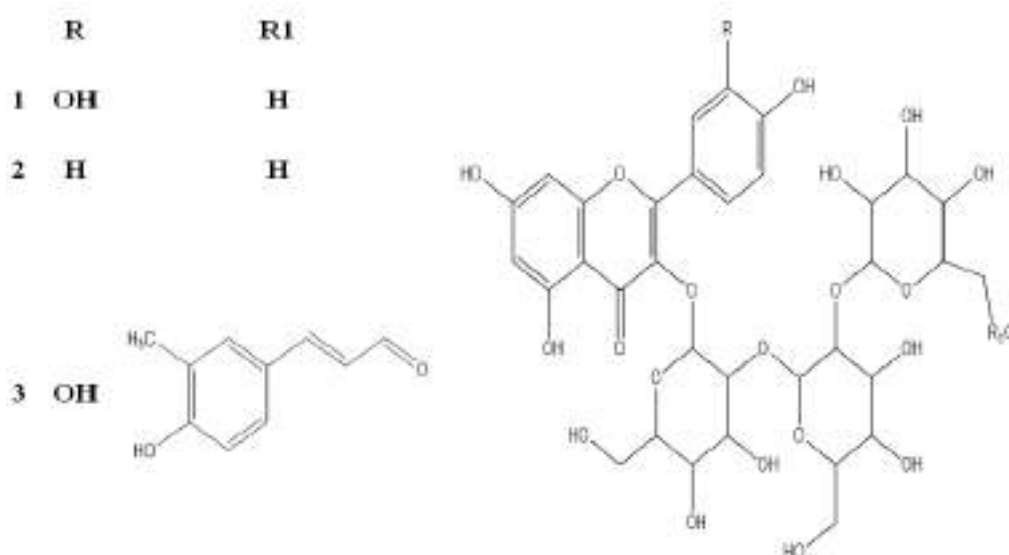
L'huile obtenue des graines de *Nigella Sativa* se subdivise en deux types :

- ✓ L'huile essentielle ou (volatile) : elle représente une petite fraction dans la composition chimique de la plante. Elle est responsable de l'odeur distinctive de la plante [49,50].
- ✓ L'huile fixe : elle représente (37.9% - 39.2%) du poids de la graine. Elle est constituée principalement des acides gras tels que l'acide linoléique, l'acide oléique et l'acide palmitique [51-54].

### ➤ Phytochimie de *Nigella Sativa*

Les graines de *Nigella Sativa* ont été analysées et caractérisées sur les plans des propriétés physiques, de la composition chimique, de la teneur en minéraux et des composés lipidiques. Ces études ont révélé la présence d'une grande diversité de substances naturelles, incluant notamment des flavonoïdes, des alcaloïdes et des saponines, entre autres.

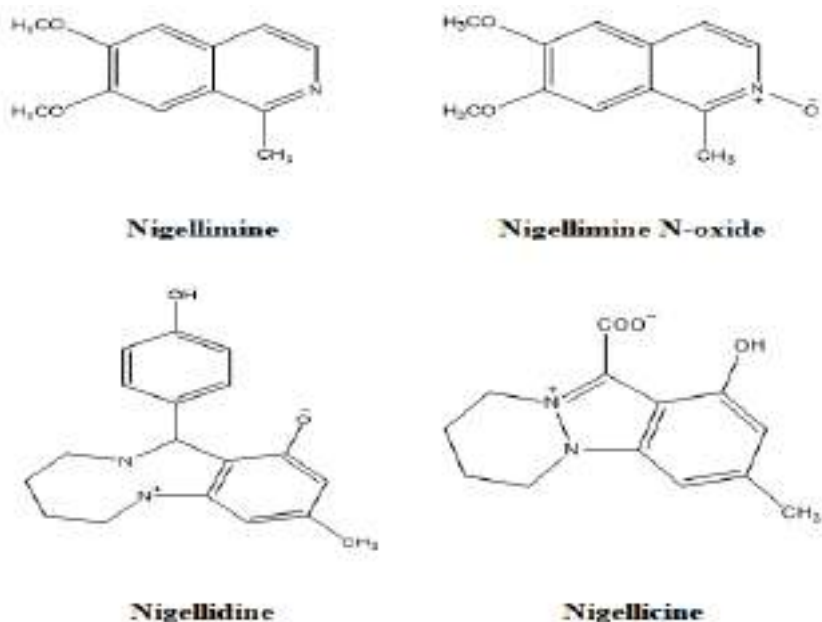
- **Flavonoïdes** : sont des composés aromatiques (phénoliques) très répandus dans le règne végétal, ils sont responsables de la pigmentation des plantes. Ces phyto micronutriments protègent la plante contre différents agents pathogènes (bactérie, moisissures...etc.). En 1997, trois nouveaux flavonoïdes triglycosylés ont été isolés à partir des graines de *Nigella Sativa* L. (*Figure I.13*).



*Figure I.13. Flavonoïdes isolés.*

## Chapitre I. Revue bibliographique

- **Saponosides** : Ce sont des hétérosides de stérols ou de triterpènes, largement répandus dans le règne végétal. En 1882 ; Greenish a isolé la première saponine, à partir des graines de *Nigella Sativa*.
- **Alcaloïdes** : Ils renferment des substances à caractères alcalins. La plupart d'entre eux ont des actions physiologiques et thérapeutiques à faibles doses (*Figure I.14*).



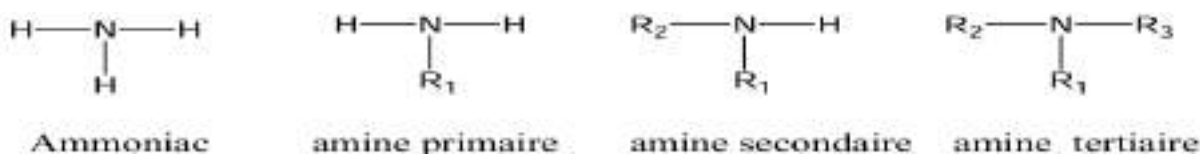
*Figure I.14.* Alcaloïdes isolés.

### I.3.2. Les inhibiteurs synthétisés

Il existe une panoplie d'inhibiteurs synthétisés à base d'azote. Dans notre étude nous nous sommes intéressés au triazolopyrimidine.

#### ➤ Généralités sur les amines

Les amines constituent une famille de composés organiques azotés dérivés de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), dans lesquelles un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par des groupes alkyles ou aryles. En fonction du nombre de substituants carbonés directement liés à l'atome d'azote, elles sont classées en amines primaires, secondaires ou tertiaires.



Les substituants  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  peuvent être identiques ou différents. Lorsqu'au moins l'un de ces groupes est un groupement aryle, le composé est classé parmi les amines aromatiques, également appelées amines benzéniques. Chaque classe d'amines possède des

## Chapitre I. Revue bibliographique

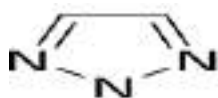
propriétés physico-chimiques distinctes. Par exemple, les amines primaires et secondaires présentent une plus grande facilité à être protonées ou déprotonées, en raison de la présence de protons libres et de la disponibilité du doublet non liant sur l'atome d'azote. De façon générale, les amines sont considérées comme des bases de Lewis relativement fortes, en raison de la forte nucléophilicité de l'atome d'azote [55,56].

### ➤ Hétérocycles triazoliques

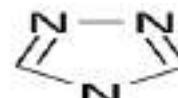
La nomenclature officielle des triazoles a été établie pour la première fois par Bladin en 1885, portant sur les cycles azotés hétérocycliques de formule brute  $C_2N_3H_3$  [57]. La mise en évidence des nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques de ces composés a suscité un intérêt croissant au sein de la chimie industrielle. Effectivement, les triazoles trouvent de multiples applications, notamment en tant qu'herbicides, fongicides et agents antimicrobiens [58]. Par ailleurs, ils sont largement reconnus pour leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion, jouant un rôle protecteur significatif dans la prévention de la dégradation des surfaces métalliques [59].

Il existe deux types de triazoles d'origine synthétique (*Figure I.15*) :

- ✓ 1,2,3-triazoles ou v-triazoles,
- ✓ 1,2,4-triazoles ou s-triazoles.



1,2,3-triazoles



1,2,4-triazoles

*Figure I.15. Triazoles.*

### ➤ Applications des 1, 2,4-triazoles

Depuis leur première apparition en 1973, les triazoles se sont affirmés comme des motifs hétérocycliques fondamentaux, facilitant la progression rapide des recherches dans les domaines de la chimie organique, médicinale et pharmaceutique, grâce à leur grande diversité structurale et à leurs propriétés physico-chimiques remarquables.

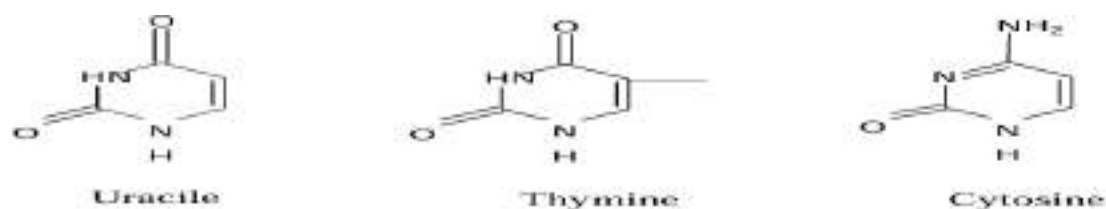
De nombreux dérivés du 1,2,4-triazole ont été synthétisés et examinés pour leurs propriétés inhibitrices de corrosion. Ces triazoles fonctionnalisés ont globalement révélé une efficacité protectrice marquée.

### ➤ Hétérocycles pyrimidiques

Les pyrimidines constituent une classe de composés hétérocycliques bien connue et largement étudiée depuis de nombreuses décennies. Ces dérivés sont présents dans un grand nombre de molécules naturelles d'importance biologique [60]. Parmi les plus notables

## Chapitre I. Revue bibliographique

figurent les bases pyrimidiques (l'uracile, la thymine et la cytosine) (*Figure I.16*), qui jouent un rôle fondamental dans la structure et la fonction des acides nucléiques, en particulier l'ADN et l'ARN.



*Figure I.16.* Les bases pyrimidiques.

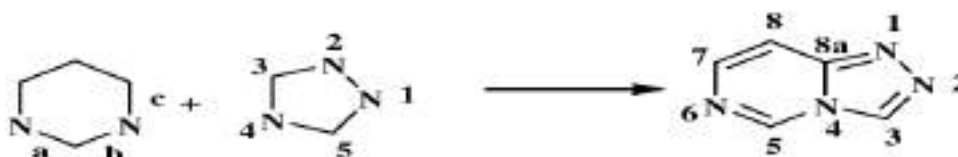
### ➤ Applications des pyrimidines

Les pyrimidines, notamment celles synthétisées par la réaction de Biginelli et ses analogues, représentent l'une des classes de composés hétérocycliques les plus exploitées en chimie pharmaceutique. Leur large spectre d'activités biologiques a suscité un intérêt considérable dans le cadre de nombreux programmes de recherche et de développement. Ces composés ont démontré des propriétés antitumorales, antivirales, antibactériennes, antihypertensives et anti-inflammatoires. Parallèlement, plusieurs structures à base de pyrimidine ont également été étudiées pour leurs propriétés inhibitrices de la corrosion, notamment en milieu acide, confirmant leur polyvalence en tant qu'agent fonctionnel dans des domaines variés allant de la biomédecine à la protection des matériaux.

### ➤ Triazolopyrimidines

Les triazolopyrimidines, caractérisées par la fusion d'un noyau triazole avec une unité pyrimidine, constituent une classe de composés hétérocycliques ayant suscité un intérêt considérable en chimie médicinale, en raison de leur polyvalence structurale et de la diversité de leurs activités biologiques [61,62]. Par ailleurs, plusieurs dérivés de cette famille ont également montré une efficacité notable en tant qu'inhibiteurs de corrosion, en particulier sur les surfaces métalliques soumises à des environnements agressifs, ce qui souligne leur potentiel multifonctionnel, tant dans le domaine biomédical que dans la protection des matériaux.

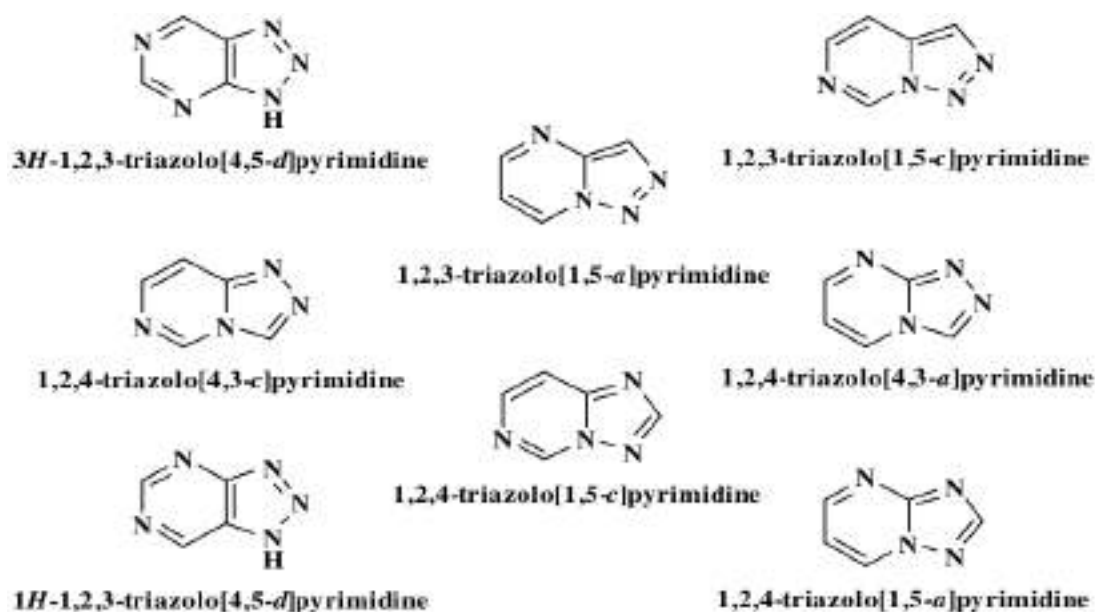
La structure moléculaire de la 1,2,4-triazolo[4,3-c]pyrimidine est représentée dans la *Figure I.17*.



*Figure I.17.* 1,2,4-triazolo[4,3-c]pyrimidine.

## Chapitre I. Revue bibliographique

Le motif triazolopyrimidine peut se présenter sous huit isomères structuraux (*Figure I.18*) [63].



*Figure I.18.* Isomères de la triazolopyrimidine.

### 1.4. Revue bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion en milieux acides.

Les solutions acides sont couramment utilisées dans le secteur pétrolier, notamment dans les opérations de décapage ainsi que pour l'élimination des oxydes métalliques tels que la rouille et les écailles [64-67]. Toutefois, ces traitements induisent fréquemment des phénomènes de corrosion ainsi qu'une dégradation notable des matériaux métalliques. Pour atténuer ces effets, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion organiques s'est révélé être une approche à la fois efficace et économiquement pertinente. Ces inhibiteurs, riches en hétéroatomes (N, O, S et P) et en structures aromatiques, exercent leur action par adsorption à l'interface métal/électrolyte [68-71]. Cette adsorption est favorisée par des groupes fonctionnels polaires ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) et par des liaisons  $\pi$ , qui renforcent l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique, réduisant ainsi les processus corrosifs.

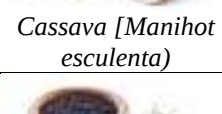
De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieux acides, en utilisant des plantes et leurs déchets (*Tableau I.3*), et des Triazoles/pyrimidines synthétisés (*Tableau I.4*).

## Chapitre I. Revue bibliographique

**Tableau I.3.** Revue bibliographique sur l'utilisation des **inhibiteurs verts (Plantes et leurs déchets)** contre la corrosion de l'aluminium, dans différents milieux.

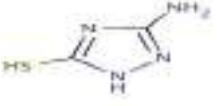
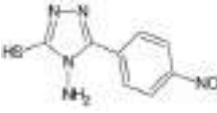
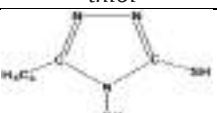
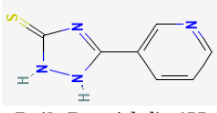
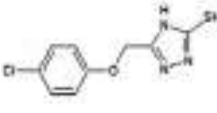
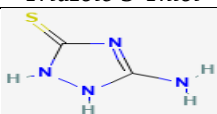
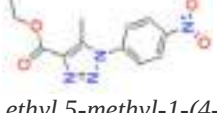
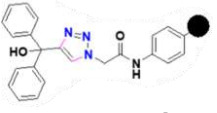
| Inhibiteur                                                                                                          | Milieu                              | Métal   | Techniques                         | E (%) | Types d'isothermes                      | Types d'inhibiteurs | Année et Réf. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------|------------------------------------|-------|-----------------------------------------|---------------------|---------------|
| <b>Plantes</b>                                                                                                      |                                     |         |                                    |       |                                         |                     |               |
| <br><i>Derris indica</i>           | NaOH à 1M                           | Al      | PM<br>PPD<br>SIE<br>MO             | 60,20 | Langmuir<br>Physisorption               | Mixte               | 2021<br>[72]  |
| <br><i>Ail</i>                     | NaCl à 3,5 %                        | Al 1050 | PPD<br>SIE<br>MEB-EDS<br>DM        | 96,80 | /                                       | Mixte               | 2021<br>[73]  |
| <br><i>Amande douce</i>            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M | Al      | PM<br>PPD<br>SIE                   | 93,62 | Langmuir<br>Chimisorption               | Mixte               | 2022<br>[74]  |
| <br><i>Capparis decidua</i>        | HCl à 1M                            | Al      | PM<br>PPD<br>MEB                   | 88,20 | Langmuir and<br>Temkin<br>Physisorption | Mixte               | 2022<br>[75]  |
| <br><i>Ilex paraguariensis</i>    | HCl à 0,1M                          | Al      | PPD<br>SIE<br>MEB                  | 91,00 | Langmuir<br>Chimiphysisorption          | Mixte               | 2023<br>[76]  |
| <br><i>Cichorium intybus</i>     | HCl à 1M                            | Al 7075 | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB-EDS        | 93,67 | Langmuir<br>Physisorption               | Mixte               | 2023<br>[77]  |
| <br><i>Tournesol</i>             | HCl à 1M                            | Al      | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB-EDS        | 93,30 | Langmuir<br>Chimiphysisorption          | Mixte               | 2024<br>[78]  |
| <br><i>Gongronema latifolium</i> | HCl à 0,4M;<br>0,75M<br>et 1,1M     | Al 3003 | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB-EDS<br>DRX | 87,11 | Langmuir                                | Mixte               | 2024<br>[79]  |
| <br><i>Pois-chiche</i>           | HCl à 1M                            | Al      | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB-EDS        | 91,10 | Langmuir<br>Physisorption               | Mixte               | 2025<br>[80]  |
| <br><i>Xanthium spinosum</i>     | HCl à 1M                            | Al      | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB-EDS        | 93,10 | Langmuir<br>Physisorption               | Mixte               | 2025<br>[81]  |
| <br><i>Dichrostachys cinerea</i> | NaOH à 1M                           | Al 5083 | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB-EDS        | 91,20 | Langmuir<br>Physichimisorption          | Mixte               | 2025<br>[82]  |

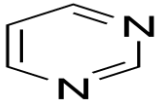
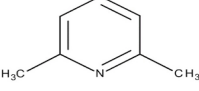
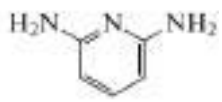
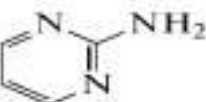
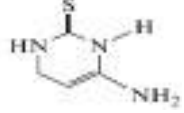
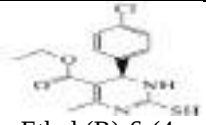
## Chapitre I. Revue bibliographique

| Déchets de plantes                                                                                                          |                                                                          |         |                                                    |       |                                                                                |            |                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| <br>Mango                                  | HCl à 0,1M                                                               | Al 1060 | PM                                                 | 57,09 | Langmuir, Temkin, El awardy <i>et al.</i> et Dubinin-Raduskevich Physisorption | /          | 2014 [83]                             |
| <br>Rambutan                               | HCl à 1M                                                                 | Al      | PPD<br>SIE<br>MEB-EDS                              | 93,18 | Langmuir/ Physisorption                                                        | Mixte      | 2019 [84]                             |
| <br>Orange                                 | HCl à 0,1M                                                               | Al      | PM                                                 | 88,12 | Langmuir Chimisorption                                                         | /          | 2019 [85]                             |
| <br>Coquille d'œuf                         | HNO <sub>3</sub> 0,5M                                                    | Al 8011 | PM                                                 | 71,59 | Langmuir Physisorption                                                         | /          | 2021 [86]                             |
| <br>Papaye                                 | HCl à 3M                                                                 | Al      | PM<br>PPD<br>SIE<br>DFT                            | 88,73 | Freundlich & Temkin Physisorption                                              | Cathodique | 2022 [87]                             |
| <br>Grenade                               | HCl à 1M                                                                 | Al      | PPD<br>SIE<br>MEB-EDS                              | 77,60 | Langmuir Physisorption                                                         | Mixte      | 2022 [88]                             |
| <br>Pumpkin                              | HCl à 1M                                                                 | Al      | PM<br>PPD<br>SIE<br>AFM-XPS<br>MD                  | 95,42 | Langmuir Physisorption                                                         | Mixte      | 2024 [89]                             |
| <br>Banane plantain                      | HCl à 0,5M                                                               | Al      | PM                                                 | 46,7  | Langmuir Physisorption                                                         | /          | 2024 [90]                             |
| <br>Pomme                                | 60% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Al      | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB<br>AFM                     | 92,07 | Freundlich Chimisorption                                                       |            | 2024 [91]                             |
| <br>tiges de raisin                      |                                                                          |         |                                                    |       |                                                                                |            |                                       |
| <br>Cassava [ <i>Manihot esculenta</i> ] | NaOH à 1M                                                                | Al 6063 | PM<br>PPD<br>SIE                                   | 87,45 | Langmuir, Freundlich, and Temkin Physisorption                                 | Mixte      | 2025 [92]                             |
| <br>Cumin noir                           | HCl à 1M                                                                 | Al 5086 | PM<br>SIE<br>PPD<br>MEB-EDS<br>Profilométrie<br>MD | 99,50 | Langmuir Physisorption                                                         | Mixte      | <b>La présente étude</b><br>2025 [93] |

## Chapitre I. Revue bibliographique

**Tableau I.4.** Revue bibliographique sur l'utilisation des triazoles/pyrimidines et leurs dérivées comme inhibiteur de corrosion de l'aluminium, dans différents milieux.

| Inhibiteur                                                                                                                                              | Milieu                                   | Métal   | Techniques                            | E (%) | Types d'isothermes        | Types d'inhibiteurs | Année et Réf. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------|---------------------------------------|-------|---------------------------|---------------------|---------------|
| <b>Triazoles</b>                                                                                                                                        |                                          |         |                                       |       |                           |                     |               |
| <br>3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol                                     | Eau de mer                               | Al      | PPD<br>SIE                            | 86,10 | /                         | Mixte               | 2013 [94]     |
| <br>4-amino-5-(4-nitrophenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol                | NaOH à 0,05M<br>0,1M<br>0,25M<br>et 0,5M | Al 6061 | PPD                                   | 75,60 | Langmuir<br>Physisorption | Cathodique          | 2014 [95]     |
| <br>3-Ethyl-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5M    | Al 6061 | PPD<br>SIE<br>MEB-EDS                 | 85,00 | Langmuir<br>Chimisorption | Mixte               | 2016 [96]     |
| <br>5-(3-Pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol                           | HCl à 0,1M                               | Al 6061 | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB<br>DFT        | 94,10 | Langmuir<br>Chimisorption | Mixte               | 2019 [97]     |
| <br>5-[(4-chlorophenoxy)methyl]-4H-1,2,4-Triazole-3-Thiol            | HCl à 0,05M                              | Al 6061 | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB<br>AFM<br>DFT | 95,29 | Langmuir<br>Chimisorption | Mixte               | 2020 [98]     |
| <br>3-Amino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole                                | NaCl à 3,5%                              | Al 2024 | PPD<br>SIE<br>MEB<br>XPS              | 87,60 | /                         | Mixte               | 2022 [99]     |
| <br>ethyl 5-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylate | HCl à 0,1M                               | Al 6061 | PM<br>PPD<br>SIE<br>MEB<br>AFM        | 94,20 | Langmuir<br>Chimisorption | Mixte               | 2023 [100]    |
| <br>1,2,3-triazole-acetamide                                         | HCl à 1M                                 | Al      | PM<br>SIE<br>PPD<br>MEB-EDS<br>DFT    | 85,00 | /                         | Cathodique          | 2025 [101]    |

| Pyrimidines                                                                                                                                                                  |                         |            |                  |       |                                |       |               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------|------------------|-------|--------------------------------|-------|---------------|
| <br>Pyrimidine                                                                              | $C_2HCl_3O_2$<br>à 0,1N | Al<br>1060 | PM               | 58,00 | Langmuir                       | /     | 2011<br>[102] |
| <br>2,6-dimethylpyridine                                                                    | Eau<br>distillée        | Al         | PPD              | 86,00 | Langmuir<br>Physichimisorption | Mixte | 2017<br>[103] |
| <br>Pyridine-2,6-diamine                                                                    | HCl à 1M                | Al         | PPD<br>SIE<br>MD | 80,20 | /                              | Mixte | 2020<br>[104] |
| <br>Pyrimidin-2-amine                                                                       |                         |            |                  | 87,80 |                                |       |               |
| <br>6-amino-3,4-dihydro pyrimidine-2 (1H)-thione                                           |                         |            |                  | 90,50 |                                |       |               |
| <br>Ethyl (R)-6-(4-chlorophenyl)-2-mercapto-4-methyl-1,6-dihydro pyrimidine-5-carboxylate |                         |            |                  | 93,20 |                                |       |               |

### I.5. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent une stratégie ciblée et efficace pour la protection des métaux contre les phénomènes corrosifs. Leur singularité tient au fait qu'ils sont les seuls agents d'action intervenant directement au sein du milieu corrosif, conférant ainsi à cette approche un caractère opérationnellement simple et économiquement compétitif pour le contrôle de la corrosion. Les multiples travaux de recherches réalisés depuis plus d'un demi-siècle ont abouti à la formulation de composés ou de mélanges adaptés à des systèmes spécifiques métal/solution. Cependant, chaque situation corrosive présente des conditions particulières, rendant nécessaire une compréhension approfondie des mécanismes d'action, des limites d'utilisation ainsi que du profil toxicologique des inhibiteurs, afin d'assurer une application sûre et optimale.

### Références bibliographiques

- [1]. Hussin, M. H., Kassim, M. J. 461-468, s.l. : Materials Chemistry and Physics, 2011.
- [2]. Gerharduc Koch JP, Varney Jeff, Thompson Neil, Moghissi Oliver, Gould Melissa. s.l. : International measures of prevention, *application and economics of corrosion technology*, 2016.
- [3]. Stansbury, E. E., & Buchanan, R. s.l. : ASM international. *Fundamentals of electrochemical corrosion* , 2000.
- [4]. Vargel C. Chapter B.1 - Introduction to the corrosion of aluminum. In: Vargel C, editor. Corrosion of aluminum. Amsterdam: Elsevier; 2004. p. 81–109.
- [5]. D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [6]. F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presses des Mines, 2011.
- [7]. Les diagraphies de corrosion - acquisition des données et interprétation, Lavoisier, 2010.
- [8]. M. Hamani. (2019) « Etude de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone dans HCl à 1M ». Thèse de doctorat, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [9]. D.Landolt. (1993) « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », 1<sup>ère</sup> Ed,Traité des matériaux. Vol.12, Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [10]. P. J. Cuna. (2000) « Aciers inoxydables: Propriétés. Résistance à la corrosion Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement, (M4541), M4541-1.
- [11]. Goyal, M., Kumar, S., Bahadur, I., Verma, C.and Ebenso, E. E. (2018) «Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: a review». Journal of Molecular Liquids, 256, 565-573.
- [12]. I. B. Obot. (2014) «Recent advances in computational design of organic materials for corrosion protection of steel in aqueous media». In Developments in corrosion protection, (7), 123-15.
- [13]. S. D. Cramer, B. S.Covino and C.Moosbrugger. (2005) « Corrosion : materials » Ohio : ASM International. ASM handbook, (Vol. 13).
- [14]. Obot, I. B. (2014) « Recent advances in computational design of organic materials for corrosion protection of steel in aqueous media». In Developments in corrosion protection, (7), 123-151
- [15]. D.Upadhyay, M. A.Panchal, R. S. Dubey and V.K. Srivastav. (2006) «Corrosion of alloys used in dentistry: A review ». Materials Science and Engineering: A, 432(1-2), 1-11.
- [16]. Bensabra, H. (2016) «Cours de Corrosion et Protection des Métaux». Département de Génie des Procédés ; Université de Jijel.
- [17]. Bonfils-Lahovary, M. L. D. (2017) «Endommagement en corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024: mécanismes et cinétiques de propagation» (Thèse de doctorat), Université de Toulouse.
- [18]. Denguir, L. (2016) « Caractérisation et modélisation de l'état mécanique et microstructural des sous-couches affectées par l'usinage de finition du cuivre Cu-c2 et impact sur la résistance à la corrosion» (Thèse de doctorat). école nationale supérieure d'arts et métiers Paris.
- [19]. The International Aluminium Institute, <http://www.world-aluminium.org>
- [20]. K.R Van Horn (1971), Aluminium: properties, physical metallurgy and phase diagrams, American Society for Metals.
- [21]. M. Bernard, Cours de Chimie Minérale, Ed. Dunod, 18 306-30.
- [22]. C. Vargel, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur.

## Chapitre I. Revue bibliographique

---

- [23]. M. Pourbaix (1963), Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Ed. Gauthier-Villars, Paris 170.
- [24]. A. Pernot-Gehin (2007), Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés, Thèse de l'université de Nancy.
- [25]. J.E Hatch (1984), Aluminium : properties and physical metallurgy, American Society for Metals, 2.
- [26]. Groupe Péchiney (1964), Mise en œuvre et utilisation de l'aluminium et de ses alliages, Ed. Eyrolles.
- [27]. S. Wernick et R. Pinner (1962), Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages, Ed. Eyrolles.
- [28]. J.R Daus (1993), Aluminium and aluminium alloys, Materials Park, 18.
- [29]. D.J Alterpohl (1998), Aluminium: Technology, application and environment, Metals and Materials Society, 446.
- [30]. The Aluminium Association N.Y last edition, Registration record of Aluminium Association Alloy Designations and Chemical Composition limits for Wrought Aluminium Alloys. Preview, (2018), ISSN: 2377-6692
- [31]. NACE Glossary of Corrosion Terms, Materials Protection 4 (1965) 79–80.
- [32]. C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pèbère, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier, Paris (2002).
- [33]. G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [34]. M. Özcan, R. Solmaz, G. Kardaş and I. Dehri. (2008) «Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid». Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 325(1-2), 57-63.
- [35]. D.Upadhyay, M. A.Panchal, R. S. Dubey and V.K. Srivastav. (2006) «Corrosion of alloys used in dentistry: A review ». Materials Science and Engineering: A, 432(1-2), 1-11.
- [36]. H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini (1997), Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97). I, 186.
- [37]. J.P.J Magufuli (2009), The potential of Anacardic acid Self-Assembled Monolayers from Cashew Nut Shell Liquid as Corrosion Protection Coatings, PhD Thesis, University of Dar es Salaam.
- [38]. D. Mukherjee, J. Berchman, A. Rajsekkar, N. Sundarsanan, R. Mahalingam, S. Maruthamuthu , T. Thiruchelvam, D. Karaikudi, Anti-Corros Method M. 44 (1997) 186.
- [39]. J.N.Y Philip, J Buchweishaija, L.L Mkayula , Tanz. J. Sci. 27 (2001) 9.
- [40]. (A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy M, Corros. Sci. 48 (2006) 2765.
- [41]. E.E. Ebenso, U.J Ekpe, W. Afri. J. Biol. Appl. Chem. 41 (1996) 21.
- [42]. E.E Ebenso, U.J. Ibok, U.J. Ekpe, S. Umoren, E. Jackson, O.K Abiola, N.C. OKafor, S.Martinez, Trans of SAEST 39 (2004) 117.
- [43]. U.J. Ekpe, E.E. Ebenso, U.J Ibok, J. W. Afri. Sci. Assoc. 37 (1994) 13.
- [44]. M. Kliskic, J. Radošević, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (200) 823.
- [45]. Antuono, F., Hamaza, K. (2002), « Composition of Nigella sativa and Nigella damascene from Egypt». Plantamedica. 27: 142 -149.
- [46]. Adel Shabana, Ayman El-Menyar, Mohammad Asim, Hiba Al-Azzeh, Hassan Al Thani(2013), «Cardiovascular Toxicology journal, 13, pp 9-21; Cardiovascular Benefits of Black Cumin (*Nigella sativa*) ».
- [47]. Ali B.H, Blunden G, (2003). Pharmacological and toxicological properties of Nigella sativa, Phytother. Res. 17 299–305.
- [48]. Ramadan MF, Asker MMS, Tadros A (2012). Antiradical and antimicrobial properties of coldpressed black cumin and cumin oils. European Food Research and Technology: 234:833.

- [49]. Bruneton J(1999). *Pharmacognosie : phytochimie, plantes médicinales* (3ème Ed). Technique et Documentation (Paris) ; pp : 484. 78 Références bibliographique.
- [50]. Ramadan M. F, Mörsel J.T, B (2002). Direct isocratic normal-phase HPLC assay for fat soluble vitamins and  $\beta$ -carotene in oil seeds. *European food research and Technology*. 214: 521-527.
- [51]. Cheikh-Rouhou S, Besbes S, Hentati B, et al (2007). *Nigella sativa* L: chemical Composition and physicochemical characteristics of lipid fraction. *Food Chem* 101 :673.
- [52]. Ghosheh OA, Houdi AA, Crooks PA (1999). High performance liquid chromatographic analysis of the pharmacologically active quinines and related compounds in the oil of the black seed (*Nigella sativa* L.). *J Pharm Biomed Anal* 19 (5): 757-62.
- [53]. Nickavar B, Mojab F, Javidnia K, Amoli MAR (2003). Chemical composition of the fixed and volatile oils of *Nigella sativa* L. from Iran. *Z. Naturforsch* 58c:629-31.
- [54]. Gamze Ko'kdil, Hu'seyin Yılmaz. (2005) Analysis of the fixed oils of the genus *Nigella* L. *Ranunculaceae* in Turkey *Biochemical Systematics and Ecology* 33 1203e1 209. Doi:doi10.1016/j. bse.2005 .07.013.
- [55]. T. Jenny, *Chimie organique cours de base*, Institut de chimie organique Université de Fribourg, 1995.
- [56]. P. Arnaud, *Cours de chimie organique*, 15ème Edition, Dunod, 1990.
- [57]. J. A. Bladin, *Ber.*, 18 (1885) 1544.
- [58]. F. Bentiss, HDR, Université de Lille 1 (2006).
- [59]. H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, the 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition, 24-27 April (2014) Fethiye-Mugla, Turkey.
- [60]. Watson, J. D.; Crick, F. H. C. (1953) "Molecular structure of nucleic acids. A structure for deoxyribose nucleic acid". *Nature*, vol. 171, pp: 737-138.
- [61]. Kaushik, P.; Kumar, R.; Khokhar, S.; Dhiman, S.; Kamal, R. Recent Synthetic and Biological Developments on 1,2,4-Triazolopyrimidines. *Chemistry Select* 2023, 8 (33), e 2023 01 534 DOI: 10.1002/slct.202301534
- [62]. Merugu, S. R.; Cherukupalli, S.; Karpoormath, R. An Overview on Synthetic and Medicinal Perspectives of [1,2,4]Triazolo[1,5-a]Pyrimidine Scaffold. *Chemistry & Biodiversity* 2022, 19 (9), e202200291 DOI:10.1002/cbdv.202200291
- [63]. P.K. Singh, S. Choudhary, A. Kashyap, H. Verma, S. Kapil, M. Kumar, M. Arora, O. Silakari., *Bioorganic Chemistry*. (2019) 01-52.
- [64]. K. Zhang, B. Xu, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, Y. Chen, Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*. 90 (2015) 284–295.
- [65]. S.M. Shaban, I. Aiad, M.M. El-Sukkary, E.A. Soliman, M.Y. El-Awady, Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by vanillin cationic surfactants, *Journal of Molecular Liquids*. 203 (2015) 20–28.
- [66]. A.A. Farag, T.A. Ali, The enhancing of 2-pyrazinecarboxamide inhibition effect on the acid corrosion of carbon steel in presence of iodide ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21 (2015) 627–634.
- [67]. A. Yousefi, S. Javadian, N. Dalir, J. Kakemam, J. Akbari, Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions: experimental and theoretical studies, *RSC Advances*. 5 (2015) 11697–11713.
- [68]. M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, B. Mernari, F. Bentiss, Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3, 5-bis (n-pyridyl)-4-amino-1, 2, 4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid, *Corrosion Science*. 50 (2008) 473–479.
- [69]. L.C. Murulana, A.K. Singh, S.K. Shukla, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, Experimental and quantum chemical studies of some bis (trifluoromethyl-sulfonyl) imide imidazolium-

based ionic liquids as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 13282–13299.

[70]. L.C. Murulana, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of mild steel by some sulphonamides in aqueous HCl, *RSC Advances*, 5 (2015) 28743–28761.

[71]. C. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, 2-Amino-5-nitro-4, 6-diarylcyclohex-1-ene-1, 3, 3 tricarbonitriles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 212 (2015) 804–812.

[72]. Nambiar, N. K., Brindha, D., Punniyakotti, P., Venkatraman, B. R., & Angaiah, S. (2021). Derris indica leaves extract as a green inhibitor for the corrosion of aluminium in alkaline medium. *Engineered Science*, 17, 167-175.

[73]. Hajsafari, N., Razaghi, Z., & Tabaian, S. H. (2021). Electrochemical study and molecular dynamics (MD) simulation of aluminum in the presence of garlic extract as a green inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*, 336, 116386.

[74]. Abdallah, M., Alfakeer, M., Alshareef, M., Hawsawi, H., Al-Juaid, S. S., Hameed, R. A., & Sobhi, M. (2022). Natural sweet almond oil as an effective green inhibitor for aluminum corrosion in sulfuric acid medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(9), 220949.

[75]. Al-Bataineh, N., Al-Qudah, M. A., Abu-Orabi, S., Bataineh, T., Hamaideh, R. S., Al-Momani, I. F., & Hijazi, A. K. (2022). Use of Capparis decidua extract as a green inhibitor for pure aluminum corrosion in acidic media. *Corrosion Science and Technology*, 21(1), 9-20.

[76]. Méndez, C. M., Gervasi, C. A., Pozzi, G., & Ares, A. E. (2023). Corrosion inhibition of aluminum in acidic solution by Ilex paraguariensis (Yerba Mate) extract as a green inhibitor. *Coatings*, 13(2), 434.

[77]. Ganash, A., Alsayed, S., & Al-Moubaraki, A. H. (2023). Anticorrosive properties of aqueous Cichorium intybus seeds extract as a sustainable-green inhibitor for aluminum corrosion in hydrochloric acid solution: An experimental and DFT/MC/MD theoretical approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110227.

[78]. Lei, R., Deng, S., Qiang, Y., Xu, D., Du, G., Shao, D., & Li, X. (2024). Sunflower stalk extract as a novel green inhibitor on aluminium corrosion in HCl solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 687, 133358.

[79]. Udunwa, D. I., Onukwuli, O. D., Menkiti, M. C., Nwanonenyi, S. C., Ezekannagha, C. B., & Aniagor, C. O. (2024). Experimental, computational, and theoretical studies on the corrosion inhibition potential of green Gongronema latifolium extract as corrosion inhibitor for aluminum alloy in HCl solutions. *Journal of Molecular Structure*, 1302, 137508.

[80]. Hassan, H. M. (2025). Electrochemical and computational investigation of Cicer arietinum extract as renewable and environmentally green corrosion inhibitor for aluminium in acidic environment. *Sci Rep* 15, 24864 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-96141-0>

[81]. EL-Haddad, M. N., & Fouda, A. S. (2025). Investigating Xanthium spinosum extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for Aluminium in acidic environments: a green approach to metal protection. *Results in Chemistry*, 14, 102136.

[82]. Achugwo, C. N., & Iroha, N. B. (2025). Application of Dichrostachys cinerea leaves extract as green corrosion inhibitor for aluminium alloy 5083 in NaOH solution. *J. Mater. Environ. Sci.*, 16 (3), 1109, 1121.

[83]. Ukpe, R. A., Odoemelam, S. A., Odiongenyi, A. O., & Eddy, N. O. (2014). Inhibition of the corrosion of aluminium in 0.1 M HCl by ethanol extract of mango peel waste (EMPW). *J Bioprocess Chem Eng*, 2, 1-9.

[84]. BinYehmed, F. M. (2019). Green Corrosion Inhibitor of Aluminum in Artificial Acid Rain by Rambutan Peel Extract. *Journal of Pure & Applied Sciences*, 18(4).

- [85]. Ukpe, R. A. (2019). Joint effect of ethanol extract of orange peel and halides on the inhibition of the corrosion of aluminum in 0.1 M HCl: an approach to resource recovery. *Communication in Physical Sciences*, 4(1).
- [86]. Fayomi, J., Bitire, S. O., Popoola, A. P. I., & Fayomi, O. S. I. (2021, April). Gravimetric (Corrosion) Study of Carbonaceous Agro-Waste Inhibitor on the Al-Fe-Si alloy (AA8011) in aggressive Nitric (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) Environment. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1107, No. 1, p. 012066). IOP Publishing.
- [87]. Eddy, N. O., Odoemelam, S. A., Ogoko, E. C., Ukpe, R. A., Garg, R., & Anand, B. (2022). Experimental and quantum chemical studies of synergistic enhancement of the corrosion inhibition efficiency of ethanol extract of Carica papaya peel for aluminum in solution of HCl. *Results in Chemistry*, 100290.
- [88]. Sahraoui, M., Boulkroune, M., Chibani, A., Larbah, Y., & Abdessemed, A. (2022). Aqueous extract of punica granatum fruit peel as an eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy in acidic medium. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 8(2), 54.
- [89]. Alghamdi, R. D., Alqarni, L. S., Alghamdi, M. D., Alotaibi, N. F., & Gadow, H. (2024). Experimental and Theoretical Investigations on the Use of Pumpkin Peel as a Sustainable Biomass Anticorrosion Agent for Aluminum in HCl Solutions. *Journal of Chemistry*, 2024(1), 5696212.
- [90]. Oluwanifemi, O. P., Bukola, K. T., & Honesty, A. (2024). Exploring Aluminum Corrosion In Hydrochloric Acid: Effects Of Zinc Oxide Nanoparticles And Plantain Peel Extract As Inhibitors. *Materials & Corrosion Engineering Management (MACEM)*, 5(1), 25-39.
- [91]. Abouzeid, F. M. A., & Alshammery, S. (2024). Characterization and utilization of apple peel and grape stems extract constituents as green restraints for aluminum dissolution. *Scientific Reports*, 14(1), 24170.
- [92]. Fayomi, O. S., Atiba, J. O., & Ogbuozobe, O. G. (2025). Interrogating the Corrosion Inhibition Mechanism of Cassava (Manihot esculenta) Extract for AA6063 in NaOH. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 11(4), 1-13.
- [93]. Moussaoui, K., Abderrahmane, S., Athmani, S., Berrezag, K., Maalem, B., Messast, S., ... & Khaled, K. F. (2025). Black Cumin Cake as a Green Corrosion Inhibitor for Aluminum 5086 in HCl: Experimental and Theoretical Insights. *Waste and Biomass Valorization*, 1-22.
- [94]. Sherif, E. S. M. (2013). Electrochemical investigations on the corrosion inhibition of aluminum by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol in naturally aerated stagnant seawater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1884-1889.
- [95]. Kumari, P. R., Nayak, J., & Shetty, A. N. (2014). Corrosion inhibition of 6061 Al-15 vol. pct. SiC (p) composite in sodium hydroxide solution by 4-amino-5-(4-nitrophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol. *Procedia Materials Science*, 5, 181-187.
- [96]. Pinto, G. M., Nazaretha, R., Shetty, A. N., & Nayak, J. (2016). Electrochemical, SEM/EDX study of 3-ethyl-4-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole as inhibitor for corrosion of 6061 Al-15 vol. Pct. SiC (p) composite and its base alloy in sulphuric acid medium. *J Chem Pharm Res*, 8, 84-106.
- [97]. Raviprabha, K., & Bhat, R. S. (2019). 5-(3-Pyridyl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol as potential corrosion inhibitor for AA6061 aluminium alloy in 0.1 M hydrochloric acid solution. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 55(6), 723-733.
- [98]. Raviprabha, K., & Bhat, R. S. (2020). Electrochemical and quantum chemical studies of 5-[(4-Chlorophenoxy) methyl]-4 H-1, 2, 4-Triazole-3-Thiol on the corrosion inhibition of 6061 Al alloy in hydrochloric acid. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 20(5), 1598-1608.

- [99]. Guo, X., Wang, J., Huang, L., Wang, Y., Ma, L., Zhang, D., & Ma, L. (2022). Corrosion inhibition and adsorption process of 3-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole on aluminium alloy: experimental and theoretical studies. *Frontiers in Materials*, 9, 874899.
- [100]. Raviprabha, K., Bhat, R. S., Bhat, S. I., Nagaraj, P., & Jyothi, K. (2023). Corrosion inhibition study of 6061 aluminium alloy in the presence of ethyl 5-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1H-1, 2, 3-triazole-4-carboxylate (NTE) in hydrochloric acid. *Heliyon*, 9(5).
- [101]. Rezki, N., Haque, J., Aljuhani, A., Nik, W. M. N. W., Ikhmal, W. M. K. W. M., Quraishi, M. A., & Aouad, M. R. (2025). Aluminium alloy corrosion prevention in 1M HCl via novel 1, 2, 3-triazole-aromatic acetamide molecular conjugates: Effect of the substituent and DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 1338, 142168.
- [102]. Mishra, A., Godhani, D. R., & Sanghani, A. (2011). Inhibitive properties of nitrogen containing heterocyclic compounds over aluminium alloys in organic acid environment. *J. Chem. Pharm. Res*, 3(2), 388-396.
- [103]. Padash, R., Jamalizadeh, E., & Jafari, A. H. (2017). Adsorption and corrosion inhibition behavior of aluminium by 2, 6-di methyl pyridine in distilled water. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 64(5), 550-554.
- [104]. Abdelshafi, N. S. (2020). Electrochemical and molecular dynamic investigation of some new pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in acid medium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 56(5), 1066-1080.

# **Chapitre II**

## **Techniques et conditions expérimentales**

### **II.1. Introduction**

Ce chapitre décrit les techniques expérimentales de caractérisation (physico-chimiques et morphologiques) et d'élaboration (électrochimiques et gravimétrique) de deux inhibiteurs organiques à savoir l'Extrait de la Pâte de Nigella Sativa (*EPNS*) et le 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine (*ADTP*). Les techniques physicochimiques telles que l'UV-visible, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ ) ainsi que le screening phytochimique. Les méthodes électrochimiques permettent d'évaluer l'efficacité et déterminer le mécanisme d'action des inhibiteurs dans les milieux agressifs (HCl à 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M). Des mesures de perte de masse ont été effectuées pour confirmer les résultats électrochimiques. En fin, des caractérisations de surfaces par MEB-EDS et profilométrie ont été utilisées pour confirmer la présence du film inhibiteur.

### **II.2. Screening phytochimiques**

Le screening phytochimique de la Pâte de Nigella Sativa (*PNS*), nous a permis de mettre en évidence la présence des polyphénols, qui comprennent les flavonoïdes, les anthocyanes, les tanins, les alcaloïdes, les saponosides, ...etc. [1].

#### **II.2.1. Test des alcaloïdes**

Il consiste en une macération de 1g de la poudre de *PNS* dans 10 mL de HCl à 5% v/v pendant 15 minutes, suivie d'une filtration puis ajout de quelques gouttes du réactif de Mayer. Le virage de couleur indique la présence des alcaloïdes.

#### **II.2.2. Test des Saponines (Test de mousse)**

Mettre 1g de *PNS* dans 20mL d'eau distillée, laisser bouillir pendant 5 minutes, après filtration rajouter 10 mL d'eau distillée au filtrat, agiter vigoureusement puis laisser reposer pendant 30 minutes. La présence des Saponines se traduit par la formation d'une mousse dans la partie supérieure du tube.

#### **II.2.3. Test des flavonoïdes**

Macérer 10 g de *PNS* dans 150 mL de HCl à 1% v/v suivie d'une filtration après 24h et puis ajout de quelques gouttes de NaOH à 1M au filtrat. L'apparition d'une couche jaune claire sur la partie supérieure de tube indique la présence des flavonoïdes.

## ***Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales***

---

### **II.2.4. Test des tanins**

Introduire 10 g de PNS dans 100 mL de méthanol, Après 15 minutes filtrer puis ajouter quelques gouttes de  $\text{FeCl}_3$  à 1% v/v. Le virage de couleur au vert bleu indique la présence des tanins.

### **II.2.5. Test des cardénolides**

Macérer 1g de PNS dans 20 mL d'eau distillée pendant 3h, après filtration, ajouter 5 mL de chloroforme et 5 mL d'éthanol à 10 mL du filtrat. Séparer la phase organique de la phase aqueuse. Evaporer la phase organique, jusqu'à l'obtention d'un précipité. Dissoudre ce dernier dans 3 mL d'acide acétique glacial, et enfin ajouter quelques gouttes de  $\text{FeCl}_3$  à 1% et 1mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La présence des cardénolides est confirmée par l'apparition d'une couleur vert bleue.

### **II.2.6. Test des huiles volatiles**

Macérer 10 g de PNS dans 40 mL d'eau distillée. Après une agitation de 30 minutes, filtrer l'extrait obtenu, puis ajouter 0,1 mL de NaOH et HCl dilués à 2 mL du filtrat. La formation d'un précipité blanc indique la présence des huiles volatiles.

### **II.2.7. Test des anthocyanes**

Mettre 5 g de PNS dans 100 mL d'eau bouillante pendant 15 minutes. Ensuite, filtrer puis ajouter quelques gouttes de NaOH au filtrat. Le changement de couleur indique la présence des anthocyanes.

### **II.2.8. Test des quinones**

Mettre 1 g de PNS dans 30 mL d'éther de pétrole. Agiter pendant 24h, puis filtrer. Ensuite évaporer pour éliminer le solvant. Enfin ajouter quelques gouttes de NaOH 1M à l'extrait obtenu. Le changement de couleur (jaune rouge ou violet) indique la présence des quinones.

### **II.2.9. Test des phénols**

Introduire 1g de PNS dans 100 mL de méthanol, agiter pendant 24h, puis filtrer. Traiter l'extrait méthanolique de PNS avec 3 à 4 gouttes de chlorures ferriques à 2%. La formation de couleur noire bleuâtre indique la présence de phénols.

## **II.3. Caractérisations spectroscopiques**

### **II.3.1. Spectroscopie UV-visible**

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode d'analyse quantitative et qualitative pour les molécules organiques. Elle se fait en utilisant un spectrophotomètre, en comparant l'énergie transmise à l'énergie incidente, pour chaque longueur d'onde. Les

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

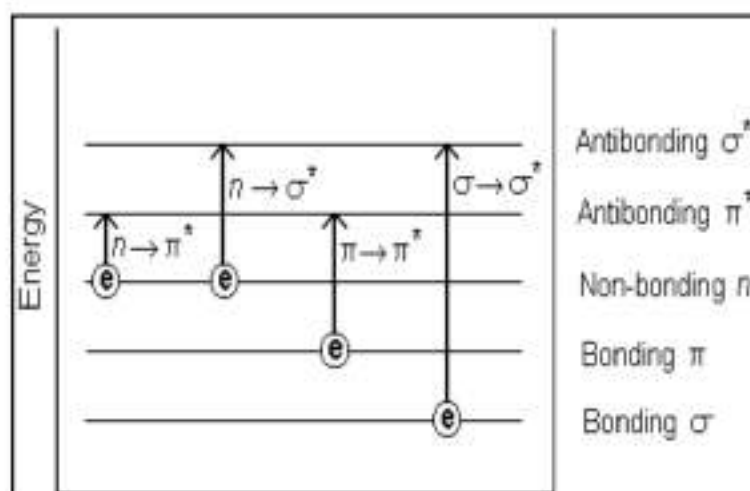
domaines spectraux de l'ultraviolet et du visible couvrent respectivement les intervalles de longueurs d'onde allant de 190 à 400 nm pour l'UV et de 400 à 800 nm pour le visible. L'absorption du rayonnement dans ces régions est associée à des transitions électroniques impliquant les électrons de valence des molécules.

La transition électronique  $\pi\text{-}\pi^*$  est l'excitation d'un électron de l'orbitale  $\pi$  à une autre orbitale d'énergie plus élevée;

La transition  $\sigma\text{-}\sigma^*$  nécessite une énergie plus élevée car la liaison étant en générale très forte, la variation d'énergie ( $\Delta E$ ) entre les niveaux  $\sigma$  et  $\sigma^*$  est très grande;

La transition électronique  $n\text{-}\sigma^*$  est l'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liants) sur une orbitale moléculaire anti-liante  $\sigma^*$ . Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions  $\sigma\text{-}\sigma^*$ ;

La transition  $n\text{-}\pi^*$  qui consiste en une excitation d'un électron non liant  $n$  sur une orbitale  $\pi^*$  anti-liante ([Figure II.1](#)).



[Figure II.1](#). Energies relatives de quelques types de transitions électroniques.

Dans cette étude, les spectres UV-visible ont été enregistrés dans l'eau distillée à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre de marque JENWAY 7315 ([Figure II.2](#)), avec des longueurs d'onde prises entre 200-700 nm.



*Figure II.2.* Spectrophotomètre JENWAY 7315.

### II.3.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge consiste à analyser l'absorption de l'énergie de vibration et de rotation moléculaire entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes sont principalement associées à deux modes de vibrations :

1. **Vibration d'élongation (onde valence):** Deux atomes sont oscillés dans l'axe de leur liaison, ce qui entraîne une variation périodique de leur distance ;
2. **Vibration de déformation:** La variation périodique de l'angle de deux liaisons est due à l'oscillation de deux atomes liés à un troisième.

Un spectre FTIR se subdivise en deux parties:

1. Zone située entre 4000 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , Cette zone correspond au domaine des vibrations de valence qui caractérisent les principales fonctions ;
2. Zone comprise entre 1500 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , appelée zone des empreintes digitales, qui est généralement utilisée pour comparer les spectres des produits avec des témoins.

Dans notre cas, les spectres FTIR des inhibiteurs étudiés ont été enregistrés dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  par un spectromètre SCHIMADZU FTIR de type IR Affinity-1 (*Figure II.3*) à la température ambiante.



*Figure II.3.* Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

### II.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

C'est une technique qui permet d'identifier la structure d'un composé, elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules organiques. Il existe deux modes : Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ), et la résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ).

Pour l'ADTP (2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine), les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à température ambiante, sur un spectromètre de type Bruker à 400 MHz dans du tétraméthylsilane (TMS) ( $\delta = 0,00$ ) et 100 MHz, dans du  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77,0$ ) respectivement.

Toutes les transitions sont faites simultanément par irradiation avec une impulsion multifréquence (large bande). Les déplacements chimiques  $\delta$  des différents signaux sont exprimés en ppm par rapport au signal de référence standard interne.

### II.4. Méthodes expérimentales

#### II.4.1. Méthode chimique

##### II.4.1.1. La perte de masse (gravimétrie)

Cette méthode constitue une approche largement utilisée pour l'évaluation de la corrosion, en raison de sa simplicité de mise en œuvre et du fait qu'elle ne requiert pas un appareillage expérimental.

Le principe de cette méthode repose sur la détermination de la variation de masse ( $\Delta m$ ) d'un échantillon de surface donnée (S), après une durée d'immersion (t) dans un milieu corrosif. Les valeurs obtenues permettent de calculer la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice (E.I), à l'aide des relations mathématiques correspondantes présentées ci-dessous.

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad \text{Eq.II.1}$$

$$E.I = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}}{V_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad \text{Eq.II.2}$$

Où :

$\Delta m = m_1 - m_2$  : variation de la masse entre la masse initiale ( $m_1$ ) et la masse finale ( $m_2$ ) en (g)

après un temps d'immersion;

S : surface du métal ( $\text{cm}^2$ ) ;

t : temps d'immersion (h) ;

$V_{corr}^{\circ}$  et  $V_{corr}$  : vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur ( $\text{g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ).

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

### II.4.2. Méthodes électrochimiques

Il existe des méthodes stationnaires et des méthodes non-stationnaires appelées transitoires.

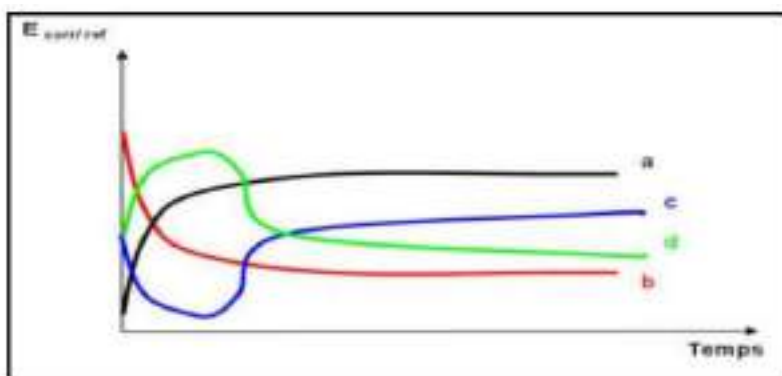
#### II.4.2.1. Méthodes stationnaires

Elles permettent d'examiner un système se trouvant à proximité de l'état d'équilibre thermodynamique, en intégrant l'ensemble des couples redox présents dans la solution [2].

##### II.4.2.1.1. Suivi du Potentiel à Circuit Ouvert (OCP)

Aussi appelé potentiel en circuit ouvert (Open Circuit Potential, OCP), potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre [3]. Le suivi temporel du potentiel de corrosion a permis, d'une part, d'acquérir des informations préliminaires concernant les phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte, tels que la corrosion et la passivation. D'autre part, ce suivi a facilité la détermination du temps d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire, condition indispensable pour la réalisation des mesures potentiodynamique et d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel mesurée en circuit ouvert correspond au potentiel de corrosion ; cependant, cette grandeur ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques impliquées et ne permet pas d'estimer directement la vitesse de corrosion [4].

Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps sont représentées sur la **Figure II.4**.



**Figure II.4.** Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.

- a- Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (cathodique), il y a une passivation de la surface.
- b- Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble), il y a une attaque (dissolution).
- c- La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal.
- d- Le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

### II.4.2.1.2. Polarisation Potentiodynamique (PDP)

Cette méthode consiste à soumettre l'échantillon à une variation contrôlée du potentiel par rapport à une électrode de référence, tout en mesurant simultanément la densité de courant induite à l'interface de l'électrode de travail.

À l'aide d'un générateur de courant externe et d'une contre électrode, un courant est imposé à travers l'électrode métallique, perturbant ainsi son état stationnaire et induisant l'établissement d'un nouveau potentiel à sa surface. La relation entre le potentiel électrochimique ( $E$ ) et la densité de courant ( $i$ ), représentée sous forme de courbes  $E = f(i)$  ou  $i = f(E)$ , constitue ce que l'on appelle les courbes de polarisation. Étant donné que la vitesse globale du processus électrochimique est gouvernée par l'étape cinétiquement limitant, l'analyse de ces courbes permet d'estimer la vitesse de corrosion du matériau. En outre, cette approche permet d'extraire des paramètres électrochimiques fondamentaux, tels que la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  ( $A.cm^{-2}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel anodique et cathodique, ainsi que la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

La **Figure II.5** présente l'extrapolation des branches de Tafel jusqu'au potentiel de corrosion, utilisée pour déterminer la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) lors d'une polarisation potentiodynamique. Cette méthode, partiellement dérivée de la formulation théorique de l'équation de Butler-Volmer, permet d'accéder expérimentalement à divers paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode ( $\eta = E - E_{corr}$ ) est décrite par une forme simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left( \exp \left( \frac{2,303}{b_a} \eta \right) - \exp \left( \frac{-2,303}{b_c} \eta \right) \right) \quad \text{Eq.II.3}$$

Où ;

$i_a$  et  $i_c$  : densités de courant partiel anodique et cathodique respectivement ;

$i_{corr}$  : densité de courant de corrosion ;

$F$  : constante de Faraday ;

$R$  : constante universelle des gaz parfaits ;

$T$  : température absolue ;

$n$  : nombre d'électrons transférés ;

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge ;

$b_a$  et  $b_c$  : pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2,303.R.T}{\alpha.n.F} \quad \text{Eq.II.4}$$

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

$$b_c = \frac{2,303.R.T}{(1-\alpha)n.F} \quad \text{Eq.II.5}$$

Lorsque la surtension ( $\eta$ ) atteint une valeur suffisamment élevée, l'une des deux réactions électrochimiques (anodique ou cathodique) devient négligeable devant l'autre. Dans ce cas, la densité de courant totale ( $i_{corr}$ ) est principalement gouvernée par la réaction dominante, qu'elle soit anodique ou cathodique.

Dans ce contexte, après simplification de l'équation de Butler-Volmer, une nouvelle relation liant la surtension de l'électrode au logarithme de la densité de courant mesurée a été établie, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{\eta a}{ba} \text{ pour la branche anodique} \quad \text{Eq.II.6}$$

$$\log i = a + \frac{\eta c}{bc} \text{ pour la branche cathodique} \quad \text{Eq.II.7}$$

Où ; a est une constante.

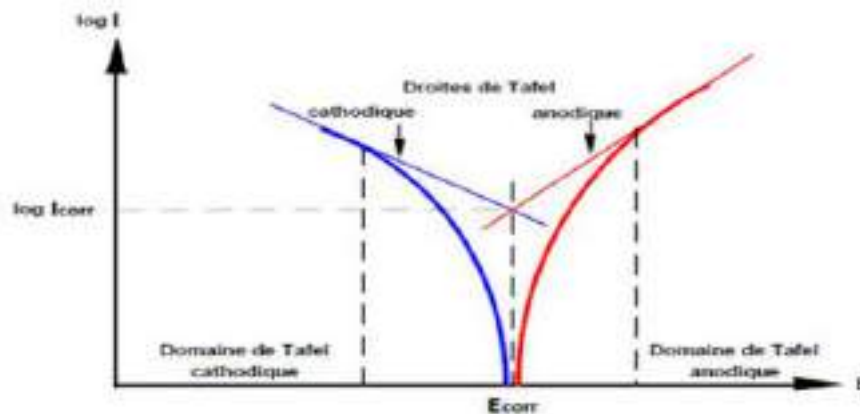


Figure II.5. Droites de Tafel.

Cette méthode reste néanmoins limitée pour l'analyse des mécanismes électrochimiques complexes comportant plusieurs étapes réactionnelles aux cinétiques différentes, ce qui est fréquemment observé dans les phénomènes d'inhibition. Dans de tels cas, il est indispensable de recourir à des techniques électrochimiques transitoires (non stationnaires).

### II.4.2.2. Techniques transitoires

Elles offrent la possibilité de distinguer les différents processus électrochimiques en fonction de leurs temps de relaxation. Dans le domaine de l'étude de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique s'impose comme l'une des techniques les plus répandues, en raison de son caractère non destructif et de sa capacité à fournir une analyse fine et détaillée des mécanismes électrochimiques intervenant aux interfaces électrode/électrolyte [5].

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

### II.4.2.2.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Elle constitue une technique précise pour la caractérisation des processus électrochimiques à l'interface métal/solution, incluant le transfert de charge, la formation de couches passives et les phénomènes de diffusion. Chaque mécanisme électrochimique est associé à une constante de temps caractéristique ( $\tau$ ), permettant leur identification distincte dans le spectre d'impédance. La SIE permet également d'évaluer quantitativement l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et d'en approfondir la compréhension mécanistique.

Le principe fondamental de la SIE repose sur l'analyse de la réponse en courant d'un système électrochimique soumis à une perturbation contrôlée du potentiel. Lorsqu'un signal sinusoïdal est appliqué, la réponse en courant qui en résulte est également sinusoïdale, mais présente un déphasage  $\varphi$  par rapport à la perturbation en potentiel  $\Delta E$ . En mode potentiostatique, cette perturbation est généralement décrite par l'équation suivante :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Eq.II.8}$$

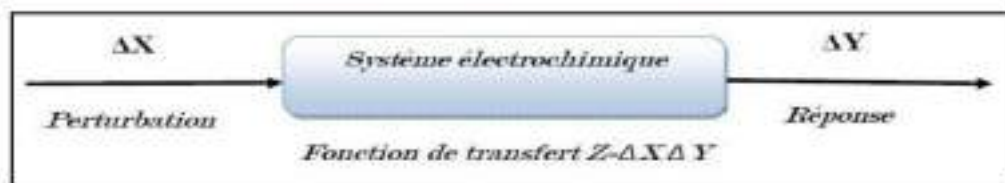
Où ;  $\omega = 2\pi f$  (pulsation en rad/s) ;  $f$  : fréquence (Hz).

La réponse en courant du système s'exprime sous la forme suivante :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.II.9}$$

Où ;  $\varphi$  : déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

La **Figure II.6** illustre un schéma électrique équivalent représentant le comportement de la cellule électrochimique soumise à une perturbation temporelle, en courant ou en potentiel, de pulsation  $2\pi f$ . Ce comportement est caractérisé par la fonction de transfert, représentée par l'impédance électrochimique complexe  $Z(2\pi f)$ , dont la valeur dépend directement de la pulsation appliquée.



**Figure II.6.** Schéma du principe de l'impédance électrochimique.

Sur le plan expérimental, cette méthode consiste à appliquer à une cellule électrochimique une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou, alternativement, un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer la réponse en courant  $I$  (ou, respectivement, la tension  $E$ ). Dans le cadre de la présente étude, la perturbation appliquée a été exclusivement de nature potentiodynamique.

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

Par définition, l'impédance  $Z(\omega)$  correspond au rapport entre la perturbation imposée (en potentiel ou en courant) et la réponse associée du système électrochimique, comme illustré à la **Figure II.7**.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) \quad \text{Eq.II.10}$$

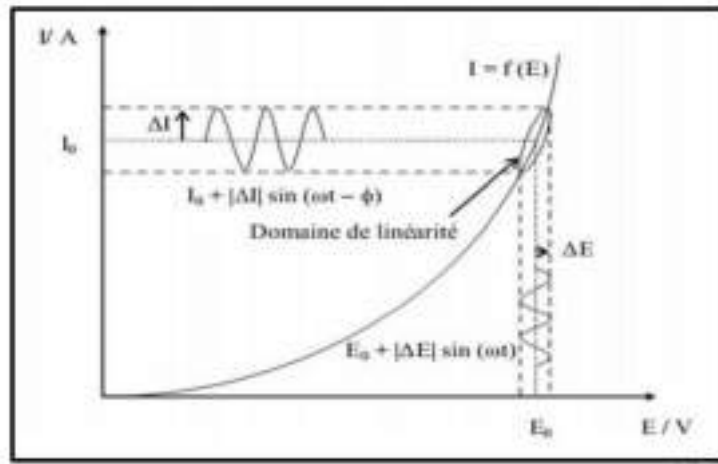
Elle est définie comme un nombre complexe  $Z(\omega)$ , caractérisé par son module  $|Z|$  et son angle de phase  $\phi$ , correspondant au rapport suivant :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_i(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{Eq.II.11}$$

Avec :

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2} \quad \text{Eq.II.12}$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad \text{Eq.II.13}$$



**Figure II.7.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les différents processus intervenant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être différenciés en fonction de leur dynamique. Les phénomènes électrochimiques rapides, tels que le transfert de charge, dominent la réponse du système aux hautes fréquences, tandis que les processus plus lents, tels que le transport de matière (diffusion, adsorption), se manifestent préférentiellement dans le domaine des basses fréquences.

### II.4.2.2. Représentation traditionnelle des données

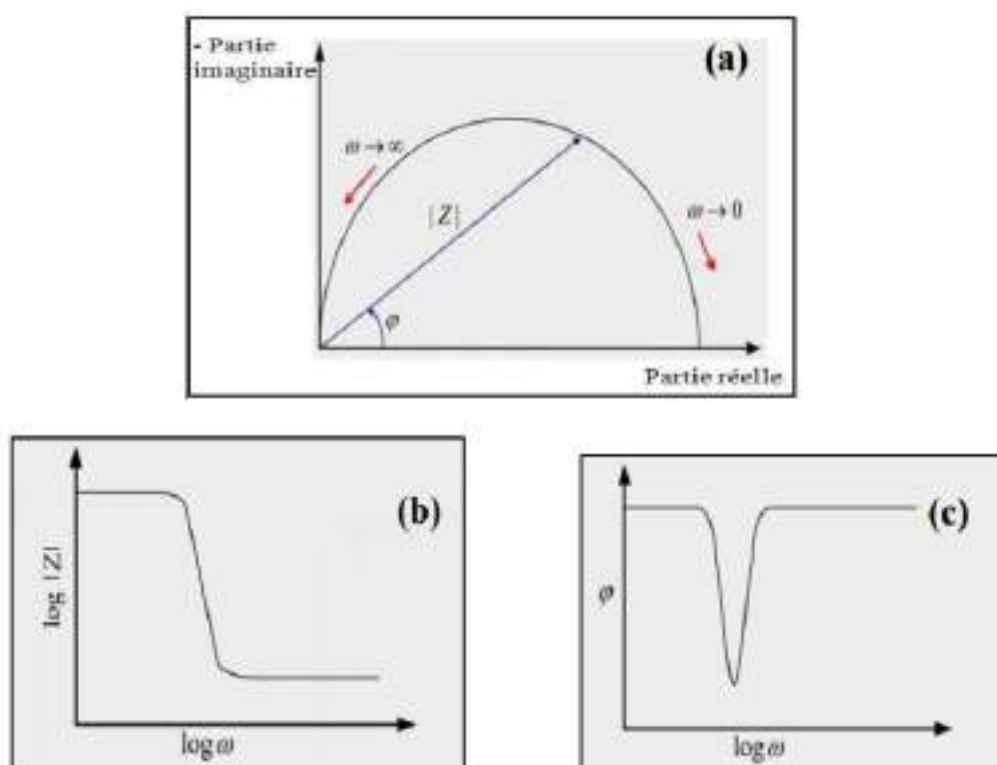
Deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique sont couramment utilisés :

- ✓ La représentation de Nyquist consiste à tracer, sur un repère orthonormé, la partie imaginaire négative de l'impédance  $-Z_{im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $-Z_{Re}(\omega)$  pour différentes fréquences (**Figure II.8.a**).

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

- ✓ La représentation de Bode comprend deux graphes : l'un présentant le module de l'impédance  $|Z|$  (**Figure II.8.b**), et l'autre illustrant la phase  $\varphi$  de l'impédance (**Figure II.8.c**), tous les deux en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance offrent des visualisations distinctes mais complémentaires des données expérimentales [6]. La représentation de Bode est privilégiée lorsque les informations présentes aux hautes fréquences sont masquées dans le diagramme de Nyquist. Inversement, l'identification de phénomènes caractéristiques se produisant à l'interface électrode/électrolyte est souvent facilitée par l'analyse du diagramme de Nyquist.



**Figure II.8.** Représentation de l'impédance électrochimique (a) Nyquist, (b) Bode en fonction du module et (c) en fonction de l'angle de phase.

### II.4.2.2.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents

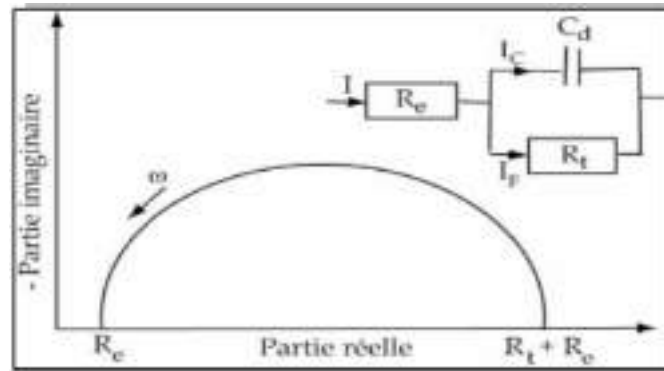
L'interprétation des diagrammes d'impédance électrochimique permet d'identifier les différents phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte. Donc il est essentiel de modéliser les spectres d'impédance du système électrochimique à l'aide d'un Circuit Electrique Equivalent (CEE). Cette modélisation permet d'extraire les paramètres électriques (résistances, capacités, inductances,...etc.) associés à chaque élément du circuit, lesquels possèdent une signification physique précise. Les modèles ainsi définis sont ensuite ajustés aux données expérimentales afin de déterminer les paramètres pertinents à la compréhension

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

du système étudié. L'ajustement des données expérimentales a été réalisé à l'aide du logiciel EC-Lab.

### ➤ Transfert de charge

L'interface métal/solution peut être modélisée par un circuit électrique équivalent (circuit de Randles). Dans ce modèle,  $R_e$  représente la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes de mesure,  $C_{dc}$  correspond à la capacité de la double couche et  $R_{tc}$  désigne la résistance pure associée au transfert de charge lors d'un processus faradique [7]. Il convient de souligner que  $C_{dc}$  et  $R_{tc}$  sont disposées en parallèle afin de représenter le fait qu'à l'interface, la formation de la double couche (modification de la répartition des charges électriques) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface lors des réactions électrochimiques) se produisent de manière simultanée. Par conséquent, l'expression globale du courant  $I$  circulant dans le système s'écrit :  $I = I_F + I_C$  (**Figure II.9**).



**Figure II.9.** Diagramme de Nyquist et son CEE.

### ➤ Hétérogénéité de surface

Dans certains cas, les diagrammes d'impédance électrochimique présentent une dispersion en fréquence (comportement non idéal), attribuable à la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Le demi-cercle, qui modélise la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist, apparaît fréquemment déformé ou aplati (**Figure II.10**). Dans ce cas, la modélisation de la double couche par une capacité idéale devient insuffisante. Un élément à phase constante (CPE) a donc été introduit afin de rendre compte de la non-idéalité des capacités [8]. Cet élément, caractérisé par le paramètre  $n$ , est incorporé dans la modélisation du CEE et est défini par l'équation (Eq.II.14) [9]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n} \quad \text{Eq.II.14}$$

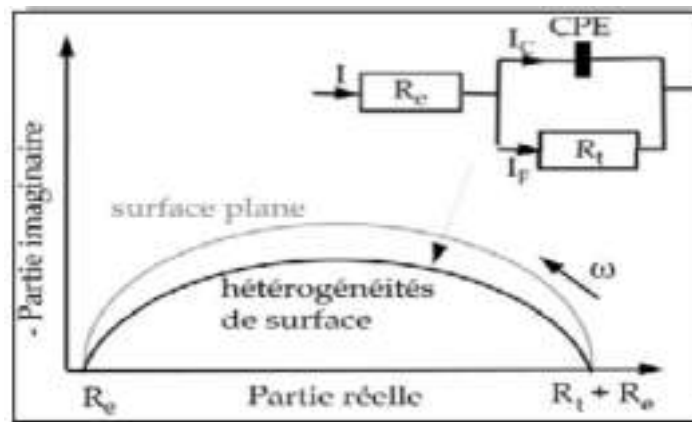
Où ;  $Q$  : capacité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$ );

$\omega$  : fréquence angulaire ;

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

$n$ : ( $0 < n < 1$ ) traduit la non idéalité par rapport à une capacité pure ( $n = 1$ ).

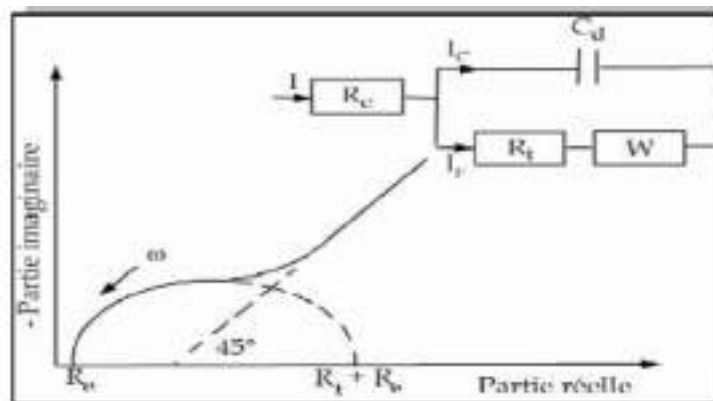
Le paramètre  $n$  est employé pour quantifier les irrégularités résultant de la rugosité de la surface ou de l'adsorption de l'inhibiteur [10].



**Figure II.10.** Diagramme de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et son CEE.

### ➤ Diffusion

Lorsqu'un phénomène de transport de matière est présent, le diagramme de Nyquist se distingue par une boucle capacitive aux hautes fréquences, attribuée au transfert de charge, tandis qu'aux basses fréquences, il affiche une droite inclinée de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des parties réelles [11]. Le CEE comprend systématiquement une résistance de l'électrolyte en série avec la  $C_{dc}$ , cette dernière étant placée en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg (W) ainsi que  $R_{tc}$  (**Figure II.11**).



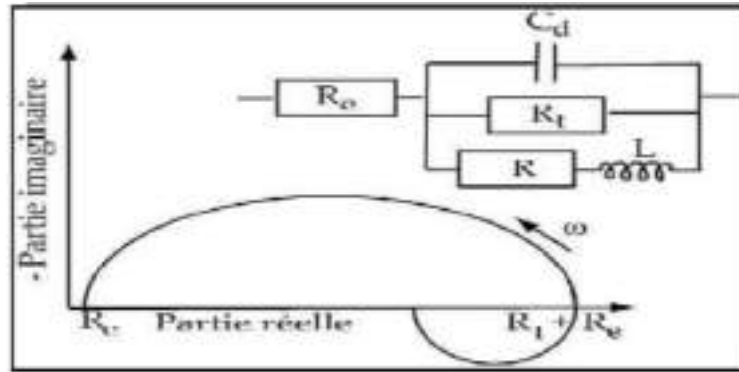
**Figure 11.** Diagramme de Nyquist lors d'une diffusion et son CEE.

### ➤ Adsorption

Au cours du processus de corrosion, les espèces chimiques issues de l'inhibiteur et/ou de l'électrolyte peuvent s'adsorber à la surface de l'électrode. Ce phénomène se manifeste sur le diagramme de Nyquist par l'apparition d'une boucle inductive aux basses fréquences.

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

Le CEE modélisant ce comportement comprend une résistance (R) et une inductance (L) raccordées en parallèle au circuit de Randles (*Figure II.12*).



**Figure 12.** Diagramme de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son CEE.

Différents types de CEE existent, chacun représentant un système spécifique. La configuration de chaque composant, ainsi que leur ordre d'agencement, revêt une importance capitale tant pour le calcul de l'impédance que pour la clarté du modèle. Il convient de respecter la logique physique du système : les processus successifs sont modélisés par des éléments en série, tandis que les processus concomitants sont représentés par des éléments en parallèle [12].

### II.4.3. Détermination des grandeurs thermodynamiques

#### ➤ Modèles d'isothermes d'adsorption

Elles constituent des outils essentiels pour étudier les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique. Afin de les analyser, le taux de recouvrement  $\theta$  est déterminé en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption ont été appliqués, notamment ceux de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El-Awady et *al.*, conformément à leurs équations respectives (Eq.II.15- Eq.II.20) :

$$\textbf{Langmuir} \quad \frac{C_{inb}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inb} \quad \text{Eq.II.15}$$

$$\textbf{Temkin} \quad e^{(-2\theta)} = K_{ads} \cdot C_{inb} \quad \text{Eq.II.16}$$

$$\textbf{Freundlich} \quad \log \theta = \log K_{ads} + n \log C_{inb} \quad \text{Eq.II.17}$$

$$\textbf{Frumkin} \quad \left[ \frac{\theta}{1} \right] e^{(-2\theta)} = K_{ads} \cdot C_{inb} \quad \text{Eq.II.18}$$

$$\textbf{Flory-Huggins} \quad \log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log K_{ads} + a \log(1 - \theta) \quad \text{Eq.II.19}$$

$$\text{El-Awady et al.} \quad \log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K_{ads} + y \log C \quad \text{Eq.II.20}$$

Où ;  $K_{ads}$  : coefficient d'adsorption;

$C_{inh}$  : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte ;

$\Theta$  : taux de recouvrement sur le métal ( $\Theta = E/100$ ) ;

$a$  : paramètre d'interaction moléculaire ;

$1/y$  : nombre de molécules inhibitrices occupant un site actif où ;  $K$  est la constante de liaison, donnée par :  $K = K'(1/y)$  [13].

### ➤ L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ )

La constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) est reliée à  $\Delta G_{ads}^\circ$  conformément à l'expression thermodynamique de Gibbs suivante:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55,5 \cdot K_{ads}) \quad \text{Eq.II.21}$$

Où ;  $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 0,008314 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K).

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

### ➤ L'énergie d'activation ( $E_a$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_a^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S_a^\circ$ )

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) ainsi que les paramètres thermodynamiques, à savoir la variation d'enthalpie standard ( $\Delta H_a^\circ$ ) et la variation d'entropie standard ( $\Delta S_a^\circ$ ), peuvent être déterminés à partir des deux formulations de l'équation d'Arrhénius.

La première représentation de l'équation d'Arrhénius (Eq.II.22) a permis de déterminer l'énergie d'activation ( $E_a$ ) à différentes températures.

$$\log i_{corr} = -\frac{E_a}{2.303RT} + \log A \quad \text{Eq.II.22}$$

Où ;  $i_{corr}$ : densité de courant de corrosion ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ );

$A$  : constante d'Arrhénius;

$E_a$  : énergie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ );

$R$  : constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );

$T$  : température absolue (K).

La seconde forme de l'équation d'Arrhénius (Eq.II.23) permet de déterminer  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$ . Ces paramètres sont extraits respectivement de la pente  $-\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$  et de l'ordonnée à l'origine  $\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)$  de la droite correspondante.

$$\ln \frac{i_{corr}}{T} = \ln \left( \frac{R}{Nh} \right) + \left( \frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \right) \quad \text{Eq.II.23}$$

Où ; h : constante de Planck ;

N : nombre d'Avogadro;

### II.5. Caractérisations de surfaces

#### II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue l'une des techniques les plus couramment utilisées pour l'étude de la topographie des surfaces à l'échelle microscopique. Elle repose sur les interactions entre un faisceau d'électrons et la matière, permettant l'obtention d'images de surface à haute résolution. Le principe de fonctionnement du MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons primaires. L'interaction de ce faisceau avec l'échantillon entraîne l'émission de différents signaux, notamment des électrons secondaires et rétrodiffusés, qui sont collectés par des détecteurs appropriés afin de reconstruire une image tridimensionnelle virtuelle de la surface analysée. L'analyse chimique élémentaire est réalisée à l'aide du mode EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), qui permet de détecter et de mesurer l'énergie des rayons X caractéristiques émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique [14]. Chaque élément chimique émet des photons X d'énergie spécifique, ce qui permet d'obtenir un spectre caractéristique et d'identifier la composition élémentaire de la zone analysée.

Dans ce travail, les morphologies de surface des échantillons d'aluminium 5086, en l'absence et en présence d'inhibiteurs, ont été examinées par MEB-EDX à l'aide d'un microscope de marque QUANTA 650 FEG (*Figure II.13*).



*Figure II.13.* MEB-EDX.

### II.5.1. Profilométrie

Le profilomètre optique est un microscope dans lequel la source lumineuse est utilisée pour analyser la topographie de la surface.

Des images 3D de la surface de l'alliage d'aluminium ont été obtenues à l'aide du profilomètre CT 100 assisté du logiciel Scan CT8 avec un pas de balayage de  $3\mu\text{m}$  respecté (*Figure II.14*), afin de mettre en évidence les changements topographiques de la surface avant et après immersion dans les solutions corrosives en absence et en présence des inhibiteurs d'étude.



*Figure II.14.* Profilomètre.

### II.6. Montage électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée, en utilisant un Potentiostat/Galvanostat de type biologique SP 150, associé au logiciel EC-Lab v11.27. La cellule utilisée est en verre comportant trois électrodes: une électrode de travail en aluminium 5086, enrobée dans une résine époxy de surface  $1\text{cm}^2$ , une électrode de référence (Ag/AgCl), et une électrode auxiliaire en platine à fil (*figure II.15*), et comme électrolytes HCl à 1M et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M, en absence et en présence de l'Extrait de la Pâte de Nigella Sativa (EPNS) ou de 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine (ADTP).



Figure II.15. Montage électrochimique.

### II.6.1. Matériau d'étude

#### II.6.1.1. Composition chimique de l'aluminium

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'aluminium 5086 (Al-5086), dont la composition en pourcentage massique est présentée dans le [Tableau II.1](#).

Les échantillons d'aluminium utilisés sont coupés en forme cylindrique et enrobés par une résine époxy, de 1cm<sup>2</sup> de surface. Avant chaque essai électrochimique, l'électrode de travail subit un polissage au papier abrasif de carbures de silicium (SiC) de différentes granulométries (800, 1200, 2400 et 4000), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage avec du méthanol et enfin un séchage à l'air froid.

Tableau II.1. Composition chimique de l'aluminium 5086.

| Element    | Si   | Fe   | Cu   | Mn        | Mg        | Cr           | Zn   | Ti   | Al      |
|------------|------|------|------|-----------|-----------|--------------|------|------|---------|
| [ ]<br>(%) | 0,40 | 0,50 | 0,10 | 0,2 à 0,7 | 3,5 à 4,5 | 0,05 à 0,025 | 0,25 | 0,15 | Balance |

### II.6.2. Milieux d'étude

Nous avons utilisé différents milieux, à savoir :

- Acide chlorhydrique HCl à 1M préparée à partir d'une solution commerciale concentrée à 37 % de marque Sigma-Aldrich, en présence des différentes concentrations de l'EPNS.
- HCl à 1M en présence des différentes concentrations de l'ADTP.
- Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M préparée à partir d'une solution commerciale concentrée à 98 % de marque Sigma-Aldrich, en présence des différentes concentrations de l'EPNS.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M en présence des différentes concentrations de l'ADTP.

## Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

L'effet de la température a été étudié, en présence de l'EPNS aux températures 288, 298, 308 et 318K, et en présence de l'ADTP à 298K.

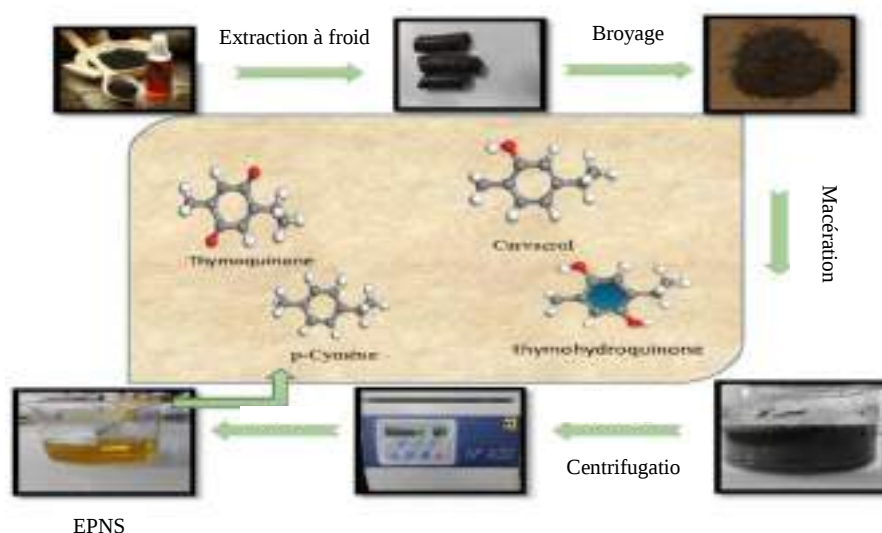
### II.6.3. Inhibiteurs d'étude

#### ➤ L'Extrait de la Pâte de *Nigella Sativa* (EPNS)

La pâte de *Nigella Sativa* ramenée d'Istanbul (Turquie) a été obtenue par extraction de son huile à froid. Dans notre étude, deux méthodes d'extraction ont été utilisées: macération et par Soxhlet.

##### 1. Macération

La pâte de *Nigella Sativa* a été broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, puis macérée pendant 24 heures dans HCl à 1M. Après centrifugation, le surnageant (EPNS) a été récupéré et utilisé, dans notre étude, comme inhibiteur de corrosion écologique ([Figure II.16](#)).



[Figure II.16](#). Préparation de l'EPNS.

##### 2. Extraction par Soxhlet

L'extraction par Soxhlet de la pâte de *Nigella Sativa*, constitue un procédé rigoureux visant à obtenir l'EPNS, en utilisant le méthanol comme solvant. Sous l'effet du chauffage, le solvant circule de manière continue à travers la matrice végétale, permettant ainsi l'extraction progressive ([Figure II.17](#)).

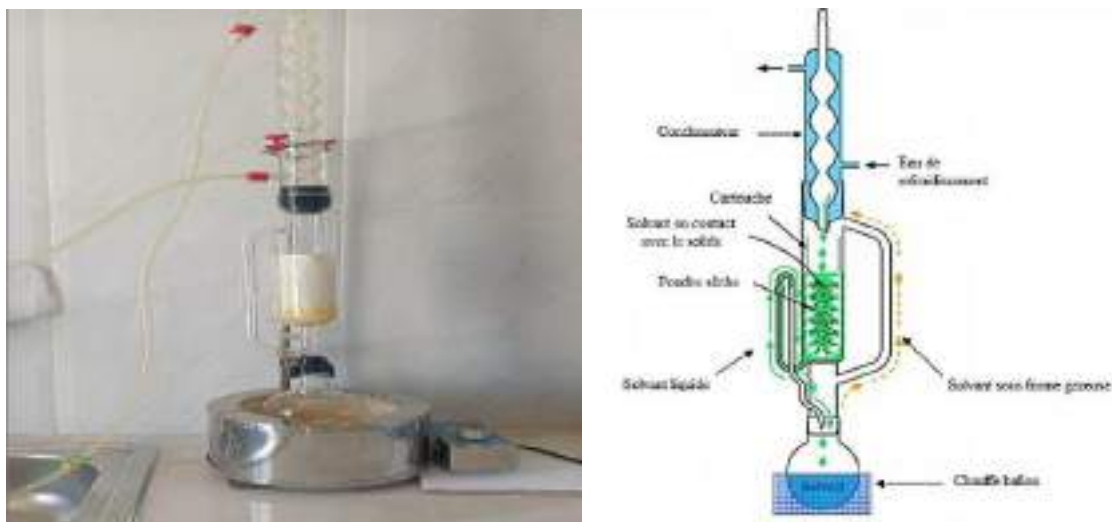


Figure II.17. Extraction par Soxhlet.

### ➤ Synthèse de la 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine (ADTP)

Une solution de chlorhydrate de guanidine (1 mmol) et de 2,4-pentanedione (1,2 mmol) dans 15 mL d'eau a été agitée vigoureusement à température ambiante pendant 30 min. Le carbonate de sodium (0,7 mmol) a ensuite été porté au reflux pendant 3h. Après achèvement de la réaction (suivi par CCM), le mélange a été refroidi à température ambiante, conduisant à la formation d'un précipité blanc correspondant au composé attendu. Le solide obtenu a été isolé par filtration, lavé à l'eau distillée, puis séché à l'air pour donner la 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine sous forme pur (ADTP) (Figure II.18).

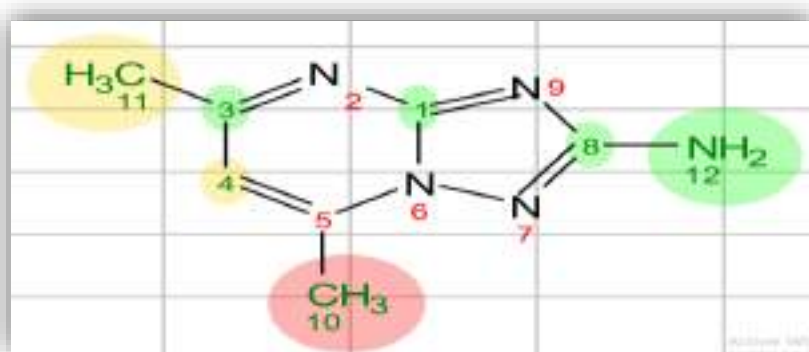


Figure II.18. Structure chimique de l'ADTP.

### II.6.4. Conditions expérimentales

- Les mesures de la PM, à 298K, de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS, ont été effectuées aux différents temps d'immersions (2, 4, 6, 8, 10 et 12h).
- Les mesures de la PM, de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M en présence de l'EPNS aux différentes concentrations, ont été effectuées à 298K, aux temps d'immersion suivants : 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 48 et 72h.
- Pour les courbes de l'OCP, le potentiel de corrosion ( $E_{ocp}$ ) tend à se stabiliser après 75min d'immersion de l'aluminium 5086 dans les deux milieux d'étude.
- L'étude du comportement électrochimique, de l'Al-5086 dans HCl à 1M / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M en absence et en présence des inhibiteurs (EPNS / ADTP), a été réalisée par la SIE, en procédant à un balayage de  $10^5$  à  $10^{-2}$  Hz avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV par décade.

$R_{tc}$ ,  $R_s$  et  $CPE_{dc}$  ont été obtenues par l'ajustement des Nyquists. L'efficacité inhibitrice a été calculée suivant l'équation suivante :

$$E.I (\%) = \frac{(R_{tc} - R_{tc}^{\circ})}{R_{tc}} \times 100 \quad \text{Eq.II.24}$$

Où ;  $R_{tc}^{\circ}$  et  $R_{tc}$  sont les résistances de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

- Les courbes de polarisations ont été obtenues dans un domaine de  $\pm 250$  mV par rapport au potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. L'efficacité inhibitrice est calculée selon l'équation suivante :

$$E.I (\%) = \frac{(i_{corr}^{\circ} - i_{corr})}{i_{0,corr}} \times 100 \quad \text{Eq.II.25}$$

Où ;  $i_{corr}^{\circ}$  et  $i_{corr}$  sont les valeurs respectives des densités de courant de corrosion de l'aluminium en absence et en présence de l'inhibiteur.

### II.7. Conclusion

La préparation de l'inhibiteur (EPNS) a été réalisée selon un protocole d'extraction standardisé à partir de matière végétale, en veillant à préserver l'intégrité des composés bioactifs. Alors que l'ADTP a été obtenue par synthèse organique.

Afin de mieux comprendre la nature chimique de l'inhibiteur et son rôle dans le processus d'adsorption, des techniques de caractérisation telles que : UV-visible, FTIR,

## ***Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales***

---

RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ainsi que des analyses phytochimiques ont été employées. Ces approches ont permis d'identifier les composés bioactifs présents dans les inhibiteurs.

Des techniques électrochimiques (OCP, PPD et SIE) et gravimétrique (PM) ont été utilisées pour analyser les mécanismes d'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans les deux milieux corrosifs ( $\text{HCl}$  à 1M et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M). Ces méthodes ont offert une analyse détaillée de l'évolution de l'interface électrode/électrolyte.

L'état de surface de l'Al-5086 a été examiné avant et après immersion dans les solutions corrosives, en absence et en présence des inhibiteurs, par MEB-EDS et profilométrie. Ces analyses ont permis de visualiser les altérations morphologiques induites par la corrosion et d'évaluer l'efficacité protectrice des inhibiteurs testés.

### Références bibliographiques

- [1]. A.Behloul, contribution à l'étude phytochimique et biologique des parties aériennes de la fumeterre ,*fumaria officinalis* L; Fumariaceae de la region d' EL Harrach. Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'étude médicales spécialisée à l'Université Badji Mokhtar –Annaba (2020).
- [2]. W.B.Rossiter, F.J.Hamilton. (1986) « Physical methods of chemistry ». Electrochemical methods, vol. 2, New-York : John Wiley & sons, Inc,p.904.
- [3]. S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA, Lyon (1984).
- [4]. Faustin M. (2013) « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique à 1M: application à l'*Aspidosperma album* et *Geissospermum leave* (Apocynacées) » (Thèse de doctorat, Antilles-Guyane).
- [5]. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J.and Zoski, C. G.(1980) « Electrochemical methods: fundamentals and applications» (2). New York: wiley.
- [6]. C. Gabrielli. (1994) «Mesures d'impédances ». Technique de l'ingénieur, p.2210.
- [7]. C. Gabrielli. (1994) «Mesures d'impédances ». Technique de l'ingénieur, p.2210.
- [8]. P.Singh, D.S.Chauhan, S.S.Chauhan, G.Singh, and M.A.Quraishi. (2019) «Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process ». Journal of Molecular Liquids, 286, p.110903
- [9]. E. A. Noor and A.H.Al-Moubaraki. (2019) « Continuous Studies on Using Camel's Urine as Nontoxic Corrosion Inhibitor-Corrosion Inhibition of Al–Cu Alloy in Alkaline Solutions». Arabian Journal for Science and Engineering, 44(1), p.237-250
- [10]. M. C.Luna, T. Le Manh, R.C.Sierra, J.M. Flores, L.L. Rojas and E.A. Estrada. (2019) «Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor». Journal of Molecular Liquids,289, p.111106.
- [11]. W. Trabelsi. (2006) « Recherche de nouveaux prétraitements non toxiques à base de molécules de silane pour la protection de l'acier galvanisé contre la corrosion ». Thèse de doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées et de Technologies, Tunis
- [12]. J.B. Jorcin. (2007) « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ». Thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [13]. I. E. Uwah, P. C.Okaforand, V.E. Ebiekpe. (2013) « Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions and their adsorption characteristics ». Arabian journal of chemistry, 6(3), p.285-293.
- [14]. C.Esnouf. (2011) « Caractérisation microstructurale des matériaux - Analyse par les rayonnements X et électronique ». Presses polytechniques et universitaires romandes, Edition Metis Lyon Tech.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

## Chapitre III. Résultats et discussion

---

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de deux inhibiteurs organiques (extrait de la Pâte de *Nigella Sativa* (*EPNS*) et 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidine (*ADTP*)) sur la corrosion de l'aluminium 5086 dans deux milieux (HCl à 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M). La composition de l'*EPNS* a été obtenue par FTIR, UV-visible et phytochimie, alors que celle de l'*ADTP* a été obtenue par FTIR, RMN <sup>13</sup>C et RMN <sup>1</sup>H. L'effet inhibiteur de l'*EPNS* et l'*ADTP* dans les différents milieux corrosifs, a été étudié par plusieurs méthodes expérimentales (la Perte de Masse (PM), la Polarisation Potentiodynamique (PPD), et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)).

L'effet de température a été étudié à 288, 298, 308 et 318K, en absence et en présence de l'*EPNS* dans les deux milieux, ainsi que la détermination des grandeurs thermodynamiques.

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption, pour mieux comprendre les interactions (molécules inhibitrices/surface de l'aluminium 5086) et de déterminer le type d'adsorption,

La caractérisation de l'état de surface de l'aluminium 5086, en absence et en présence des inhibiteurs, a été faite par MEB-EDS et Profilométrie.

### III.2. Analyses phytochimiques

Nous avons effectué des analyses phytochimiques de la Pâte de *Nigella Sativa* (*PNS*), à l'aide de réactifs de révélation spécifiques ([Tableau III.1](#)). Leurs résultats sont classés en fonction de différentes observations telles que :

- ✓ Réaction négative : si le réactif ne produit aucune précipitation ni coloration.
- ✓ Réaction positive : si le réactif produit une précipitation ou une coloration, traduisant la présence de composés chimiques recherchés.

## Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.1.** Résultats de l'analyse phytochimique.

| Test             | Résultat                     |
|------------------|------------------------------|
| Alcaloïdes       | (+) ( <i>Figure III.1</i> )  |
| Saponines        | (++) ( <i>Figure III.2</i> ) |
| Flavonoïdes      | (-) ( <i>Figure III.3</i> )  |
| Tanins           | (+) ( <i>Figure III.4</i> )  |
| Cardénolides     | (+) ( <i>Figure III.5</i> )  |
| Huiles volatiles | (+) ( <i>Figure III.6</i> )  |
| Anthocyanes      | (+) ( <i>Figure III.7</i> )  |
| Quinones         | (+) ( <i>Figure III.8</i> )  |
| Phénol           | (+) ( <i>Figure III.9</i> )  |



*Figure III.1.* Test des alcaloïdes.



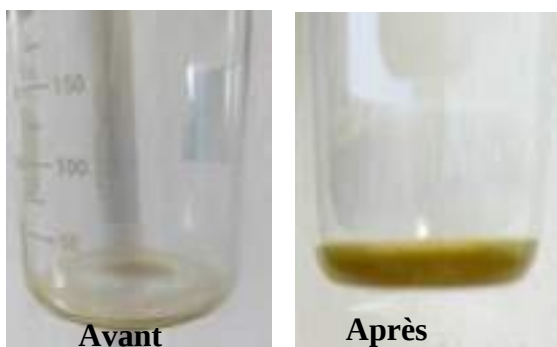
*Figure III.2.* Test des saponines.



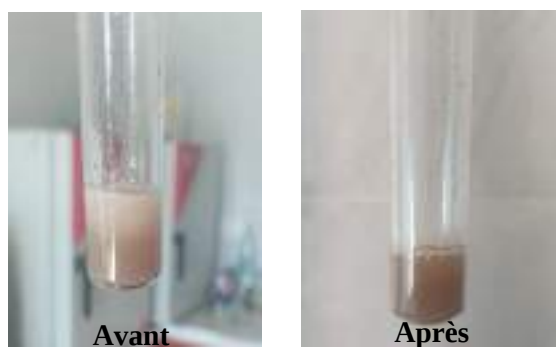
*Figure III.3.* Test des flavonoïdes.



*Figure III.4.* Test des tanins.



**Figure III.5.** Test des Cardenolides.



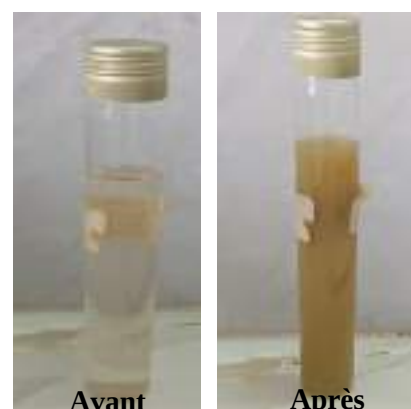
**Figure III.6.** Test des huiles volatiles.



**Figure III.7.** Test des Anthocyanes



**Figure III.8.** Test des quinones



**Figure III.9.** Test des phénols.

Les résultats de l'analyse phytochimique indiquent que la *PNS* contient des alcaloïdes, des saponines, des tanins, des cardénolides, des huiles volatiles, des anthocyanes, des quinones et des phénols. Le choix du *PNS* comme inhibiteur de corrosion revient à la présence des atomes oxygènes et azotes, ainsi que les doublets du cycle aromatique dans les composés mentionnés précédemment.

### III.3. Analyses physicochimique de l'ADTP

#### III.3.1. Spectroscopie RMN

La structure de l'ADTP est pleinement corroborée par les données RMN multidimensionnelles extraites du spectre fourni, révélant une cohérence parfaite entre les signaux observés et la numérotation standard de ce système bicyclique fusionné.

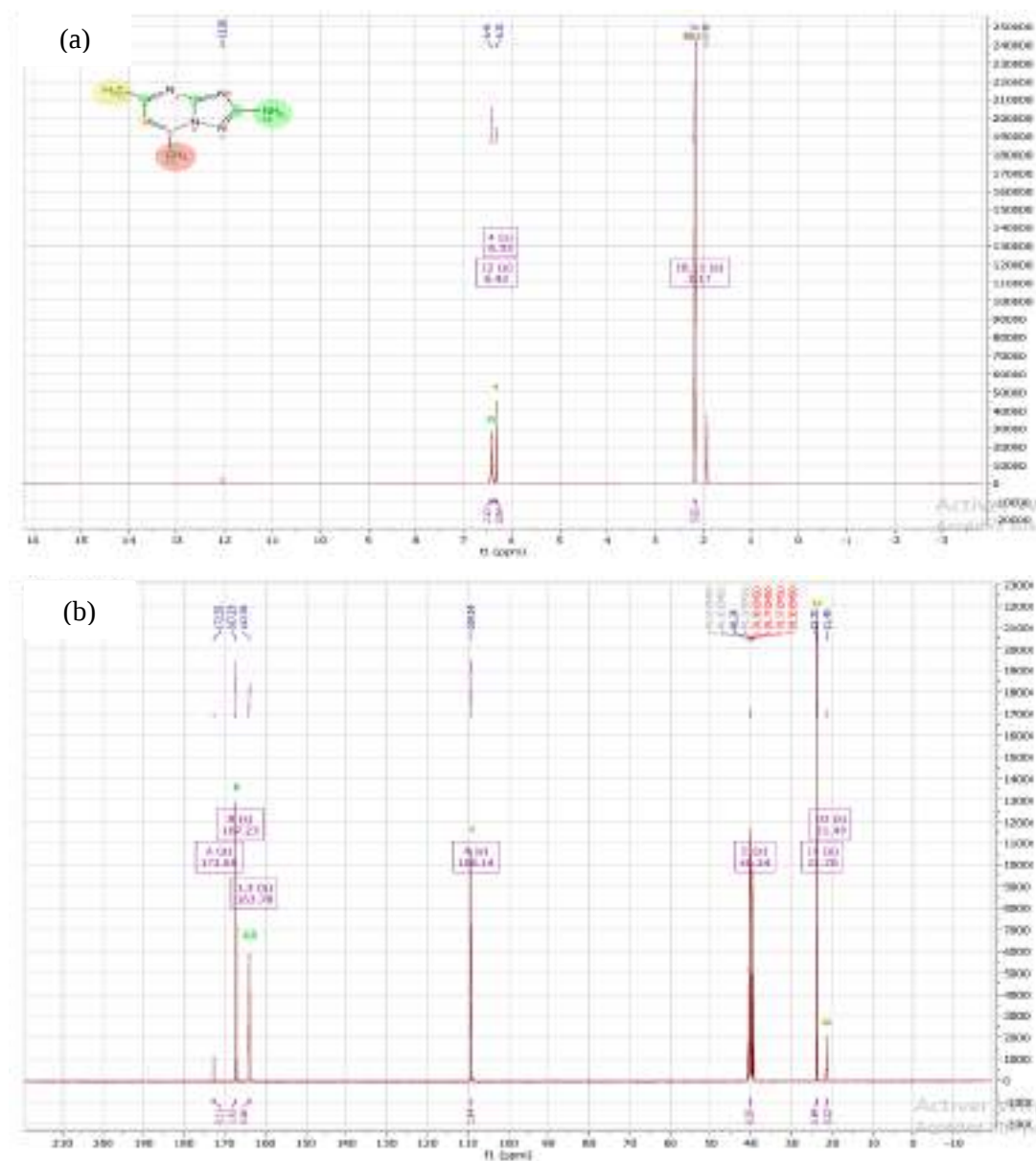
Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (**Figure III.10.a**) montre un proton aromatique à  $\delta$  6,33–6,42 ppm (1H, H-6) sous forme de singulet, typique d'un proton pyrimidinique adjacent aux azotes. Les deux groupes méthyle équivalents apparaissent à  $\delta$  2,17 ppm (6H, s,  $\text{CH}_3$ -5 et  $\text{CH}_3$ -7), reflétant la symétrie du système. L'absence de couplage vicinal est cohérente avec la rigidité

### Chapitre III. Résultats et discussion

de l'anneau triazolopyrimidinique. Le signal du groupe  $\text{NH}_2$  (position 2) n'est pas bien résolu, probablement élargi par échange, et se situe entre 10 et 12 ppm.

Le spectre  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (**Figure III.10.a**) identifie les carbones principaux :  $\delta$  172,55 et 167,23 ppm pour C-2 ( $\text{NH}_2$ ) et C-4a/8a,  $\delta$  163,78 ppm pour C-3a, et  $\delta$  109,14 ppm pour C-6 (CH aromatique). Les méthyles apparaissent à  $\delta$  23,70 et 21,49 ppm, et les signaux autour de 40 ppm correspondent au solvant DMSO- $d_6$ .

Les corrélations HSQC (**Figure III.11.a**) ( $\text{H-6/C-6}$  ;  $\text{CH}_3/\text{C-23,70}$ ) et HMBC (**Figure III.11.b**) ( $\text{H-6} \rightarrow \text{C-167,24}$  ;  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C-109,13}$ ) confirment que les méthyles sont attachés aux positions C-5 et C-7, validant la structure [1,5-a] et excluant les autres isomères possibles.



**Figure III.10.** (a)  $\text{RMN}^{1\text{H}}$  et (b)  $\text{RMN}^{13\text{C}}$  de l'ADTP.

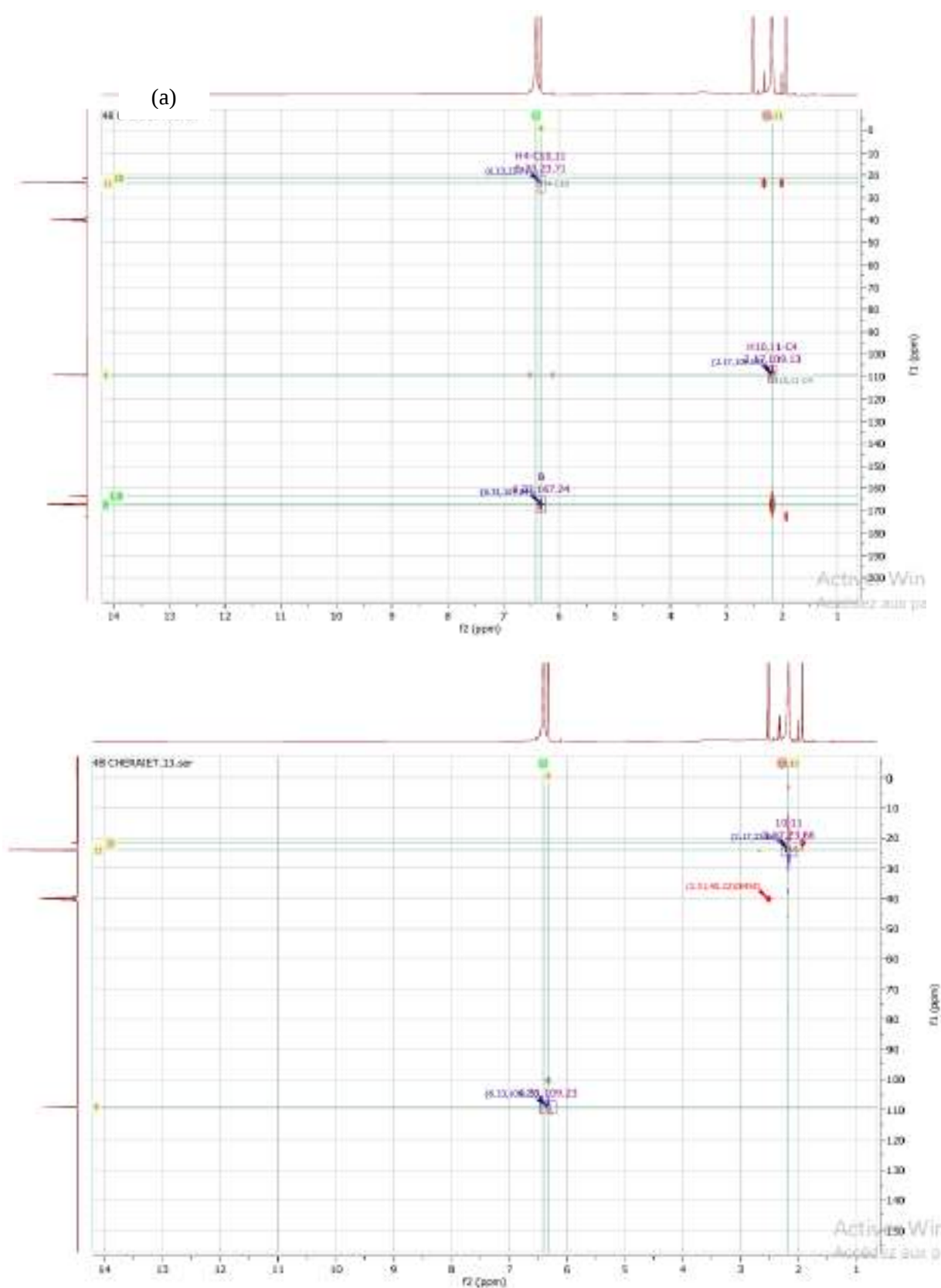


Figure III.11. Spectre HSQC et HMBC de l'ADTP.

### **III.A.**

**Etude de l'effet inhibiteur de l'*EPNS*  
sur la corrosion de l'Al-5086 dans  
HCl à 1M**

### III.A. Introduction

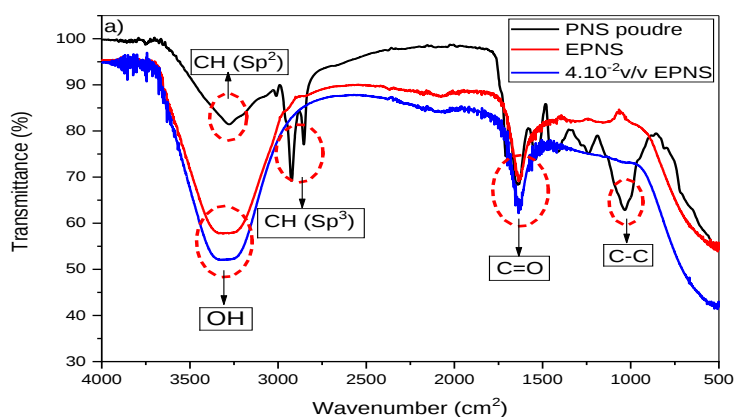
Dans cette partie, l'EPNS a été obtenu par macération dans une solution d'acide chlorhydrique à 1M.

#### III.A.1. Méthodes d'analyses physicochimiques

##### III.A.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

D'après les spectres FTIR du PNS, EPNS brut et EPNS à  $4.10^{-2}$  v/v obtenu après les tests électrochimiques, représentés dans la [Figure III.12](#), nous remarquons ce qui suit :

- ✓ Pour le spectre du PNS, le pic observé à  $3290\text{ cm}^{-1}$  correspond à  $=\text{CH}_2$  (carbone hybride  $\text{sp}^2$ ), le pic à  $2923\text{ cm}^{-1}$  est dû au groupe  $-\text{CH}_3$  (carbone hybride  $\text{sp}^3$ ) et le pic à  $1018\text{ cm}^{-1}$  représente une bande simple C-C.
- ✓ Pour les spectres de l'EPNS, le pic à  $3316\text{ cm}^{-1}$  est attribué à une large bande -OH, le pic à  $1635\text{ cm}^{-1}$  est attribué au groupe C=O et le pic à  $1018\text{ cm}^{-1}$  correspond à un étirement C-O [1,2].



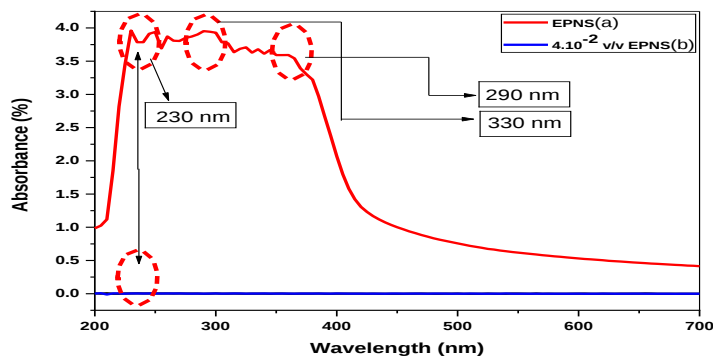
[Figure III.12](#). Spectres FTIR de l'inhibiteur.

##### III.A.1.2. UV-visible

D'après les spectres UV-visible de l'EPNS brut ([Figure III.13.a](#)) et de l'EPNS à  $4.10^{-2}$  v/v ([Figure III.13.b](#)), nous remarquons ce qui suit :

- ✓ Un pic intense à 230 nm, dû à l'effet hypochrome, est attribué à la transition  $\text{n}-\sigma^*$  causée par les phénols.
- ✓ Un pic moins intense à 290 nm est attribué à la transition  $\text{n}-\pi^*$  causée par l'absorption des groupements aldéhydes,
- ✓ Un pic à 330 nm, dû à l'effet bathochrome, est attribué à la transition  $\text{n}-\pi^*$  des groupements poly-yne ( $\text{C}=\text{C}$ ).

- ✓ L'absence de pic (**Figure III.13.b**) confirme la formation d'un complexe adsorbé sur la surface de l'aluminium 5086, conduisant à la formation du film inhibiteur, ce qui a été confirmé par MEB-EDS et Profilométrie [3, 4].



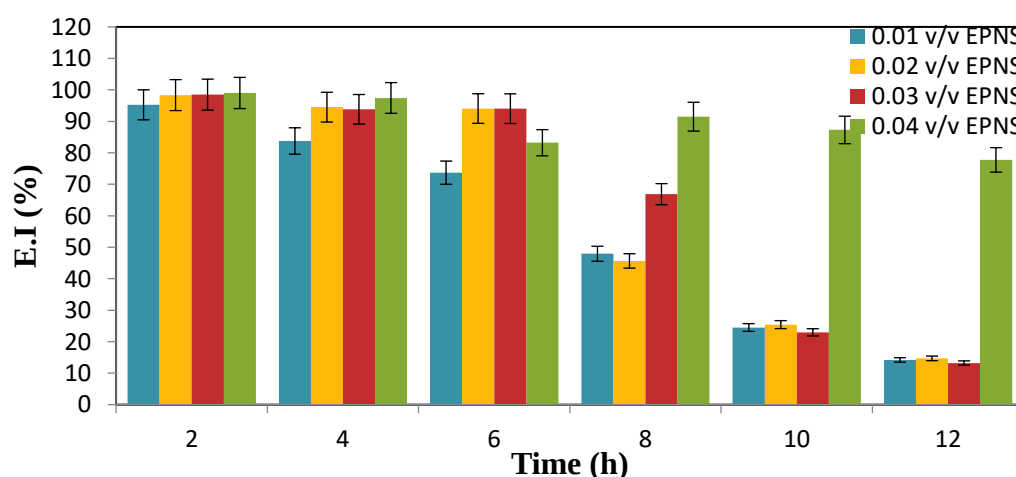
**Figure III.13.** Spectres UV-visible de l'EPNS.

### III.A.2. Etude chimique

#### III.A.2. Méthode de la perte de masse

D'après la **Figure III.14** représentant les efficacités inhibitrices de l'EPNS contre la corrosion de l'Al-5086 dans HCl à 1M en fonction du temps, nous constatons que l'ajout de l'EPNS fait augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum de 99,02% obtenue à  $4.10^{-2}$  v/v, après 2 heures d'immersion et reste acceptable après 12h (EI = 77,76%). Ces résultats montrent que l'addition de l'EPNS bloque les sites actifs de la surface de l'aluminium contre la corrosion en formant une couche protectrice. Ce qui nous mène à conclure, que l'EPNS a de bonnes propriétés inhibitrices.

Les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices calculées sont regroupées dans le **Tableau III.2**.



**Figure III.14.** Efficacités inhibitrices de l'EPNS contre la corrosion de l'Al-5086 dans HCl à 1M en fonction du temps.

## Chapitre III. Résultats et discussion

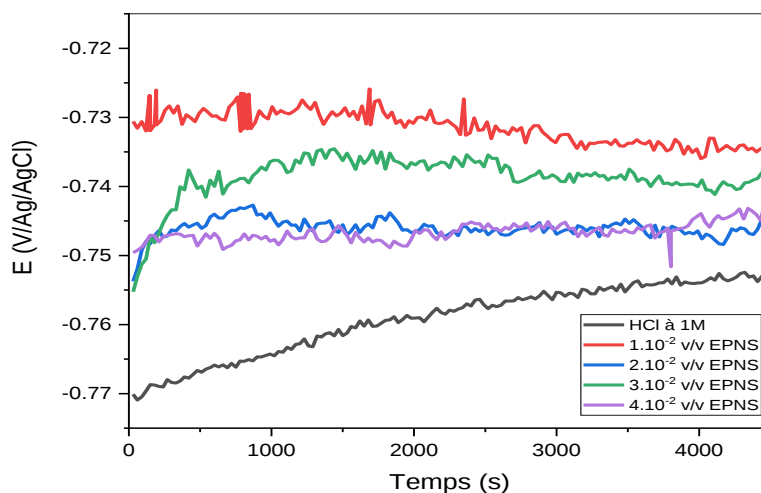
**Tableau III.2.** Vitesses de corrosion de l'Al-5086 dans HCl à 1M, en absence et en présence.

|          | HCl à 1M                                                  | 1.10 <sup>-2</sup> v/v<br>EPNS                            |            | 2.10 <sup>-2</sup> v/v<br>EPNS                            |            | 3.10 <sup>-2</sup> v/v<br>EPNS                            |            | 4.10 <sup>-2</sup> v/v<br>EPNS                            |            |
|----------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------|------------|
| t<br>(h) | V <sub>c</sub><br>(mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) | V <sub>c</sub><br>(mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) | E.I<br>(%) | V <sub>c</sub><br>(mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) | E.I<br>(%) | V <sub>c</sub><br>(mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) | E.I<br>(%) | V <sub>c</sub><br>(mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) | E.I<br>(%) |
| 2        | 18,6040                                                   | 0,88415                                                   | 95,25      | 0,30899                                                   | 98,34      | 0,2809                                                    | 98,50      | 0,18212                                                   | 99,02      |
| 4        | 6,0148                                                    | 0,97650                                                   | 83,77      | 0,32978                                                   | 94,52      | 0,3705                                                    | 93,84      | 0,15388                                                   | 97,44      |
| 6        | 6,6842                                                    | 1,75680                                                   | 73,71      | 0,39584                                                   | 94,07      | 0,3987                                                    | 94,04      | 0,11260                                                   | 83,21      |
| 8        | 3,2888                                                    | 1,71230                                                   | 47,94      | 1,78690                                                   | 45,67      | 1,0897                                                    | 66,87      | 0,27967                                                   | 91,49      |
| 10       | 2,7812                                                    | 2,09920                                                   | 24,52      | 2,07390                                                   | 25,43      | 2,1422                                                    | 22,98      | 0,35370                                                   | 87,28      |
| 12       | 2,4126                                                    | 2,06980                                                   | 14,21      | 2,05770                                                   | 14,71      | 2,0931                                                    | 13,24      | 0,53643                                                   | 77,76      |

### III.A.3. Etude électrochimique

#### III.A.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

La **Figure III.15** montre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'Al-5086 de l'EPNS aux différentes concentrations, après 75 min, à 288K. Dans HCl à 1M, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) tend à se stabiliser à -0,752 V/Ag/AgCl. Cependant, l'ajout de l'EPNS aux différentes concentrations déplace  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs plus nobles.



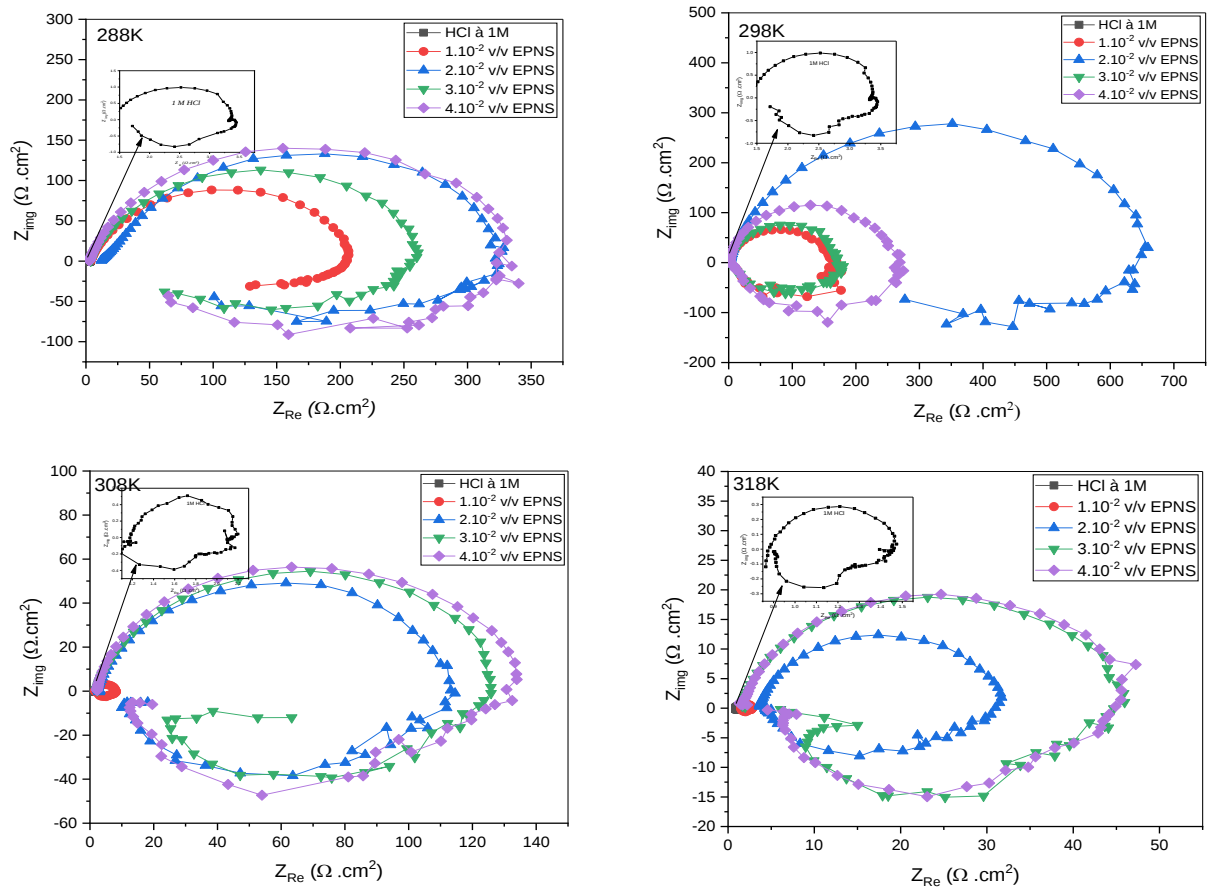
**Figure III.15.** OCP de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS, après 75min d'immersion.

#### III.A.3.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

D'après les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist (**Figure III.16**), de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence d'inhibiteur aux différentes températures (288, 298, 308 et 318K), nous observons, pour toutes les températures étudiées, une boucle capacitive aux hautes fréquences (HF) suivie d'une boucle inductive aux basses fréquences (LF). La boucle capacitive indique un phénomène de transfert de charge, dont le diamètre augmente avec l'ajout de l'EPNS par rapport à son absence. La boucle inductive est due à la

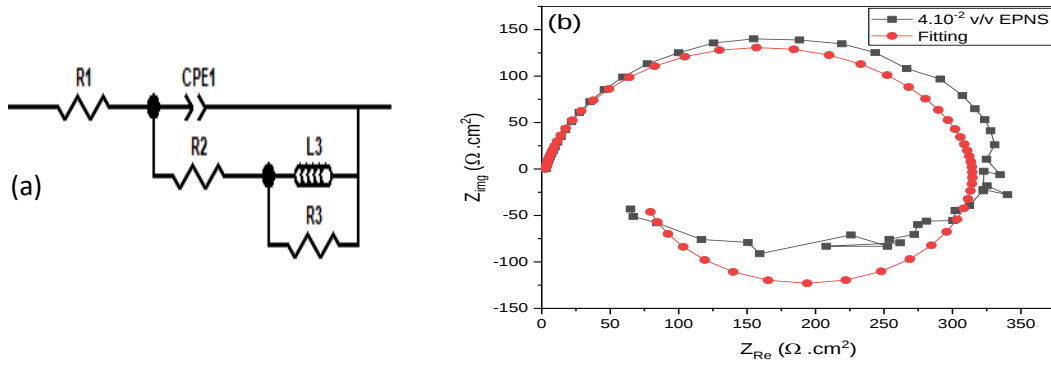
## Chapitre III. Résultats et discussion

désorption du film inhibiteur ou à la relaxation des espèces présentes ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ ). Le complexe formé entre l'EPNS et l'alliage d'aluminium est adsorbé sur la surface et forme une couche adhérente. Il en résulte une barrière physique à l'interface (métal/solution).



**Figure III.16.** Les courbes de Nyquist de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence d'EPNS aux différentes températures.

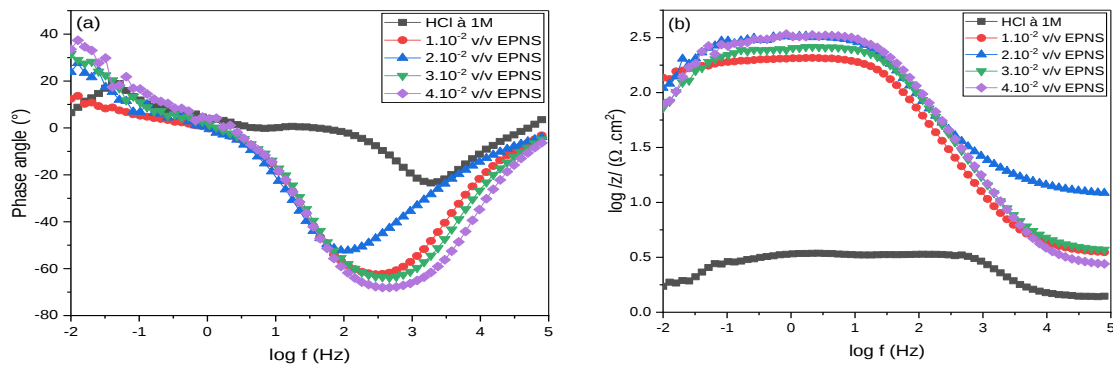
Le Circuit Electrique Equivalent (CEE) représente les réactions à l'interface (électrode/électrolyte). Les résultats de la SIE ont été bien ajustés avec le CEE:  $R_1 + Q_1 / (R_2 + L_3 / R_3)$ , dont ( $R_e = R_1$ ) c'est la résistance d'électrolyte en série avec un élément à phase constante ( $\text{CPE}_1 = Q_1$ ) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{tc} = R_2$ ) et une induction ( $L = L_3$ ), cette dernière étant en parallèle avec une résistance d'induction ( $R_L = R_3$ ) (**Figure III.17**).



**Figure III.17.** a) CEE et b) fitting de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence d'EPNS à  $4.10^{-2}$  v/v.

D'après les courbes de Bode en fonction de l'angle de phase, de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations (**Figure III.18.a**), on remarque l'existence de deux constantes de temps, ce qui confirme la présence des deux phénomènes (transfert de charge et induction) en représentation de Nyquist.

D'après les courbes de Bode en fonction du module (**Figure III.18.b**), nous constatons l'augmentation du module en présence de l'EPNS aux différentes concentrations par rapport à son absence. Cela confirme l'efficacité inhibitrice de l'EPNS, comme il a été obtenu par Hegazy *et al.* [5] et Mahdavian *et al.* [6].



**Figure III.18.** Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'EPNS aux différentes concentrations en fonction (a) de l'angle de phase et (b) du module.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists (**Tableau III.3**), nous constatons pour chaque température, que l'augmentation de la concentration fait augmenter la résistance de transfert de charge induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 99,35% obtenu à  $4.10^{-2}$  v/v. Pour toutes les températures (288, 298, 308 et 318K), mise à part la concentration  $1.10^{-2}$  v/v EPNS, à toutes les autres concentrations, l'efficacité varie entre 97 et 99%.

## Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.3.** Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'EPNS aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées.

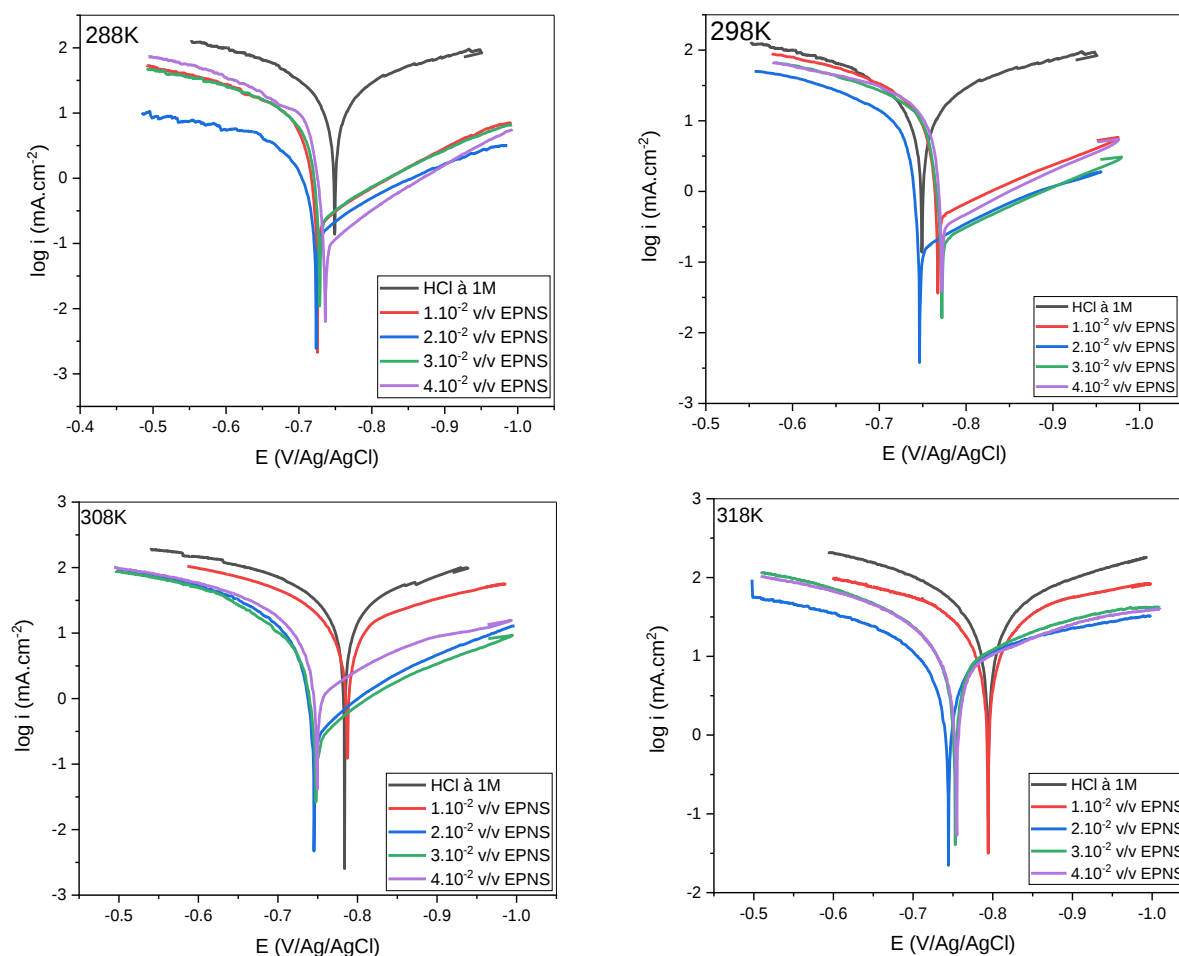
| T (K) | [EPNS] (v/v) | $R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | CPE ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | n      | $R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | $L_3$ (H.cm <sup>-2</sup> ) | $R_3$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | EI (%) | $\theta$ |
|-------|--------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|--------|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|--------|----------|
| 288   | 0            | 1,42                                    | 59,17                                      | 1      | 0,332                                   | 3,635                       | 1,594                                   | -      | -        |
|       | $1.10^{-2}$  | 3,59                                    | 50,49                                      | 0,8603 | 129,1                                   | 332,6                       | 73,66                                   | 97,84  | 0,97     |
|       | $2.10^{-2}$  | 12,9                                    | 59,55                                      | 0,7917 | 99,0                                    | 774,3                       | 210,4                                   | 99,24  | 0,99     |
|       | $3.10^{-2}$  | 3,73                                    | 33,73                                      | 0,8679 | 68,49                                   | 606,9                       | 178,4                                   | 99,11  | 0,99     |
|       | $4.10^{-2}$  | 2,72                                    | 27,36                                      | 0,8838 | 67,71                                   | 762,8                       | 246,5                                   | 99,35  | 0,99     |
| 298   | 0            | 1,91                                    | 38,43                                      | 0,9999 | 0,4918                                  | 8,421                       | 2,638                                   | -      | -        |
|       | $1.10^{-2}$  | 1,41                                    | 14,39                                      | 0,9478 | 8,392                                   | 159,9                       | 157,5                                   | 98,33  | 0,98     |
|       | $2.10^{-2}$  | 2,03                                    | 31,37                                      | 0,8878 | 318,7                                   | 1098                        | 311,9                                   | 99,15  | 0,99     |
|       | $3.10^{-2}$  | 1,60                                    | 29,15                                      | 0,8959 | 14,59                                   | 297,1                       | 205,6                                   | 99,22  | 0,99     |
|       | $4.10^{-2}$  | 1,41                                    | 12,37                                      | 1      | 8,026                                   | 117,8                       | 232,6                                   | 99,31  | 0,99     |
| 308   | 0            | 1,18                                    | 93,51                                      | 1      | 0,0041                                  | 0,849                       | 0,899                                   | -      | -        |
|       | $1.10^{-2}$  | 1,92                                    | 66,75                                      | 0,9789 | 0,293                                   | 4,916                       | 3,821                                   | 76,47  | 0,76     |
|       | $2.10^{-2}$  | 2,786                                   | 12,15                                      | 1      | 9,443                                   | 47,67                       | 90,24                                   | 99,00  | 0,99     |
|       | $3.10^{-2}$  | 2,210                                   | 23,86                                      | 0,9007 | 26,01                                   | 59,14                       | 94,21                                   | 99,05  | 0,99     |
|       | $4.10^{-2}$  | 2,190                                   | 18,17                                      | 0,9261 | 11,57                                   | 53,78                       | 108,6                                   | 99,17  | 0,99     |
| 318   | 0            | 0,893                                   | 106,0                                      | 1      | 0,0033                                  | 0,364                       | 0,519                                   | -      | -        |
|       | $1.10^{-2}$  | 1,541                                   | 84,51                                      | 1      | 0,091                                   | 0,654                       | 1,076                                   | 51,76  | 0,51     |
|       | $2.10^{-2}$  | 3,681                                   | 32,04                                      | 0,9296 | 1,116                                   | 4,757                       | 23,65                                   | 97,85  | 0,97     |
|       | $3.10^{-2}$  | 1,621                                   | 30,91                                      | 0,9062 | 6,998                                   | 10,99                       | 34,21                                   | 98,48  | 0,98     |
|       | $4.10^{-2}$  | 1,479                                   | 48,82                                      | 0,8662 | 4,824                                   | 8,735                       | 37,20                                   | 98,60  | 0,98     |

### III.A.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

Sous l'effet de la température, toutes les courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations ont la même allure (**Figure III.19**). L'augmentation de la concentration de l'EPNS fait réduire les densités de courant des branches cathodiques et anodiques, par rapport à celles obtenues en leurs absences et déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs positives pour les températures (288, 308 et 318K), alors que pour la température 288K le déplacement du potentiel se fait vers des valeurs négatives. Ces résultats confirment le comportement mixte de l'inhibiteur. L'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du métal, bloque les sites actifs. La réaction de libération d'hydrogène est la seule réaction de réduction cathodique dans

### Chapitre III. Résultats et discussion

le processus de corrosion d'une solution d'acide chlorhydrique en raison de l'absence d'autres oxydants [7-9].



**Figure III.19.** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes températures.

Selon les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation (**Tableau III.4.**), l'augmentation de la concentration de l'EPNS réduit la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ) de 20,603 à 0,088 mA.cm<sup>-2</sup> conduisant à l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 99,57% obtenue à 4,10<sup>-2</sup> v/v EPNS, à 288K.  $\Delta E = 22 \text{ mV} < 85 \text{ mV}$ , ce qui indique que l'EPNS agit comme un inhibiteur mixte [10, 11], avec une prédominance cathodique, sauf pour la température 318K.

## Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.4.** Paramètre électrochimiques déduits des courbes PPD de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

| T<br>(K) | [EPNS]<br>(v/v)    | -E <sub>corr</sub><br>(mV)/Ag/AgCl | i <sub>corr</sub><br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | β <sub>a</sub><br>(mV) | -β <sub>c</sub><br>(mV) | E.I<br>(%) |
|----------|--------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------|
| 288      | 0                  | 749,528                            | 20,603                                      | 196,2                  | 255,2                   | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 725,351                            | 0,189                                       | 11,6                   | 116,1                   | 99,08      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 723,696                            | 0,208                                       | 28,6                   | 193,2                   | 98,99      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 728,750                            | 0,263                                       | 13,8                   | 162,2                   | 98,72      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 736,119                            | 0,088                                       | 10,0                   | 110,8                   | 99,57      |
| 298      | 0                  | 756,059                            | 3,062                                       | 30,8                   | 34,3                    | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 767,526                            | 0,463                                       | 7,8                    | 192,3                   | 84,88      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 746,558                            | 0,162                                       | 8,4                    | 159,6                   | 94,71      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 771,952                            | 0,220                                       | 9,5                    | 175,6                   | 92,82      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 771.818                            | 0,317                                       | 6,8                    | 160,9                   | 89,65      |
| 308      | 0                  | 783,564                            | 2,719                                       | 20,6                   | 20,2                    | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 748,843                            | 0,582                                       | 13,4                   | 34,3                    | 78,59      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 745,607                            | 0,280                                       | 14,3                   | 98,3                    | 89,70      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 747,890                            | 0,215                                       | 12,6                   | 84,7                    | 92,09      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 787,133                            | 0,238                                       | 30,9                   | 32,2                    | 91,25      |
| 318      | 0                  | 794,174                            | 4,313                                       | 23,5                   | 26,3                    | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 744,007                            | 3,326                                       | 81,6                   | 90,7                    | 22,88      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 794,229                            | 2,762                                       | 28,9                   | 27,9                    | 35,96      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 752,807                            | 2,747                                       | 40,4                   | 47,5                    | 36,31      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 754,367                            | 2,429                                       | 36,7                   | 45,5                    | 43,68      |

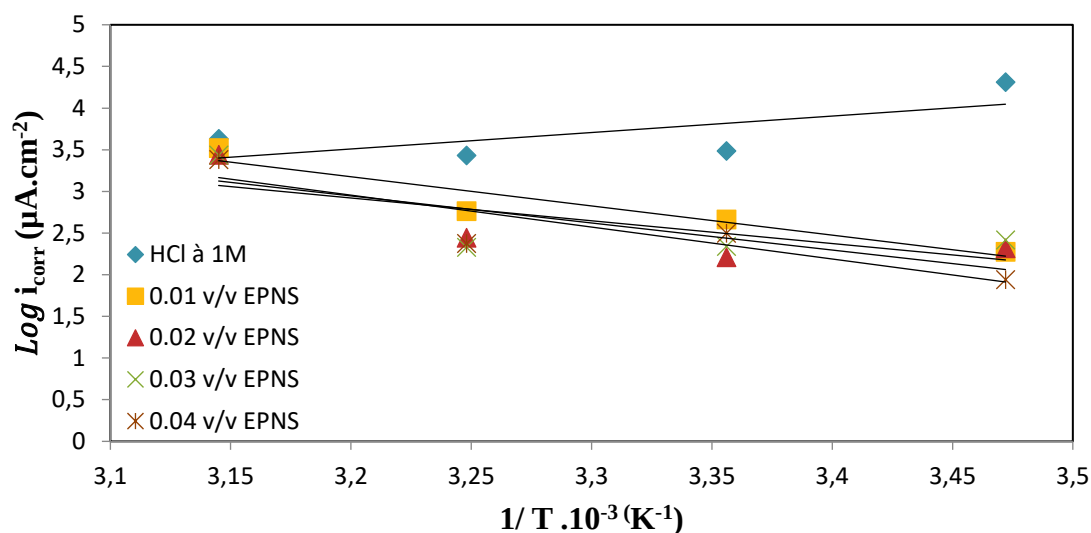
### III.A.4. Effet de la température

L'influence de la température, sur l'efficacité inhibitrice de l'EPNS aux différentes concentrations, a été étudiée en utilisant les méthodes électrochimiques après 75min d'immersion aux températures 288, 298, 308 et 318K. L'augmentation de la température fait diminuer l'efficacité inhibitrice ([Tableau III.3](#) et [Tableau III.4](#)).

### III.A.4.1 Calculs des paramètres thermodynamiques

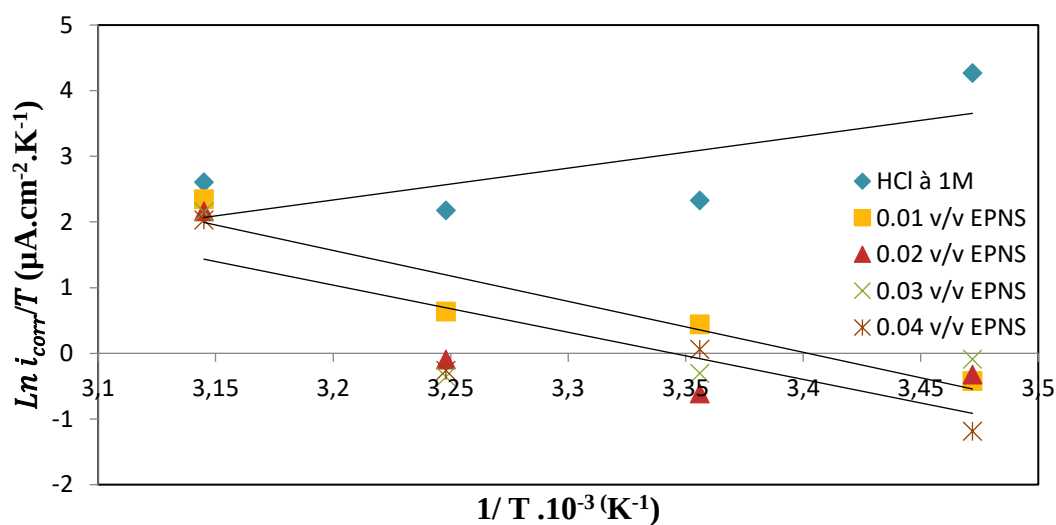
Les paramètres thermodynamiques (Énergie d'activation ( $E_a^\circ$ ), variation d'entropie ( $\Delta S_a^\circ$ ) et variation d'enthalpie ( $\Delta H_a^\circ$ )) pourraient être déterminés en utilisant les deux expressions d'Arrhenius (équations II.22 et II.23).

La **Figure III.20** représente la droite,  $\log i_{\text{corr}} = f(1/T)$ , de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.



**Figure III.20.** Droites d'Arrhenius de  $\log i_{\text{corr}}$  de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS.

La **Figure III.21** représente la droite  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $(1/T)$ , de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.



**Figure III.21.** Droites d'Arrhenius de  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.

## Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.5.** Paramètres thermodynamiques de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.

| [EPNS]<br>(v/v)    | $E_a$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_a^\circ$<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S_a^\circ$<br>10 <sup>-3</sup> .(kJ.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 0                  | -37,81                           | -40,32                                        | -87,91                                                                            |
| 1.10 <sup>-2</sup> | 67,08                            | 64,50                                         | 21,89                                                                             |
| 2.10 <sup>-2</sup> | 62,22                            | 59,70                                         | -2,16                                                                             |
| 3.10 <sup>-2</sup> | 52,34                            | 49,81                                         | 29,99                                                                             |
| 4.10 <sup>-2</sup> | 73,39                            | 70,87                                         | -35,05                                                                            |

Une augmentation de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en présence de l'inhibiteur par rapport à celle en son absence indique une physisorption, tandis qu'une énergie d'activation constante ou plus faible en présence de l'inhibiteur indique une chimisorption [12]. D'après le **Tableau III.5**, nous observons que la valeur de  $E_a$  en présence de l'EPNS est supérieure à celle en son absence, ce qui indique une physisorption.

Les valeurs de  $\Delta H_a^\circ > 0$  indiquent que la réaction de dissolution de l'aluminium est endothermique [13]. Les valeurs négatives de  $\Delta S_a^\circ$  en présence de l'EPNS, signifient la diminution du désordre moléculaire provoqué par la formation du complexe métal /espèces adsorbées. Cela implique la diminution de la dissolution de l'aluminium induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice [14].

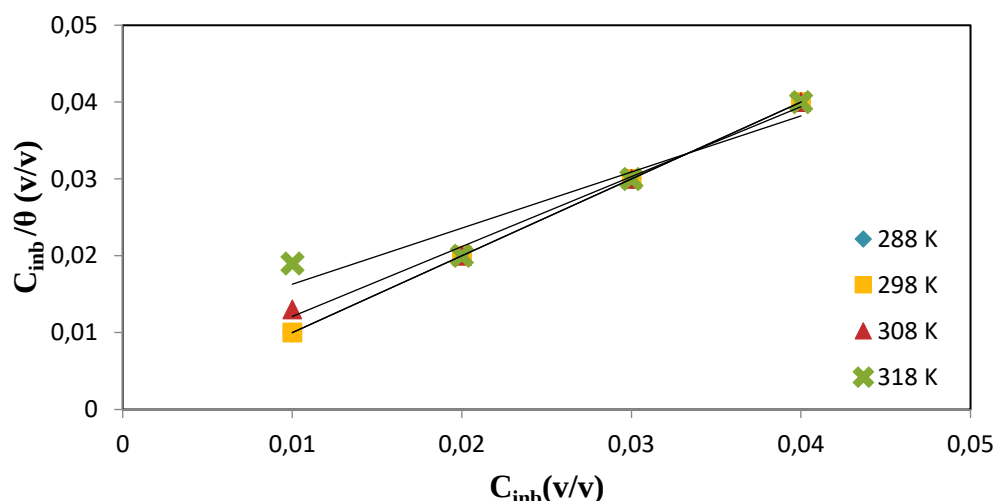
### III.A.5. Modèles d'isothermes d'adsorption

Nous nous sommes intéressées aux calculs des modèles d'isothermes suivants : Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*. Les valeurs du coefficient de régression ( $R^2$ ) sont regroupées dans le **Tableau III.6**.

**Tableau III.6.** Paramètres des isothermes d'adsorption.

| Adsorption isotherms   | $R^2$      |            |            |            |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                        | 288<br>(K) | 298<br>(K) | 308<br>(K) | 318<br>(K) |
| Langmuir               | 1          | 1          | 0,9935     | 0,9164     |
| Temkin                 | 0,7758     | 0,7758     | 0,7758     | 0,7758     |
| Freundlich             | 0,7758     | 0,7758     | 0,7758     | 0,7758     |
| Frumkin                | 0,0108     | 0,2821     | 0,9450     | 0,9450     |
| Flory-Huggins          | 0,7608     | 0,7608     | 0,6459     | 0,4606     |
| El-Awady <i>et al.</i> | 0,7686     | 0,7686     | 0,7686     | 0,8455     |

D'après la **Figure III.22**, représentant ( $C_{inh}/\theta$ ) en fonction de ( $C_{inh}$ ), nous avons obtenu une courbe linéaire, dont le coefficient de régression  $R^2 = 1$ , confirmant que l'adsorption de l'EPNS dans HCl à 1M obéit à l'isotherme de Langmuir.



**Figure III.22.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'EPNS.

La variation de  $\Delta G_{ads}^{\circ} < 0$  et varié entre 28,33 et 30,29 kJ.mol<sup>-1</sup>, aux différentes températures, indique que l'adsorption est spontanée et de type physi-chimisorbé (**Tableaux III.7**).

**Tableau III.7.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption EPNS/Al-5086.

| T (K)                                            | 288    | 298    | 308    | 318    |
|--------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | -28,33 | -29,31 | -30,29 | -29,42 |

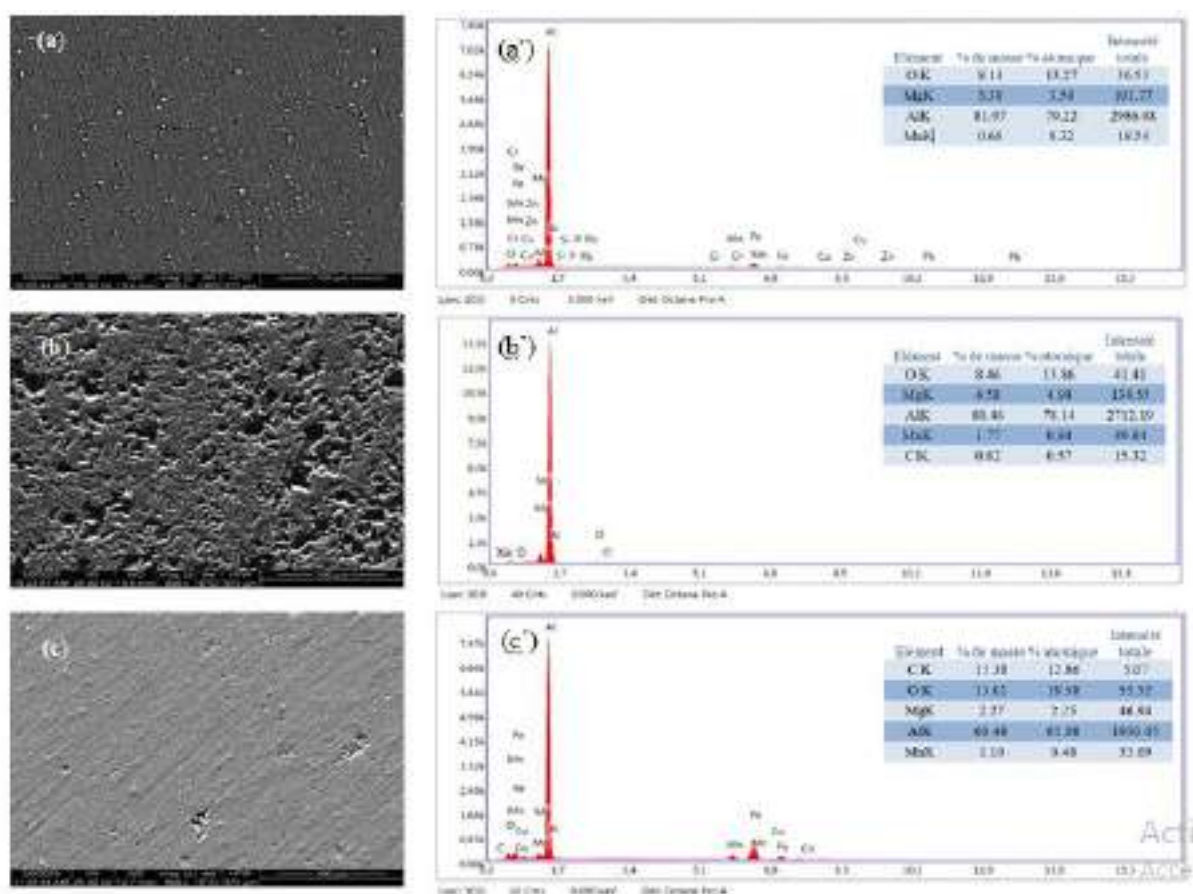
### III.A.6. Caractérisations des surfaces

#### III.A.6.1. MEB-EDS

Les états de surface de l'Al-5086 dans HCl à 1M sans et avec  $4.10^{-2}$  v/v EPNS ont été examinés par MEB-EDS (**Figure III.23**). L'aluminium poli (**Figure III.23.a**) a une surface lisse avec très peu d'abrasion, alors que dans la solution corrosive, la surface est très rugueuse et corrodée (**Figure III.23.b**). En présence de l'EPNS, la surface est relativement lisse avec très peu de rugosités (**Figure III.23.c**). L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface agit comme une barrière contre la corrosion en formant une couche protectrice. Les spectres EDS obtenus avant et après immersion dans HCl à 1M sans et avec  $4.10^{-2}$  v/v EPNS correspondant aux micrographies MEB sont montrés dans les **Figure III.23.a, III.23.b** et **III.23.c** respectivement. D'après le spectre EDS de l'alliage d'aluminium poli (**Figure III.23.a'**), on observe des pics de forte intensité, d'aluminium (Al), de magnésium (Mg) et de manganèse (Mn), ce qui confirme la composition chimique de l'alliage étudié.

## Chapitre III. Résultats et discussion

Alors que l'immersion de l'Al-5086 dans HCl à 1M (**Figure III.23.b'**) provoque l'apparition d'un pic de chlore (Cl) attribué à l'interaction du métal avec le milieu, et l'augmentation de l'intensité de l'oxygène (O) qui est due à l'oxydation de l'aluminium. L'ajout de l'EPNS à  $4.10^{-2}$  v/v (**Figure III.23.c'**) induit l'apparition d'un pic de carbone (C) provenant de l'inhibiteur organique. Les pourcentages massiques des différents éléments sont présentés dans le **Tableau III.8**. En comparaison avec la composition de l'alliage d'aluminium sans et avec  $4.10^{-2}$  v/v EPNS, nous remarquons l'apparition de C (15.38%), l'augmentation de O (13.01%) et l'absence de Cl.



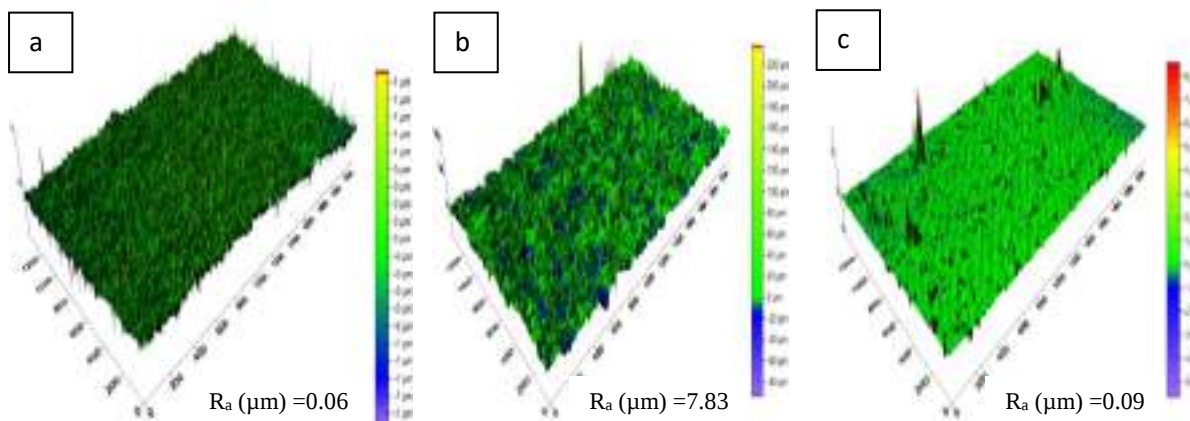
**Figure III.23.** MEB-EDS (a) Al-5086 poli, (b) dans HCl à 1M et (c) avec EPNS à  $4.10^{-2}$  v/v.

**Tableau III.8.** L'analyse EDS de la composition de l'Al-5086 avant et après immersion dans HCl à 1M en absence et en présence de l'EPNS.

| Elements (% poids)                      | Al    | Mg   | Mn   | Cl   | O     | C     |
|-----------------------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|
| Al-5086                                 | 81,97 | 3,30 | 0,68 | -    | 8,14  | -     |
| Al-5086 + 1M HCl                        | 80,46 | 4,58 | 1,77 | 0,82 | 8,46  | -     |
| Al-5086 + 1M HCl + $4.10^{-2}$ v/v EPNS | 68,48 | 2,27 | 1,10 | -    | 13,01 | 15,38 |

### III.A.6.3. Profilométrie

L'état de l'aluminium poli présente une surface lisse avec une rugosité de  $0,06\ \mu\text{m}$  ([Figure III.24.a](#)), alors que celles obtenues suite à l'immersion dans la solution corrosive en absence et en présence de l'inhibiteur sont de  $7,83\ \mu\text{m}$  ([Figure III.24.b](#)) et  $0,09\ \mu\text{m}$  ([Figure III.24.c](#)) respectivement. Cette variation de la rugosité est due à l'adsorption de l'EPNS sur la surface de l'aluminium, en formant une couche protectrice empêchant ainsi la corrosion.



[Figure III.24](#). Profilométrie: (a) aluminium 5086 poli, (b) dans HCl à 1M, et (c) avec EPNS.

### **III.B.**

**Etude de l'effet inhibiteur de l'*EPNS*  
sur la corrosion de l'Al-5086 dans  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M**

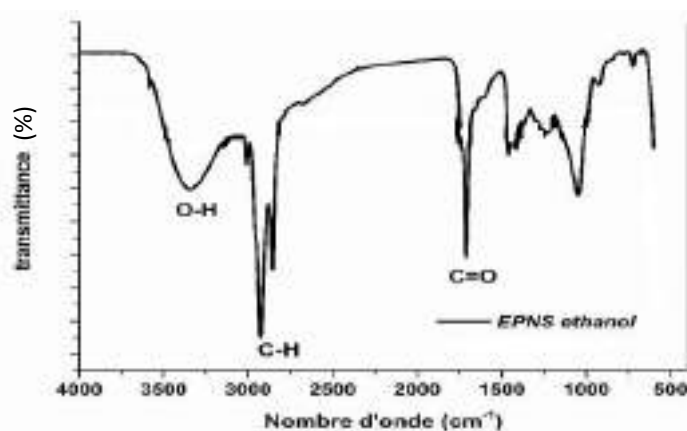
### III.B. Introduction

Dans cette partie, l'EPNS a été obtenu en utilisant un soxhlet et le méthanol comme solvant.

#### III.B.1. Méthodes d'analyses physicochimiques

##### III.B.1.1. Caractérisation de l'EPNS par FTIR

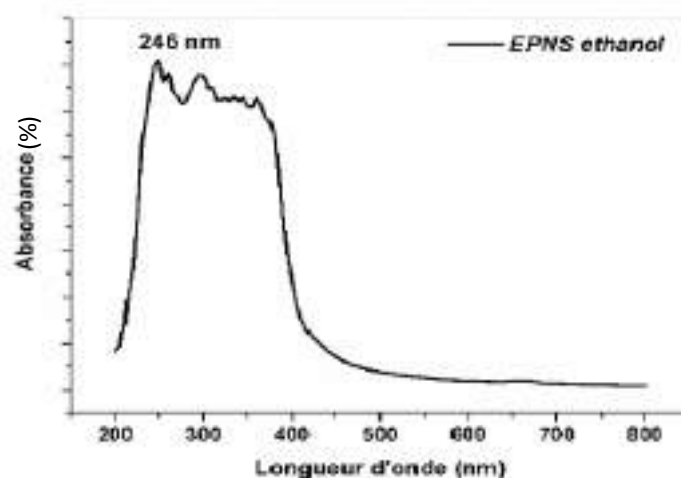
D'après les spectres FTIR de l'EPNS/Ethanol ([Figure III.25](#)), nous observons un pic à  $3341\text{cm}^{-1}$  qui est attribué à la bande d'étirement O-H, lié à une liaison hydrogène probablement d'une molécule d'eau et un pic à  $2923\text{cm}^{-1}$  résultant de l'étirement C-H, qui est inférieur à celui de la normale C=O, en raison de la résonance  $1706\text{cm}^{-1}$ .



[Figure III.25](#). Spectres FTIR de l'EPNS.

##### III.B.1.2. Caractérisation de l'EPNS par UV-Visible

La [Figure III.26](#) représente le spectre UV-Visible de l'EPNS/Ethanol, d'après ce spectre, nous observons un pic à  $\lambda_{\text{max}} = 246\text{ nm}$  d'absorbance correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$ .

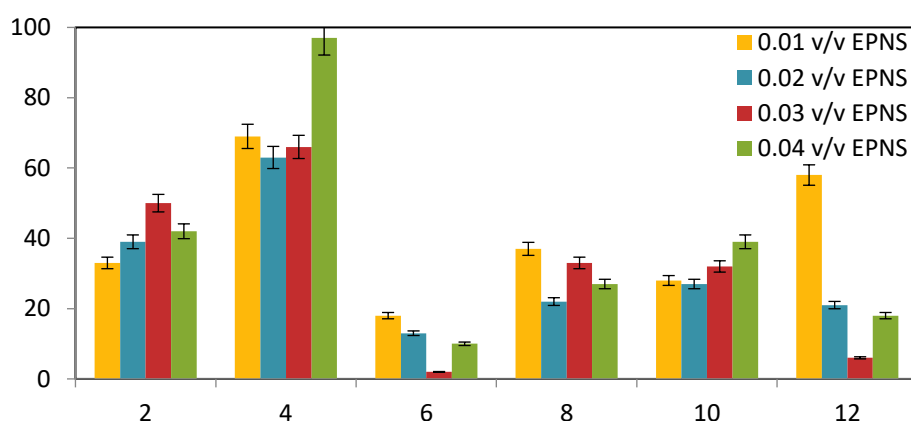


[Figure III.26](#). Spectre UV-Visible de l'EPNS.

### III.B.2. Méthode gravimétrique (Perte de Masse (PM))

#### III.B.2.1. Influence du temps d'immersion

Nous constatons que l'ajout de l'*EPNS* fait augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum de 97% obtenu à  $4.10^{-2}$  v/v, après 4 heures d'immersion ([Figure III.27](#)). Ces résultats montrent que l'*EPNS* bloque les sites actifs de la surface de l'aluminium contre la corrosion en formant une couche protectrice.

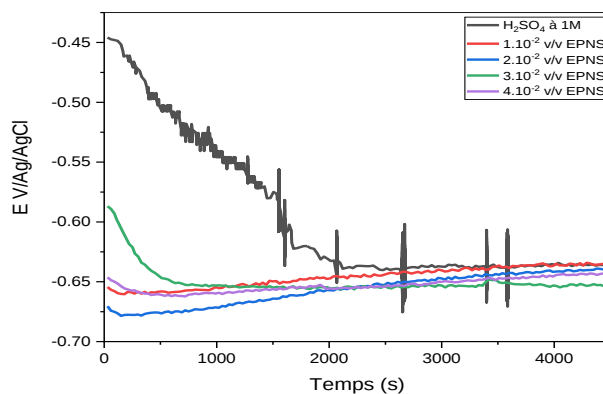


[Figure III.27](#). Efficacités inhibitrices de l'*EPNS* dans  $H_2SO_4$  à 1M en fonction du temps.

### III.B.3. Etude électrochimique

#### III.B.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

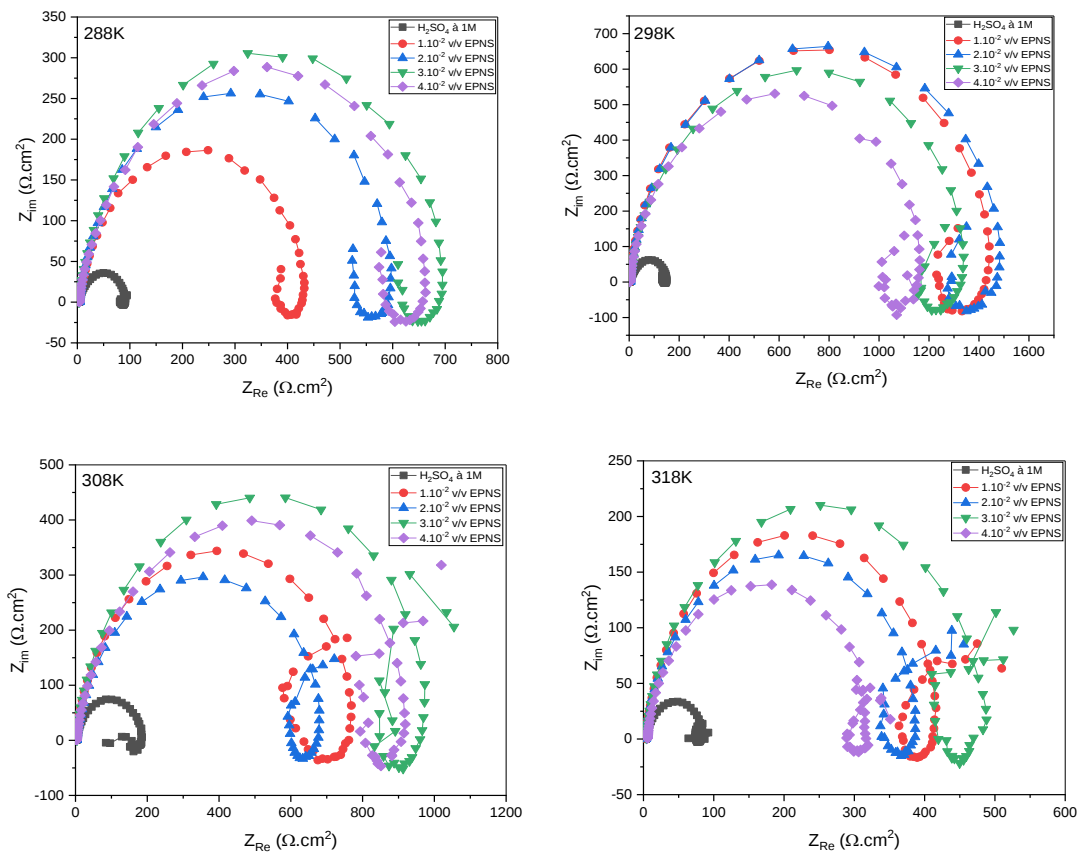
D'après l'évolution du potentiel de corrosion, de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en absence et en présence de l'*EPNS* aux différentes concentrations, en fonction du temps, après 75 min, à 288K, nous remarquons que l'ajout de l'*EPNS* aux différentes concentrations déplace  $E_{corr}$  vers des valeurs moins nobles, ce dernier tend à se stabiliser aux environs de -0,635 V/Ag/AgCl ([Figure III.28](#)).



[Figure III.28](#). OCP de l'Al-5086 en fonction du temps dans  $H_2SO_4$  à 1M en absence et en présence de  $4.10^{-2}$  v/v *EPNS*, après 75min d'immersion.

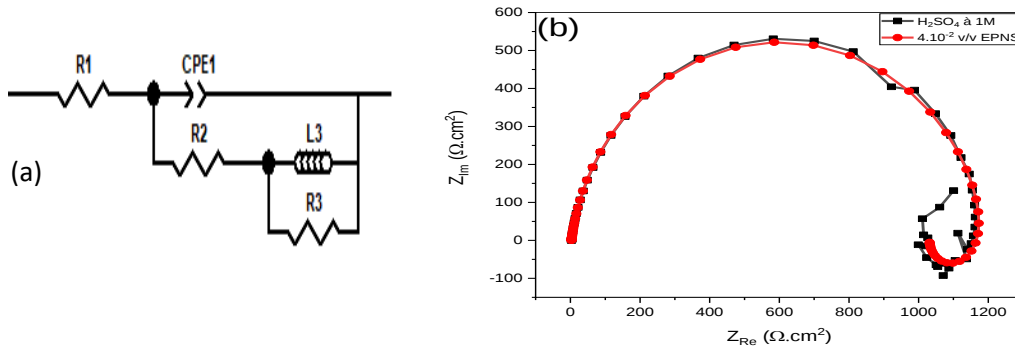
### III.B.3.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

D'après les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist (**Figure III.29**), de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes températures (288, 298, 308 et 318K), nous observons, pour toutes les températures étudiées, deux boucles successives, la première capacitive aux hautes fréquences (HF) dont le diamètre augmente avec l'ajout de l'EPNS par rapport à son absence, ce qui indique la présence d'un phénomène de transfert de charge, et la deuxième inductive aux basses fréquences (LF) due à la désorption du film inhibiteur ou à la relaxation des espèces présentes ( $SO_4^{2-}$  et  $H^+$ ). Le complexe obtenu est adsorbé, et forme un film inhibiteur sur la surface.



**Figure III.29.** Nyquists de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes températures.

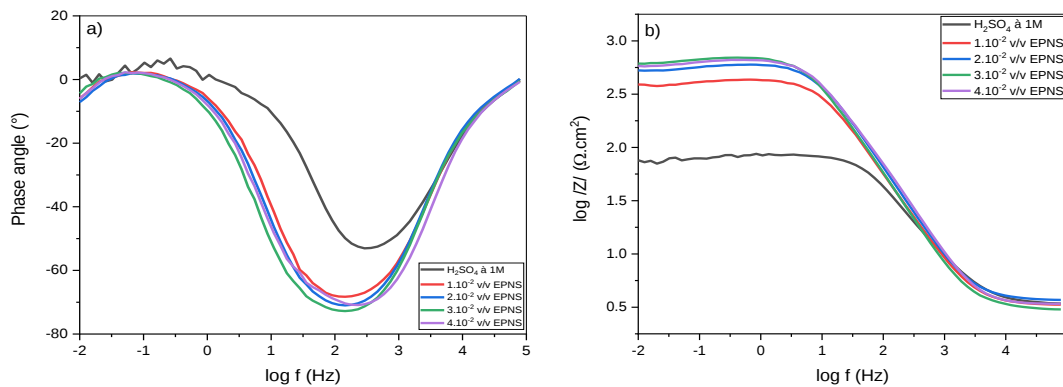
Les résultats de la SIE ont été bien ajustés avec le CEE:  $R_1 + Q_1 / (R_2 + L_3 / R_3)$  (**Figure III.30**), dont ( $R_e = R_1$ ) c'est la résistance d'électrolyte en série avec un élément à phase constante ( $CPE_1 = Q_1$ ) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{tc} = R_2$ ) et une induction ( $L = L_3$ ), cette dernière étant en parallèle avec une résistance d'induction ( $R_L = R_3$ ).



**Figure III.30.** a) CEE de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en présence d'EPNS à  $4.10^{-2}$  v/v, et b) fitting.

D'après les courbes de Bode en fonction de l'angle de phase, de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations (**Figure III.31.a**), nous remarquons l'existence de deux constantes de temps, ce qui confirme la présence des deux phénomènes (transfert de charge et induction) en représentation de Nyquist.

Nous constatons l'augmentation du module en présence de l'EPNS aux différentes concentrations par rapport à son absence (**Figure III.31.b**). Cela confirme l'efficacité inhibitrice de l'EPNS.



**Figure III.31.** Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M sans et avec l'EPNS aux différentes concentrations en fonction de l'angle de phase(a) et du module (b).

D'après les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists (**Tableau III.9**), nous constatons pour chaque température, que l'augmentation de la concentration fait augmenter la résistance de transfert de charge induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 89,52% obtenue à  $2.10^{-2}$  v/v. L'augmentation de la température fait diminuer l'efficacité inhibitrice à  $4.10^{-2}$  v/v EPNS.

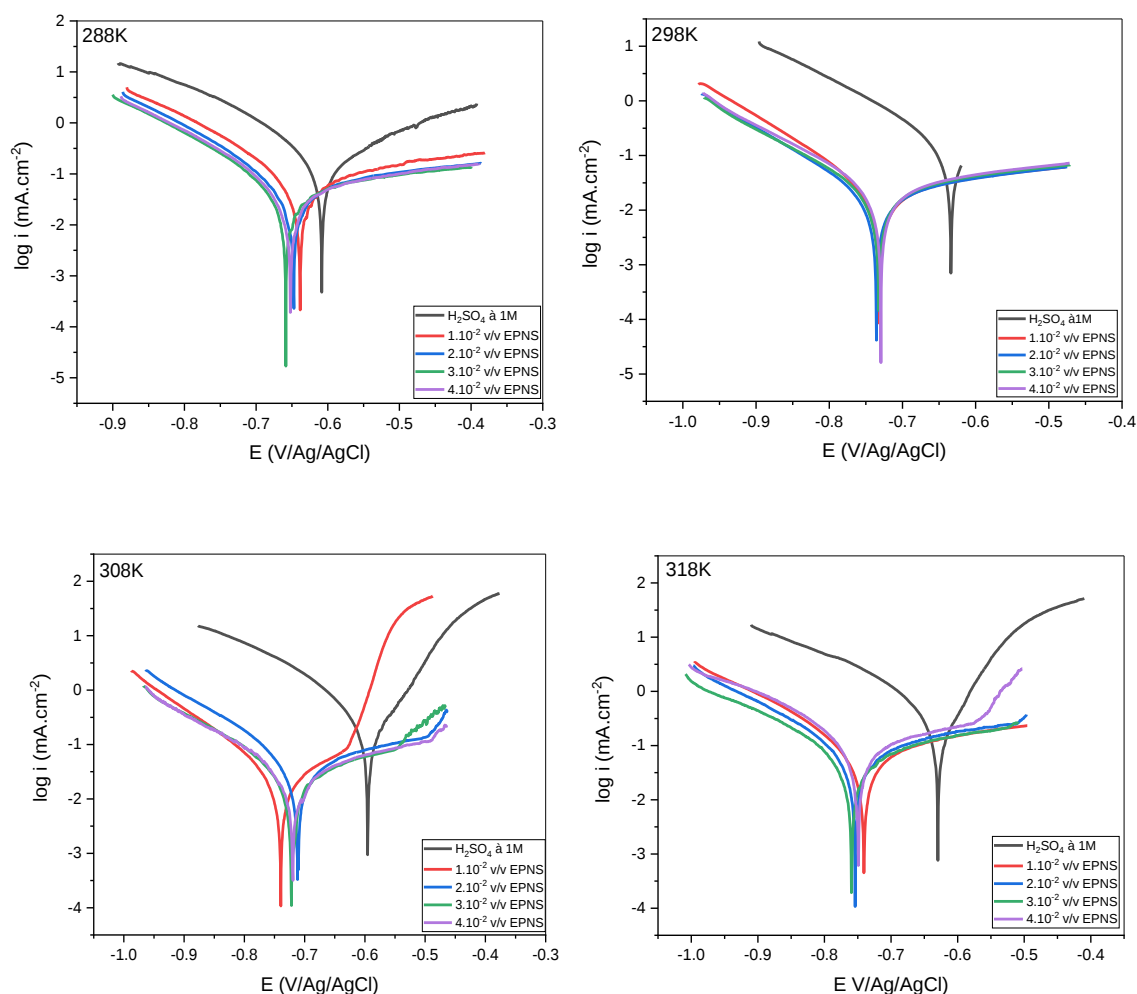
## Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.9.** Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M en présence de l'EPNS aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées.

| T<br>(K) | [EPNS]<br>(v/v)    | R <sub>e</sub><br>(Ω.cm <sup>-2</sup> ) | CPE<br>(μF.cm <sup>-2</sup> ) | n      | R <sub>2</sub><br>(Ω.cm <sup>-2</sup> ) | L <sub>3</sub><br>(H.cm <sup>-2</sup> ) | R <sub>3</sub><br>(Ω.cm <sup>-2</sup> ) | E.I<br>(%) |
|----------|--------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|--------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------|
| 288      | 0                  | 3,402                                   | 93,05                         | 0,8237 | 71,29                                   | 9,24                                    | 14,00                                   | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 3,308                                   | 62,15                         | 0,8724 | 386,0                                   | 50,26                                   | 58,75                                   | 81,53      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 3,967                                   | 49,79                         | 0,8876 | 534,5                                   | 67,11                                   | 79,16                                   | 86,66      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 3,039                                   | 55,09                         | 0,8928 | 623,3                                   | 115,2                                   | 90,04                                   | 88,56      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 3,265                                   | 50,67                         | 0,8765 | 589,7                                   | 97,15                                   | 90,49                                   | 87,91      |
| 298      | 0                  | 2,036                                   | 147,5                         | 0,783  | 136,2                                   | 4,255                                   | 29,75                                   | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 3,311                                   | 9,659                         | 0,9291 | 1256                                    | 144,2                                   | 211,9                                   | 89,16      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 3,334                                   | 10,68                         | 0,9111 | 1299                                    | 133,3                                   | 224,1                                   | 89,52      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 3,580                                   | 13,070                        | 0,9034 | 1182                                    | 123,4                                   | 196,5                                   | 88,48      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 3,105                                   | 14,5                          | 0,9135 | 1029                                    | 104,4                                   | 167,8                                   | 86,76      |
| 308      | 0                  | 2,269                                   | 61,8                          | 0,8521 | 116,4                                   | 151,2                                   | 64,65                                   | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 1,981                                   | 13,51                         | 0,9175 | 640,8                                   | 45,65                                   | 139,0                                   | 81,84      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 2,614                                   | 17,54                         | 0,8879 | 619,9                                   | 19,1                                    | 86,22                                   | 81,22      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 3,599                                   | 10,76                         | 0,9208 | 882,8                                   | 23,9                                    | 122,9                                   | 86,81      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 2,821                                   | 14,89                         | 0,8901 | 837,9                                   | 29,42                                   | 102,5                                   | 86,11      |
| 318      | 0                  | 3,367                                   | 46,13                         | 0,8609 | 74,01                                   | 0,482                                   | 9,926                                   | -          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 3,101                                   | 12,29                         | 0,9069 | 390,4                                   | 3,121                                   | 37,31                                   | 81,04      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 3,528                                   | 12,71                         | 0,9051 | 361,0                                   | 3,296                                   | 30,80                                   | 79,50      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 4,235                                   | 11,65                         | 0,9103 | 438,9                                   | 6,377                                   | 47,95                                   | 83,14      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 5,530                                   | 13,69                         | 0,9030 | 299,7                                   | 2,029                                   | 23,89                                   | 75,31      |

### III.B.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

D'après les courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M sans et avec EPNS aux différentes températures (*Figure III.32*), nous remarquons pour toutes les températures que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur a un double effet : il déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs négatives et il réduit les densités de courant des branches cathodique et anodique, par rapport à celles obtenues en son absence. Ces résultats confirment le comportement mixte.



**Figure III.32.** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes températures.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation ([Tableau III.10](#)), à partir duquel, nous n'observons que les efficacités inhibitrices maximales de 95.11% en présence de l'EPNS, à 298 K. Aux températures 288, 308 et 318K, l'efficacité inhibitrice diminue, cela est peut-être dû à la désorption du film inhibiteur de la surface de l'aluminium [15].

## Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.10.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

| T<br>(K) | [EPNS]<br>(v/v)    | -E <sub>corr</sub><br>(mV)/Ag/AgCl | i <sub>corr</sub><br>(μA.cm <sup>-2</sup> ) | β <sub>a</sub><br>(mV) | -β <sub>c</sub><br>(mV) | E.I<br>(%) |
|----------|--------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------|
| 288      | 0                  | 608,352                            | 44,934                                      | 51,9                   | 40,3                    | /          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 638,642                            | 35,149                                      | 164,9                  | 82,7                    | 21,78      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 647,589                            | 18,312                                      | 104,6                  | 66,6                    | 59,25      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 658,362                            | 22,086                                      | 166,7                  | 79,0                    | 50,85      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 652,057                            | 19,184                                      | 131,9                  | 72,8                    | 57,31      |
| 298      | 0                  | 595,187                            | 98,927                                      | 67,6                   | 60,3                    | /          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 739,594                            | 4,841                                       | 42,0                   | 36,9                    | 95,11      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 711,269                            | 16,510                                      | 123,5                  | 74,7                    | 83,31      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 721,606                            | 10,984                                      | 125,9                  | 78,1                    | 88,90      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 719,867                            | 8,233                                       | 79,0                   | 60,4                    | 91,68      |
| 308      | 0                  | 629,543                            | 80,680                                      | 45,8                   | 39,9                    | /          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 740,747                            | 32,528                                      | 148,3                  | 86,1                    | 59,68      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 753,845                            | 23,703                                      | 98,2                   | 67,5                    | 70,62      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 759,387                            | 26,976                                      | 146,4                  | 93,1                    | 66,56      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 749,029                            | 40,224                                      | 118,2                  | 74,6                    | 50,14      |
| 318      | 0                  | 633,817                            | 14,527                                      | 20,1                   | 18,7                    | /          |
|          | 1.10 <sup>-2</sup> | 731,650                            | 8,393                                       | 123,7                  | 66,5                    | 42,22      |
|          | 2.10 <sup>-2</sup> | 735,662                            | 6,837                                       | 105,2                  | 66,8                    | 52,29      |
|          | 3.10 <sup>-2</sup> | 732,009                            | 8,529                                       | 120,6                  | 74,7                    | 41,29      |
|          | 4.10 <sup>-2</sup> | 729,734                            | 10,751                                      | 150,5                  | 80,3                    | 26,00      |

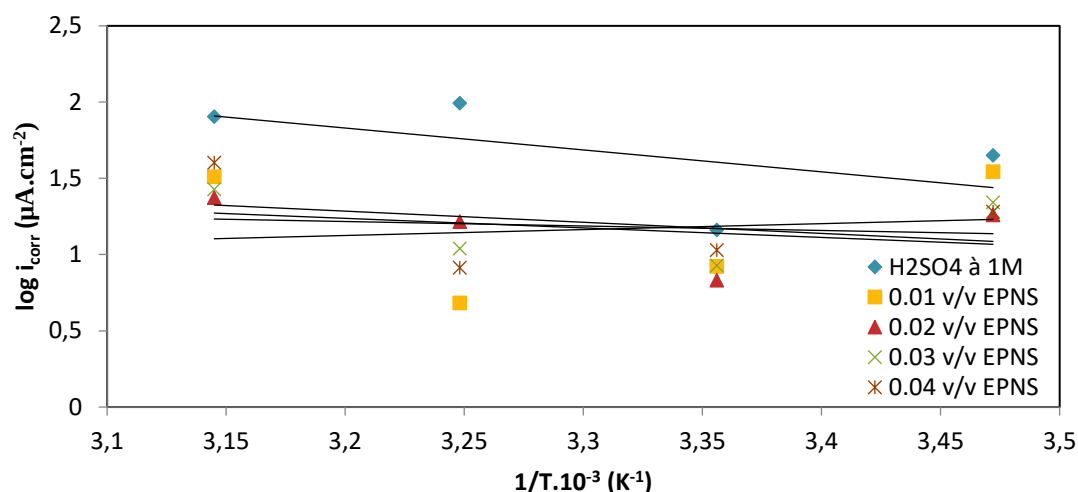
### III.B.4. Effet de la température

L'influence de la température, sur l'efficacité inhibitrice de l'EPNS aux différentes concentrations, a été étudiée en utilisant les méthodes électrochimiques après 75min d'immersion aux températures 288, 298, 308 et 318K. L'augmentation de la température fait diminuer l'efficacité inhibitrice ([Tableau III.10](#) et [Tableau III.11](#)).

### III.B.4.1 Calculs des paramètres thermodynamiques

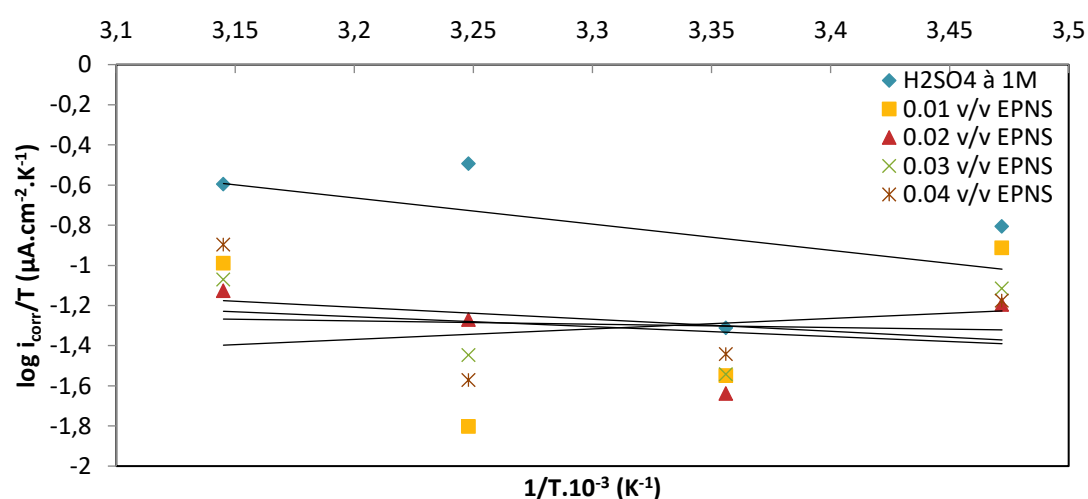
Les paramètres thermodynamiques (Énergie d'activation ( $E_a^\circ$ ), variation d'entropie ( $\Delta S_a^\circ$ ) et variation d'enthalpie ( $\Delta H_a^\circ$ )) pourraient être déterminés en utilisant les deux expressions d'Arrhenius (équations II.22 et II.23).

La **Figure III.33** représente la droite,  $\log i_{\text{corr}} = f(1/T)$ , de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.



**Figure III.33.** Droites d'Arrhenius de  $\log i_{\text{corr}}$  en fonction de  $1/T$  de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS.

La **Figure III.34** représente la droite  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $(1/T)$ , de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.



**Figure III.34.** Droites d'Arrhenius de  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1/T$  de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.

## Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.11.** Paramètres thermodynamiques de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M en absence et en présence de l'EPNS aux différentes concentrations.

| C <sub>inh</sub><br>(v/v) | E <sub>a</sub><br>(J mol <sup>-1</sup> ) | ΔH <sub>a</sub> <sup>°</sup><br>(J.mol <sup>-1</sup> ) | ΔS <sub>a</sub> <sup>°</sup><br>10 <sup>3</sup> .(J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0                         | 11,94                                    | -10,85                                                 | -2,16                                                                                     |
| 1.10 <sup>-2</sup>        | -3,22                                    | 4,35                                                   | -2,70                                                                                     |
| 2.10 <sup>-2</sup>        | 5,20                                     | -4,11                                                  | -2,42                                                                                     |
| 3.10 <sup>-2</sup>        | 2,45                                     | -1,37                                                  | -2,51                                                                                     |
| 4.10 <sup>-2</sup>        | 6,07                                     | -4,98                                                  | -2,39                                                                                     |

D'après le **Tableau III.11**, nous observons que la valeur de E<sub>a</sub> en présence de l'EPNS est inférieure à celle en son absence, ce qui indique une chimisorption.

Les valeurs de ΔH<sub>a</sub><sup>°</sup> < 0 indiquent que la réaction de dissolution de l'aluminium est exothermique [16]. Les valeurs négatives de ΔS<sub>a</sub><sup>°</sup> en présence de l'EPNS, signifient la diminution du désordre moléculaire provoqué par la formation du complexe métal /espèces adsorbées. Cela implique la diminution de la dissolution de l'aluminium induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice [17].

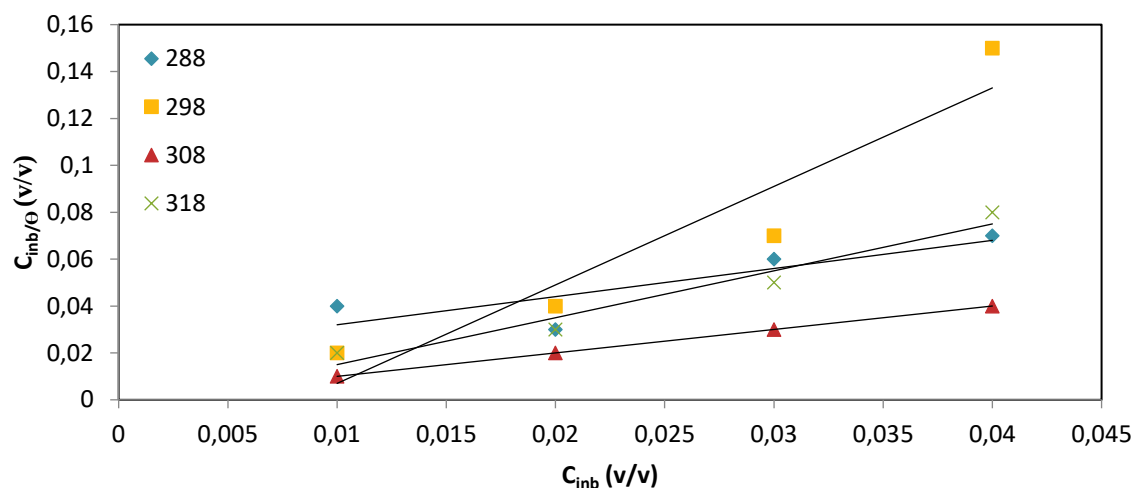
### III.B.5. Isothermes d'adsorption

Nous nous sommes intéressées aux calculs des isothermes suivantes : Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*. Les valeurs du coefficient de régression (R<sup>2</sup>) sont regroupées dans le **Tableau III.12**.

**Tableau III.12.** Paramètres des isothermes d'adsorption.

| Isothermes<br>d'adsorption | R <sup>2</sup> |            |            |            |
|----------------------------|----------------|------------|------------|------------|
|                            | 288<br>(K)     | 298<br>(K) | 308<br>(K) | 318<br>(K) |
| Langmuir                   | 0,72           | 0,90       | 1          | 0,95       |
| Temkin                     | 0,70           | 0,31       | 0,11       | 0,09       |
| Freundlich                 | 0,74           | 0,35       | 0,09       | 0,11       |
| Frumkin                    | 0,40           | 0,72       | 0,58       | 0,50       |
| Flory-Huggins              | 0,003          | 0,58       | 0,19       | 0,22       |
| El-Awady <i>et al.</i>     | 0,70           | 0,31       | 0,21       | 0,07       |

D'après la **Figure III.35**, représentant (C<sub>inh</sub>/θ) en fonction de (C<sub>inh</sub>), nous avons obtenu une courbe linéaire, dont le coefficient de régression R<sup>2</sup> = 1, confirmant que l'adsorption de l'EPNS dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M obéit à l'isotherme de Langmuir.



**Figure III.35.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en présence d'EPNS, après 75min d'immersion.

La variation de  $\Delta G_{ads}^\circ < 0$  et varie entre -63,94 et -102,85  $kJ.mol^{-1}$ , aux différentes températures, indique que l'adsorption est spontanée et de type chimisorbé ([Tableau III.13](#)).

**Tableau III.13.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption EPNS/Al-5086.

| T (K)                                | 288    | 298    | 308     | 318    |
|--------------------------------------|--------|--------|---------|--------|
| $\Delta G_{ads}^\circ (kJ.mol^{-1})$ | -91,80 | -63,94 | -102,85 | -87,86 |

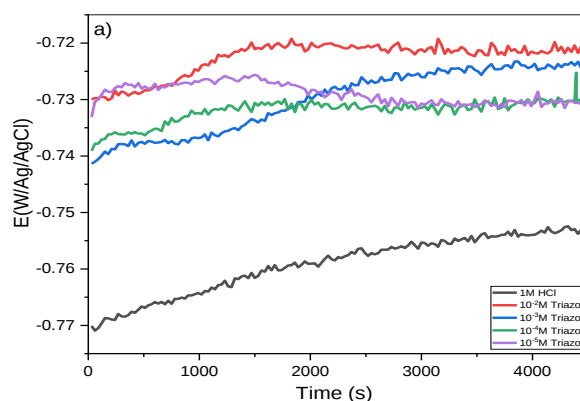
### **III.C.**

**Etude de l'effet inhibiteur de l'*ADTP*  
sur la corrosion de l'Al-5086 dans  
HCl à 1M**

### III.C.1. Etude électrochimique

#### III.C.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

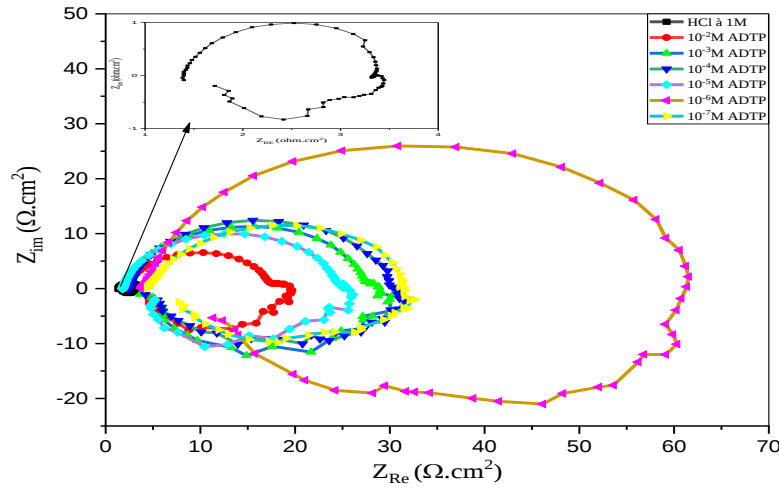
D'après l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'Al-5086 en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations dans HCl à 1M, après 75 min, à 298K (**Figure III.36**), nous remarquons la stabilisation du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) à -0,752 V/Ag/AgCl et que l'ajout de l'ADTP aux différentes concentrations déplace  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs plus nobles.



**Figure III.36.** OCP de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP.

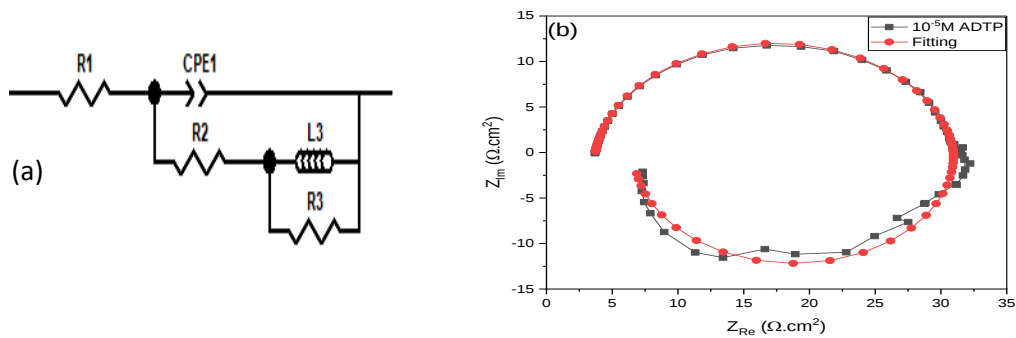
#### III.C.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

D'après les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist (**Figure III.37**), de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, nous observons, pour toutes les concentrations étudiées, une boucle capacitive aux hautes fréquences (HF) suivie d'une boucle inductive aux basses fréquences (LF). La première indique un phénomène de transfert de charge, dont le diamètre augmente avec l'ajout de l'ADTP par rapport à son absence. La deuxième est due à la désorption du film inhibiteur ou à la relaxation des espèces présentes ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ ). Le complexe formé entre l'ADTP et l'alliage d'aluminium est adsorbé sur la surface et forme une couche adhérente. Il en résulte une barrière physique à l'interface (métal/solution).



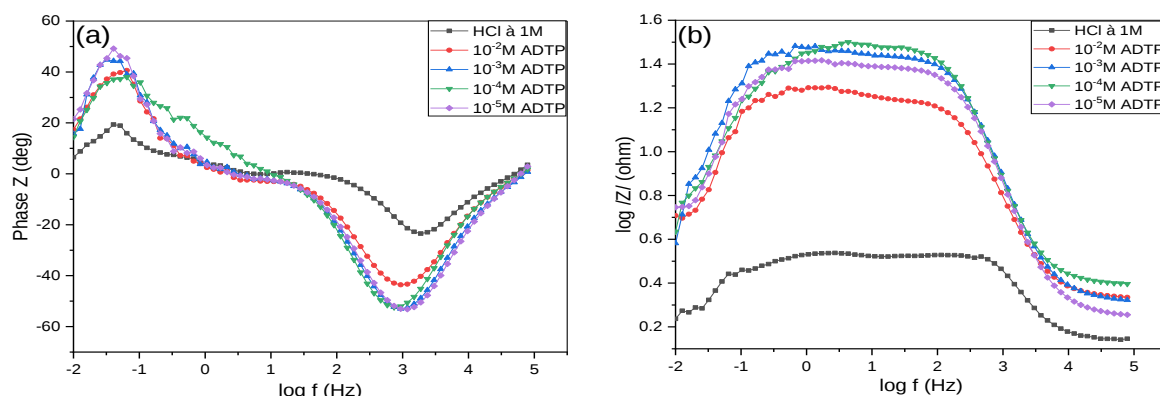
**Figure III.37.** Diagrammes de Nyquists de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP.

Les résultats de la SIE ont été bien ajustés avec le CEE:  $R_1 + Q_1 / (R_2 + L_3 / R_3)$ , dont ( $R_e = R_1$ ) c'est la résistance d'électrolyte en série avec un élément à phase constante ( $CPE_1 = Q_1$ ) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{tc} = R_2$ ) et une induction ( $L = L_3$ ), cette dernière étant en parallèle avec une résistance d'induction ( $R_L = R_3$ ) (**Figure III.38**).



**Figure III.38.** a) CEE et b) fitting de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP.

D'après les courbes de Bode en fonction de l'angle de phase (**Figure III.39.a**), nous remarquons l'existence de deux constantes de temps, ce qui confirme la présence des deux phénomènes (transfert de charge et induction) en représentation de Nyquist. Alors que d'après les courbes de Bode en fonction du module, nous constatons une augmentation du module en présence de l'ADTP aux différentes concentrations par rapport à son absence (**Figure III.39.b**). Cela confirme bien l'efficacité inhibitrice de l'ADTP.



**Figure III.39.** Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans HCl à 1M sans et avec l'ADTP à différentes concentrations en fonction de (a) l'angle de phase et (b) module.

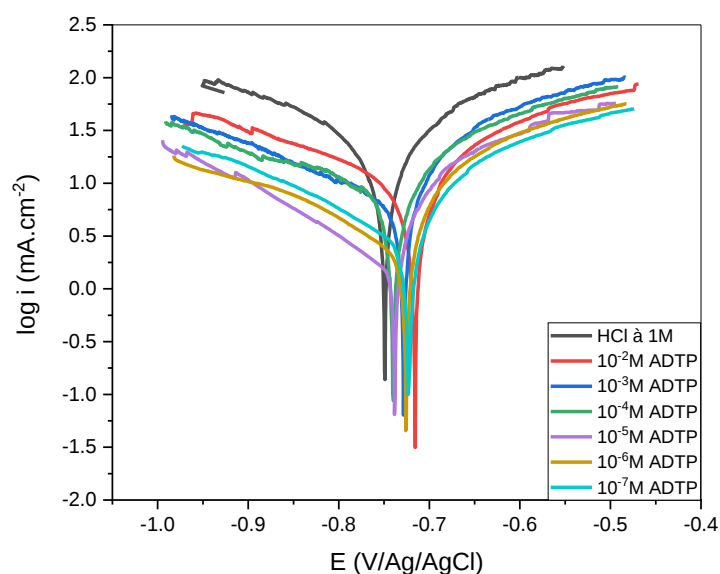
D'après les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists ([Tableau III.14](#)), nous constatons que l'augmentation de la concentration fait augmenter la résistance de transfert de charge induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 96,55% obtenue à 10<sup>-6</sup> M ADTP.

**Tableau III.14.** Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées.

| [ADTP]<br>(M)    | $R_e$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | CPE<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | n      | $R_2$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | $L_3$<br>(H) | $R_3$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | EI<br>(%) | $\theta$ |
|------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------|--------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|-----------|----------|
| 0                | 1,42                                       | 59,17                                         | 1      | 0,332                                      | 3,635        | 1,594                                      | /         | /        |
| 10 <sup>-2</sup> | 2,16                                       | 89,7                                          | 0,8714 | 2,113                                      | 24,23        | 14,29                                      | 88,85     | 0,88     |
| 10 <sup>-3</sup> | 2,13                                       | 48,12                                         | 0,9129 | 2,376                                      | 37,69        | 23,88                                      | 93,32     | 0,93     |
| 10 <sup>-4</sup> | 2,55                                       | 38,61                                         | 0,9463 | 2,739                                      | 23,39        | 23,73                                      | 93,28     | 0,93     |
| 10 <sup>-5</sup> | 1,83                                       | 47,30                                         | 0,9200 | 2,565                                      | 31,46        | 20,45                                      | 92,21     | 0,92     |
| 10 <sup>-6</sup> | 3,99                                       | 61,52                                         | 0,9338 | 8,541                                      | 60,27        | 46,15                                      | 96,55     | 0,96     |
| 10 <sup>-7</sup> | 4,51                                       | 93,40                                         | 0,8765 | 3,634                                      | 31,95        | 22,66                                      | 92,97     | 0,92     |

### III.C.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

D'après les courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans HCl à 1M, à 298K, en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations ([Figure III.40](#)), nous constatons que l'ajout de l'inhibiteur, aux différentes concentrations, déplace le potentiel de corrosion vers l'anoblissement et diminue les densités de courant des branches cathodiques et anodiques. Donc l'ADTP agit comme un inhibiteur mixte [18].



**Figure III.40.** Courbes de Tafel de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel (**Tableau III.15**), nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'ADTP induit la diminution des densités de courant de corrosion et l'augmentation du potentiel de corrosion ainsi que l'efficacité inhibitrice jusqu'à 93,67% obtenue à  $10^{-5}$ M.

**Tableau III.15.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes PPD de l'Al-5086 dans HCl à 1M en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

| [ADTP]<br>(M) | $E_{\text{corr}}$<br>(mV/Ag/AgCl) | $i_{\text{corr}}$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | $\beta_a$<br>(mV) | $\beta_c$<br>(mV) | E.I<br>(%) |
|---------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------|
| 0             | -749,528                          | 20,603                                      | 196,2             | 255,2             | /          |
| $10^{-2}$     | -721,240                          | 03,421                                      | 058,6             | 226,9             | 83,40      |
| $10^{-3}$     | -721,815                          | 02,784                                      | 052,1             | 200,8             | 86,49      |
| $10^{-4}$     | -739,811                          | 02,847                                      | 053,4             | 058,5             | 86,18      |
| $10^{-5}$     | -722,639                          | 01,304                                      | 019,4             | 023,4             | 93,67      |
| $10^{-6}$     | -725,586                          | 1,496                                       | 43,0              | 116,8             | 92,74      |
| $10^{-7}$     | -722,950                          | 1,918                                       | 63,85             | 128,9             | 90,69      |

### III.C.2. Effet de la température

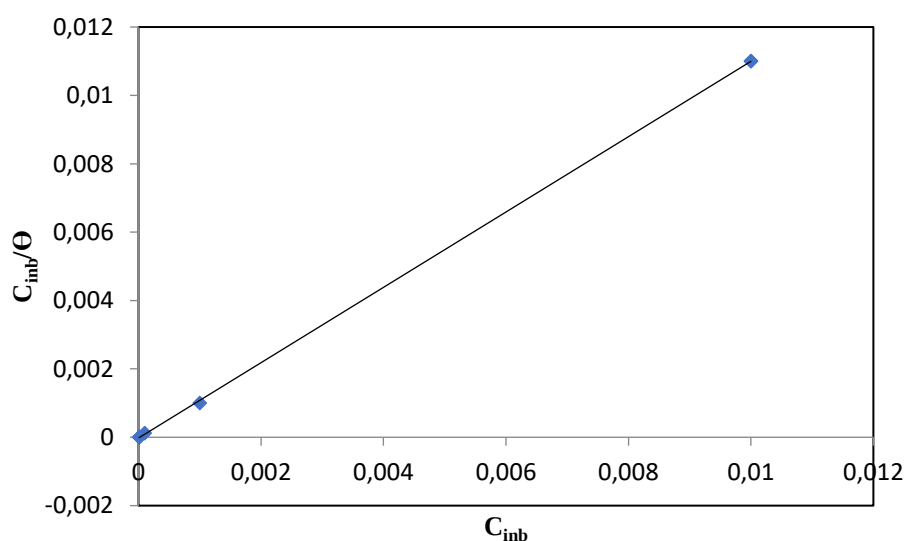
#### III.C.2.1. Isothermes d'adsorption

Les valeurs du coefficient de régression ( $R^2$ ) ([Tableau III.16](#)), ont été calculées pour différentes isothermes d'adsorption à savoir : Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.*

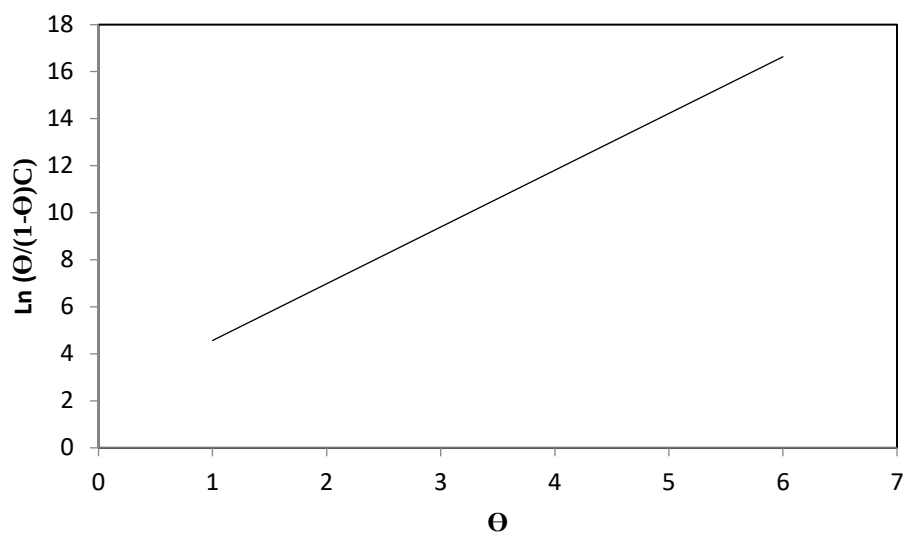
**Tableau III.16.** Coefficient de régression des modèles d'isothermes d'adsorption.

| Modèles d'isothermes d'adsorption | $R^2$  |
|-----------------------------------|--------|
| Langmuir                          | 0.9999 |
| Temkin                            | 0.3339 |
| Freundlich                        | 0.3375 |
| Frumkin                           | 0.9949 |
| Flory-Huggins                     | 0.3119 |
| El-Awady <i>et al.</i>            | 0.2945 |

Nous avons obtenu une droite linéaire, dont le coefficient de régression  $R^2 \approx 1$ , confirmant que l'adsorption de l'ADTP dans HCl à 1M obéit à l'isotherme de Langmuir ([Figure III.41](#)) et Frumkin ([Figure III.42](#)).



**Figure III.41.** Isotherme de Langmuir de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP.



**Figure III.42.** Isotherme de Frumkin de l'Al-5086 dans HCl à 1M en présence de l'ADTP.

La valeur de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est de  $-97,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , à la température 298K, indique que l'adsorption est spontanée et de type chimisorbée.

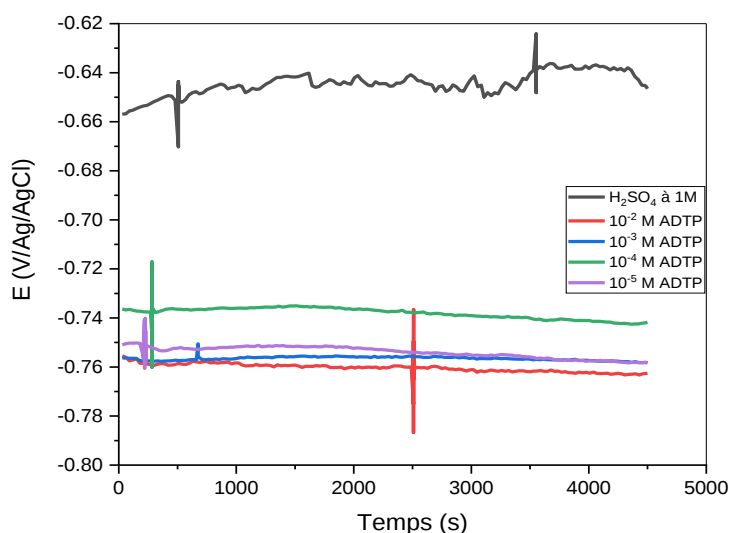
### **III.D.**

**Etude de l'effet inhibiteur de l'*ADTP*  
sur la corrosion de l'Al-5086 dans  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M**

### III.D.1. Etude électrochimique

#### III.D.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

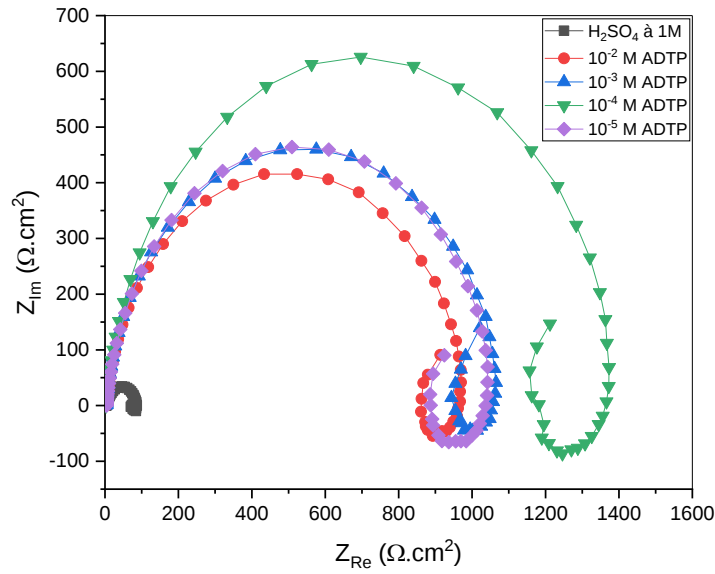
D'après l'OCP de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, après 75 min, à 298K, nous remarquons que l'ajout de l'ADTP déplace  $E_{corr}$  vers des valeurs moins nobles ([Figure III.43](#)).



[Figure III.43](#). OCP de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en absence et en présence de l'ADTP.

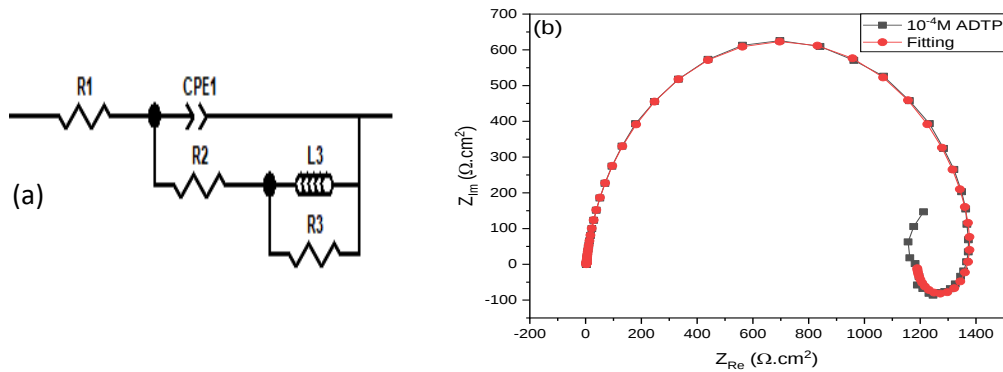
#### III.D.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les courbes de Nyquist, de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations sont représentées sur la [Figure III.44](#). Nous remarquons la présence de deux boucles, la première capacitive aux hautes fréquences, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ADTP, et la deuxième inductive aux basses fréquences due à la relaxation des espèces adsorbées telles que les  $H^+$  et  $SO_4^{-2}$  à l'interface métal/solution [19-21].



**Figure III.44.** Courbes de Nyquist de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en absence et en présence de l'ADTP.

Les résultats de la SIE ont été bien ajustés avec le CEE:  $R_1 + Q_1 / (R_2 + L_3 / R_3)$  (**Figure III.45**), dont ( $R_e = R_1$ ) c'est la résistance d'électrolyte en série avec un élément à phase constante ( $\text{CPE}_1 = Q_1$ ) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{tc} = R_2$ ) et une induction ( $L = L_3$ ), cette dernière étant en parallèle avec une résistance d'induction ( $R_L = R_3$ ).

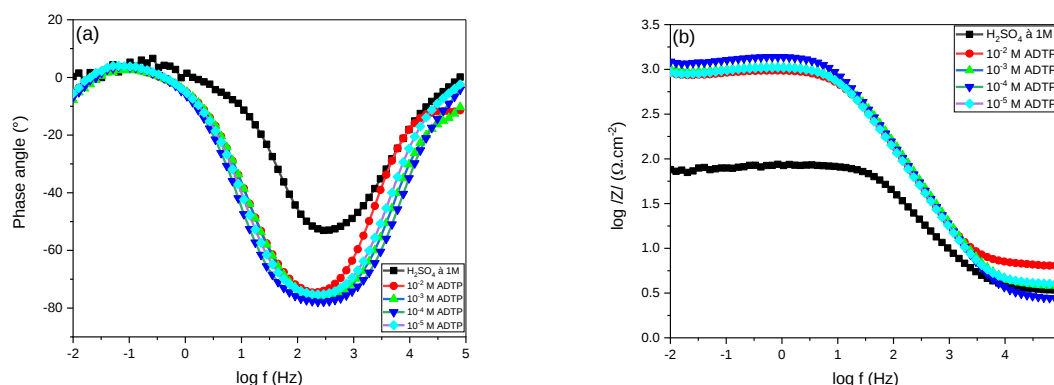


**Figure III.45.** a) CEE de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en présence de l'ADTP et b) fitting.

D'après les courbes de Bode en fonction de l'angle de phase (**Figure III.46.a**), nous remarquons l'existence de deux constantes de temps, ce qui confirme la présence d'un phénomène de transfert de charge suivi d'un phénomène d'induction. Alors que celles en

## Chapitre III. Résultats et discussion

fonction du module présente l'augmentation de ce dernier en présence de l'ADTP par rapport à son absence (**Figure III.46.b**). Ce qui prouve l'efficacité inhibitrice de l'ADTP.



**Figure III.46.** Diagrammes de Bode de l'Al-5086 dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M sans et avec l'ADTP en fonction de l'angle de phase(a) et du module (b).

D'après le **Tableau III.17.**, nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'ADTP induit dans un premier temps, la diminution de la capacité de la double couche (CPE) à l'interface métal/électrolyte de 147,5 à 17,66  $\mu\text{F.cm}^{-2}$ , et en deuxième temps, l'augmentation de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) de 136,2 à 1186  $\Omega.\text{cm}^{-2}$  et l'efficacité inhibitrice jusqu'à 88,52% obtenue à 10<sup>-4</sup>M ADTP.

**Tableau III.17.** Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées.

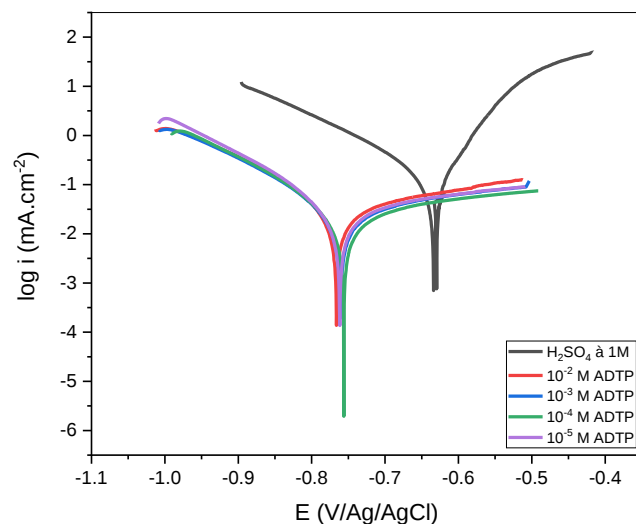
| [ADTP]<br>(M)    | $R_e$<br>( $\Omega.\text{cm}^{-2}$ ) | CPE<br>( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ ) | n      | $R_2$<br>( $\Omega.\text{cm}^{-2}$ ) | $L_3$<br>(H) | $R_3$<br>( $\Omega.\text{cm}^{-2}$ ) | EI<br>(%) | $\theta$ |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|-----------|----------|
| 0                | 2,036                                | 147,5                            | 0,783  | 136,2                                | 4,255        | 29,75                                | /         | /        |
| 10 <sup>-2</sup> | 6,37                                 | 19,32                            | 0,9182 | 866,0                                | 124,4        | 107,8                                | 84,27     | 0,84     |
| 10 <sup>-3</sup> | 3,727                                | 17,66                            | 0,9159 | 966,7                                | 92,28        | 107,3                                | 85,91     | 0,85     |
| 10 <sup>-4</sup> | 2,745                                | 17,83                            | 0,9243 | 1186                                 | 207,5        | 218,4                                | 88,52     | 0,88     |
| 10 <sup>-5</sup> | 3,983                                | 20,19                            | 0,9186 | 894,4                                | 186,6        | 164,4                                | 84,77     | 0,84     |

### III.A.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

D'après les courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M, en absence et en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, après 75min d'immersion (**Figure III.47**). Nous remarquons que la diminution des densités de courant anodiques et cathodiques, ainsi que le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs

## Chapitre III. Résultats et discussion

négatives par rapport à celui en absence d'inhibiteur, suite à l'augmentation de la concentration de l'ADTP. Ce qui nous mène à conclure que l'ADTP est un inhibiteur de corrosion de type mixte [22].



**Figure III.47.** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M sans et avec l'ADTP.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel (**Tableau III.18**), nous constatons que l'augmentation de la concentration fait augmenter la résistance de transfert de charge induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 76,95% obtenue à  $10^{-3}\text{M ADTP}$ .

**Tableau III.18.** Paramètres électrochimiques de l'Al-5086 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1M en présence de l'ADTP aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées.

| [ADTP]<br>(M) | $-E_{\text{corr}}$<br>(mV/Ag/AgCl) | $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) | $\beta_a$<br>(mV.dec <sup>-1</sup> ) | $-\beta_c$<br>(mV.dec <sup>-1</sup> ) | E.I<br>(%) |
|---------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| 0             | 633,817                            | 14,527                                                    | 20,1                                 | 18,7                                  | /          |
| $10^{-2}$     | 766,043                            | 4,062                                                     | 30,7                                 | 26,6                                  | 72,04      |
| $10^{-3}$     | 760,926                            | 3,349                                                     | 32,2                                 | 26,6                                  | 76,95      |
| $10^{-4}$     | 756,266                            | 3,667                                                     | 41,7                                 | 32,6                                  | 74,76      |
| $10^{-5}$     | 761,653                            | 5,701                                                     | 51,3                                 | 38,5                                  | 60,76      |

### III.D.2. Effet de la température

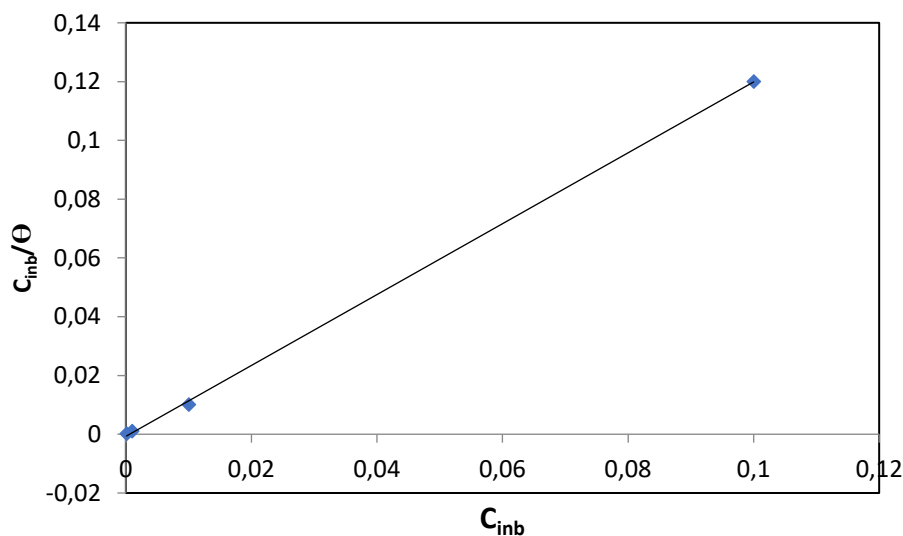
#### III.D.2.1. Isothermes d'adsorption

Nous avons étudié les isothermes suivantes : Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Flory-Huggins et El- Awady *et al.* Les valeurs du coefficient de régression ( $R^2$ ) calculées sont regroupées dans le [Tableau III.19](#).

**Tableau III.19.** Coefficients de régression des isothermes d'adsorption.

| Isotherms d'adsorption | $R^2$  |
|------------------------|--------|
| Langmuir               | 0,9997 |
| Temkin                 | 0,0419 |
| Freundlich             | 0,0421 |
| Frumkin                | 0,0655 |
| Flory-Huggins          | 0,6068 |
| El-Awady <i>et al.</i> | 0,0471 |

D'après la [Figure III.48](#), représentant  $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ , nous avons obtenu une droite linéaire, dont le coefficient de régression  $R^2 \approx 1$ , confirmant que l'adsorption de l'ADTP dans  $H_2SO_4$  à 1M obéit à l'isotherme de Langmuir.



**Figure III.48.** Isotherme de Langmuir de l'Al-5086 dans  $H_2SO_4$  à 1M en présence de l'ADTP.

La valeur de  $\Delta G_{ads}^\circ$  à 298K est de  $-94,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indiquant que l'adsorption est spontanée et de type chimisorbé.

### Références bibliographiques

- [1] Ramezanzadeh, M.; Bahlakeh, G.; Sanaei, Z.; Ramezanzadeh, B. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by ethanolic extract of eco-friendly *Mangifera indica* (mango) leaves: Electrochemical, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio study. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 463, 1058–1077.
- [2] Reza, N. A., Akhmal, N. H., Fadil, N. A., & Taib, M. F. M. (2021). A review on plants and biomass wastes as organic green corrosion inhibitors for mild steel in acidic environment. *Metals*, 11(7), 1062.
- [3] Kordas, G.: Corrosion barrier coatings: Progress and perspectives of the chemical route. *Corros. Mater. Degrad.* 3(3), 376–413 (2022). <https://doi.org/10.3390/cmd3030023>
- [4] Belafhaili, A., et al.: Omeprazole's inhibitive activity on the corrosion of the Al alloy in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Anal. Bioanalytical Electrochem.* 15(2), 118–136 (2023). <https://doi.org/10.22034/abec.2023.702330>
- [5] Hegazy, M., et al.: Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results. *Corros. Sci.* 81, 54–64 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.010>
- [6] Mahdavian, M., Ashhari, S.: Corrosion Inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochim. Acta.* 55(5), 1720–1724 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.055>
- [7] He, X., et al.: Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1.0 M HCl solution. *Corros. Sci.* 83, 124–136 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.004>
- [8] Liu, J., et al.: Synergism between cerium nitrate and sodium dodecylbenzenesulfonate on corrosion of AA5052 aluminium alloy in 3 wt.% NaCl solution. *Appl. Surf. Sci.* 389, 369–377 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.107>
- [9] Li, X., Deng, S., Xie, X.: Experimental and theoretical study on corrosion Inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution. *Corros. Sci.* 81, 162–175 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.021>
- [10] Qiang, Y., Li, H., Lan, X.: Self-assembling anchored film based on two tetrazole derivatives for application to protect copper in sulfuric acid environment. *J. Mater. Sci. Technol.* 52, 63–71 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.00517>

### ***Chapitre III. Résultats et discussion***

---

- [11] Qiang, Y., et al.: Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid. *Corros. Sci.* 119, 68–78 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100883>
- [12] Rahmouni, H., et al.: Analysis of Fig leaf extract as steel Eco friendly corrosion inhibitor in acidic medium: Electrochemical, gravimetric, spectroscopic, and surface studies. *Anal. Bioanalytical Electrochem.* 16(2), 142–162 (2024). <https://doi.org/10.22034/abec.2024.711550>
- [13] Şahin, M., Bilgic, S., Yılmaz, H.: The Inhibition effects of some Cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. *Appl. Surf. Sci.* 195(1–4), 1–7 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00783-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00783-8)
- [14] Jeroundi, D., et al.: Physicochemical study and corrosion Inhibition potential of dithiolo [4, 5-b][1, 4] Dithiepine for mild steel in acidic medium. *J. Mater. Environ. Sci.* 7(11), 4024–4035 (2016)
- [15] Amin M. A. & Ibrahim M. M. (2011) « Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by a newly synthesized glycine derivative». *Corrosion Science*, 53(3), 873-885.
- [16] Umoren S. A., Gasem Z. M. and Obot I. B. (2013) «Natural products for material protection inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(42), 14855-14865.
- [17] Odewunmi N. A., Umoren S. A. and Gasem Z. M. (2015) «Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 239-247.
- [18] Prasanna, B. M., Praveen, B. M., Hebbar, N., Venkatesha, T. V., Tandon, H. C. and Abd Hamid, S. B. (2017) «Electrochemical study on inhibitory effect of Aspirin on mild steel in 1 M hydrochloric acid». *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22(1), 62-69.
- [19] Paula, J. A., Majuste, D., Freire, N. H. J., Mazzer, E. M., Lins, V. F. C., & Ciminelli, V. S. T. (2023). Effect of fluoride complexation by aluminium ions on the corrosion behaviour of aluminium cathodes used in zinc electrowinning. *Journal of Materials Research and Technology*, 22, 2062-2077.
- [20] Amin M. A. & Ibrahim M. M. (2011) « Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by a newly synthesized glycine derivative». *Corrosion Science*, 53(3), 873-885.

### ***Chapitre III. Résultats et discussion***

---

[21] Umoren S. A., Gasem Z. M. and Obot I. B. (2013) «Natural products for material protection inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(42), 14855-14865.

[22] Odewunmi N. A., Umoren S. A. and Gasem Z. M. (2015) «Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media ». *Journal o Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 239-247.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Ce travail de thèse consiste en la valorisation d'un déchet de plante (la Pâte de Nigella Sativa (*PNS*)) et l'utilisation d'un composé organique synthétisé (2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine (*ADTP*)), comme inhibiteurs verts contre la corrosion de l'aluminium 5086 dans deux milieux acides (HCl à 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M).

- ✓ L'extrait de la Pâte de Nigella Sativa (*EPNS*) a été obtenu par deux méthodes: macération et extraction par soxhlet en utilisant le méthanol comme solvant. Il a été caractérisé par phytochimie, FTIR et UV-visible.
- ✓ L'*ADTP* a été synthétisé par des réactions de condensation entre des précurseurs azotés et carbonyles appropriés. Sa structure moléculaire a été confirmée par FTIR, RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C.

#### ❖ La Pâte de Nigella Sativa (*PNS*)

- L'analyse phytochimique a permis d'identifier plusieurs composés bioactifs, notamment des alcaloïdes, des phénols, des tanins et des huiles volatiles, potentiellement impliqués dans le mécanisme d'inhibition.
- Les spectres FTIR et UV-Vis ont confirmé la présence de groupes fonctionnels responsables de l'inhibition de la corrosion.

#### ➤ *EPNS* dans HCl à 1M

- Les efficacités inhibitrices maximales obtenues par la Perte de Masse (PM), la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et la Polarisation Potentiodynamique (PPD) sont 99,02 %, 99,35 % et 99,57 % à 4.10<sup>-2</sup> (v/v) respectivement.
- La comparaison des résultats obtenus par les méthodes pondérales et électrochimiques met en évidence une corrélation claire et significative entre les deux approches.
- Le processus d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir et de type physico-chimique.
- Les micrographies MEB-EDX et profilométrie confirment les résultats obtenus.

#### ➤ *EPNS* dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M

- Les efficacités inhibitrices maximales obtenues par PM, SIE et PPD sont 97% à 4.10<sup>-2</sup> v/v, 89.52% à 2.10<sup>-2</sup> v/v et 95.11% à 1.10<sup>-2</sup> v/v respectivement.
- L'*EPNS* se comporte comme un inhibiteur mixte avec prédominance anodique.
- L'adsorption de l'*EPNS* suit l'isotherme de Langmuir, elle est spontanée et de type physichimisorbé.

## Conclusion générale

---

### ❖ Le 2-amino-5,7-diméthyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine (ADTP)

- Les analyses FTIR, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ont confirmé la présence de groupes fonctionnels responsables de l'inhibition de la corrosion.

#### ➤ ADTP dans HCl à 1M

- Les efficacités inhibitrices maximales obtenues par SIE et PPD sont 96,55% à  $10^{-6}$  M et 93,67% à  $10^{-5}$  M respectivement.
- L'adsorption est spontanée, de type chimiphysisorbé et suit l'isotherme de Langmuir.

#### ➤ ADTP dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 1M

- Les efficacités inhibitrices maximales obtenues par SIE et PPD sont 88,52% à  $10^{-4}$  M et 76,95% à  $10^{-3}$  M respectivement.
- L'ADTP se comporte comme un inhibiteur mixte avec prédominance anodique.
- L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir, elle est spontanée et de type chimiphysisorbé.