

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un métal ou alliage avec son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de cette thèse rentrent dans cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éocompatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes

Introduction générale

températures (200-300 °C) et résistantes à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

L'utilisation des composés organiques, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, les composés hétérocycliques contiennent des hétéroatomes tel que l'azote, soufre et l'oxygène sont avérés les meilleurs inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans les milieux acides. Par ailleurs, les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des hétérocycles de triazoles, thiadiazole, oxadiazole et autres ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que ces composés peuvent se substituer aux inhibiteurs toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de quelques composés hétérocyclique de type triazole substitués et leurs tests entant qu'inhibiteur de corrosion d'un acier doux dans le HCl 1M.

L'action inhibitrice a été évaluée en utilisant la méthode de perte de masse. Cette dernière nous a permet d'étudier l'effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice, l'influence de la température sur le comportement des triazoles dans le milieu HCl 1M. L'effet du temps d'immersion sur l'évolution du pouvoir protecteur des inhibiteurs a été également étudié par la même méthode.

Ce travail comporte trois chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans le milieu acide.

Le deuxième chapitre décrit la préparation et la caractérisation des composés organiques à base triazole qui va être utilisés plus tard comme inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.

Les résultats obtenus ainsi que les discussions sont rapportés dans le troisième chapitre.

I. 1. LA CORROSION

La corrosion (du latin *corredore*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 million de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [1-3]. Or la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interaction chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [4, 5]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- Corrosion chimique.
- Corrosion électrochimique.
- Corrosion bactérienne.

I. 2. FACTEURS DE CORROSION

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

I. 2. 1 Facteurs du milieu corrosif

Concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température et pression.

I. 2. 2 Facteurs métallurgiques

Composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique et procédés d'élaboration.

I. 2. 3 Facteurs les conditions d'emploi

L'état de surface, forme de pièces et type d'inhibiteur.

I. 2. 4 Facteurs dépendant du temps

Vieillessement, mécaniques et modification des revêtements protecteurs.

I. 2. 5 Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [6].

I. 2. 6 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie à la fois les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La vitesse de corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu corrosive [7].

I. 2. 7 Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte susceptible à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre à l'interface métal/solution. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de **NERNST**, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion au laboratoire [8].

I. 2. 8 La salinité

Les chlorures (Cl^-) sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisés, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [9].

I. 3. FORMES DE CORROSION

Il existe plusieurs formes de la corrosion, les plus importantes sont les suivantes :

I. 3. 1 Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).



Fig. I. 1 Corrosion Généralisée

I. 3. 2 Corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

I. 3. 3 Corrosion par piqure

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqure, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.



Fig. I. 2 Corrosion par piqure

I. 3. 4 Corrosion galvanique (bimétallique)

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique.



Fig. I. 3 Corrosion Galvanisée

I. 3. 5 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.

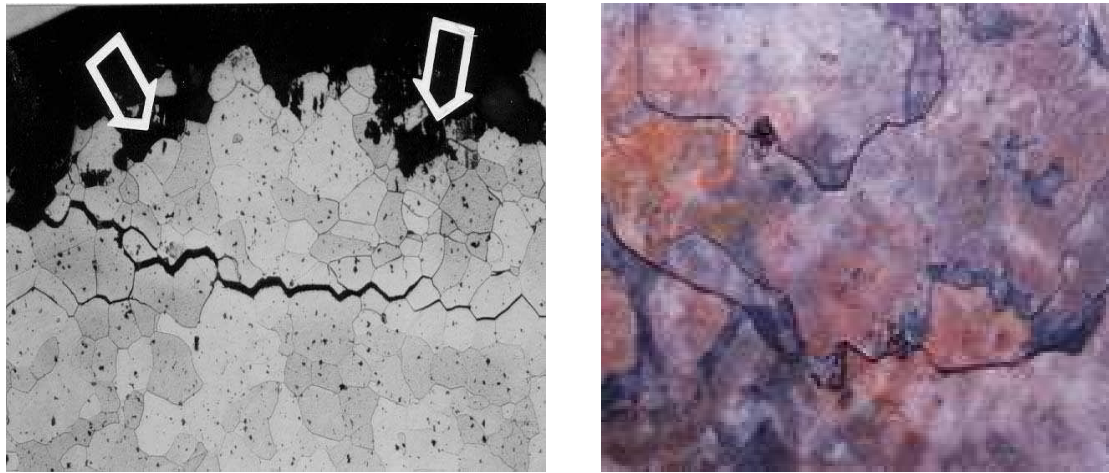


Fig. I. 4 Corrosion sous contrainte

I. 3. 6 Corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.

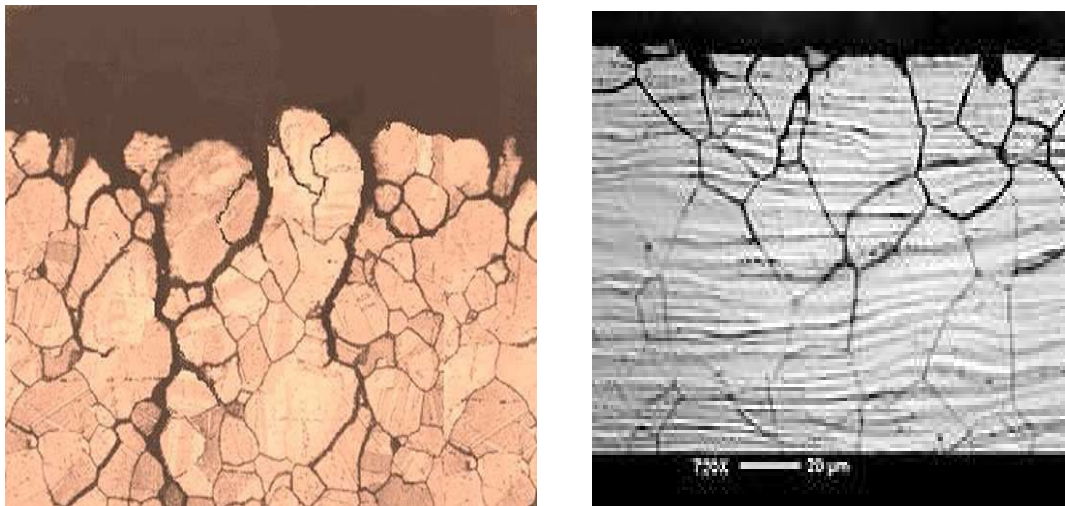


Fig. I. 5 Corrosion Inter granulaire

Le cout occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adapté, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec le quel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

I. 4. LUTTE CONTRE LA CORROSION

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier. La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

I. 4. 1 Applications de revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques.
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...).
- Des oxydes protecteurs.

I. 4. 2 Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

I. 4. 3 Par l'utilisation d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [10, 11].

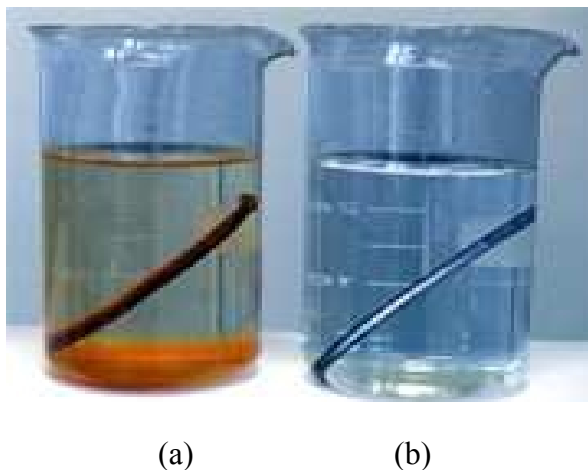


Fig. I. 6 Métal au contact d'un milieu agressif : (a) sans inhibiteur de corrosion, (b) avec inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [12, 13].

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisations.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux [10].

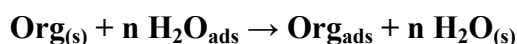
On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaine d'application (milieu acide, milieu neutre et peintures...).
- Par réaction partielle (cathodique, anodique ou mixte).
- Par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, précipitation...) [14].

I. 5. COMPORTEMENT DES INHIBITEURS EN MILIEU ACIDE

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse de corrosion.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [15], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I. 5. 1. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16].

I. 5. 1. 1 Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [17].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption

des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Le phénomène de synergie [18] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, il adsorbe à la surface du fer et déplace E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [19].

I. 5. 1. 2 Chimisorption

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I. 5. 2 Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [20-39]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non

polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH_2 (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO_3^{2-} (phosphate)... La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure. I. 7).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: Figure. I. 7) [40].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique [41].
- L'influence exercée par le poids moléculaire [42].
- L'importance de la configuration moléculaire [43].
- L'influence des différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et le moment dipolaire μ déterminés par la mécanique quantique.

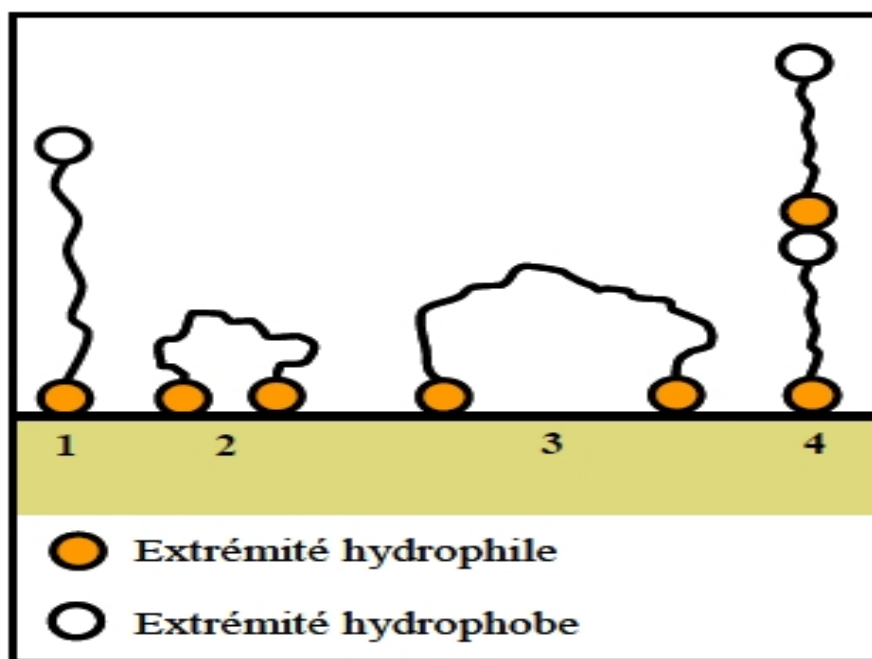


Figure. I. 6: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I. 5. 3 Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur.

Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [44, 45]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant: $O < N < S < Se < P$.

I. 5. 4 Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes:

I. 5. 4. 1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de **LANGMUIR** suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [46]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$.

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

Le réarrangement de cette équation donne :

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

I. 5. 4. 2 Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de **TEMKIN** est: où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

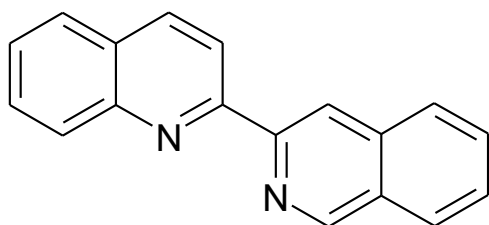
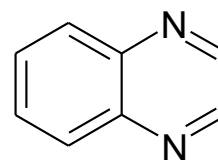
I. 6. HETEROCYCLES UTILISES COMME INHIBITEURS DE CORROSSION EN

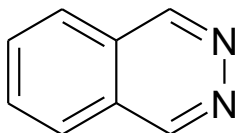
MILIEU ACIDE

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [47-51]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [51,52].

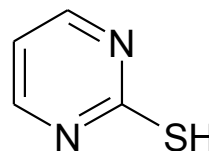
Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [53]. Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [43]. Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [54]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [55, 56]. L'utilisation des composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice [57,58]. Selon Every et Riggs [59], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou du soufre.

Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudié par Zucchi et coll. [60]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline (**1**), la quinoxaline (**2**), la phthalazine (**3**) et la 2-mercaptopyrimidine (**4**). Ces substances ont montré des bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.

**1****2**

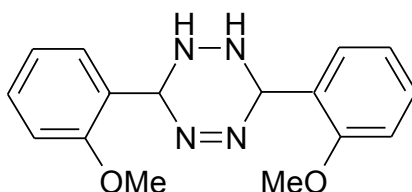


3

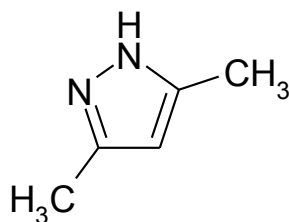


4

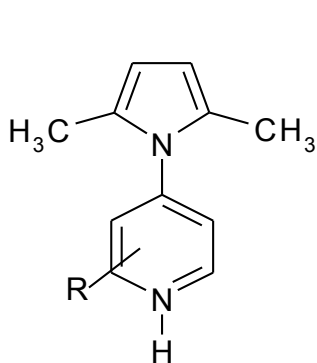
Elkadi et coll. [61] ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-méthoxyphényl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H₂SO₄ 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.



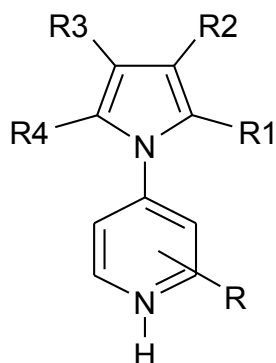
Touhami et coll. [62] ont étudié quelques composés pyrazoliques comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu chlorhydrique molaire. Le 3,5-diméthyl-pyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10⁻³ M.



Stupnisek et coll. ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (**1**, **2**) sur la corrosion de fer en milieu acide en utilisant des méthodes électrochimiques [63]. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position de groupes fonctionnels. Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.



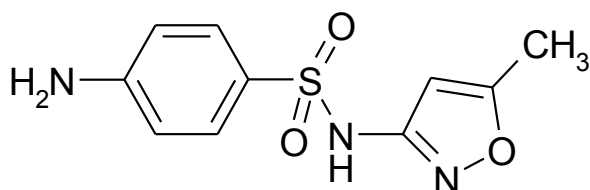
1



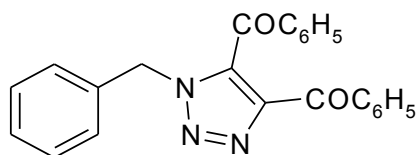
2

R = Alkyl ou Halogène

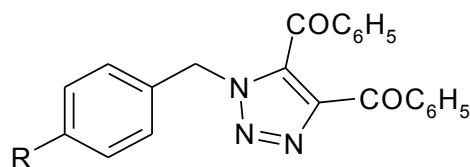
L'effet du sulphaméthoxazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des meilleures efficacités inhibitrices [64].



L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1, 2,3-triazole (1) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll. [65]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (2). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : H > Br > CH₃ > NO₂.



1

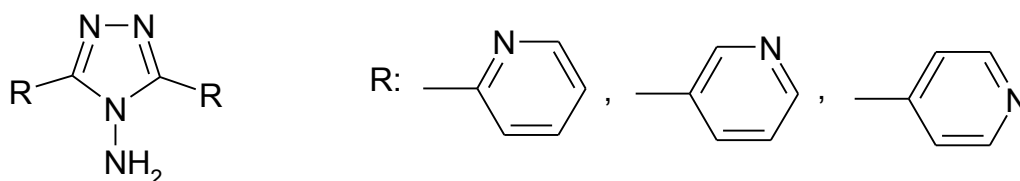


2

R: Br, CH₃, NO₂

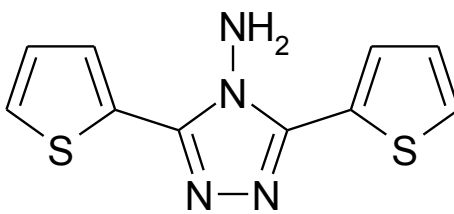
L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles (n = 1, 2, 3) sur la corrosion

de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudié par Mernari et coll. [66]. Le 2,5-bis(3-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur.

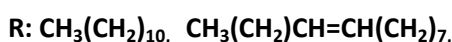
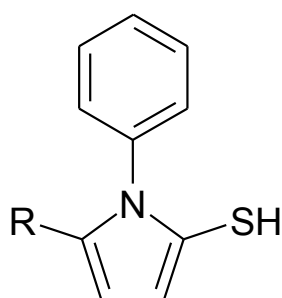


L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M a été étudié par Bentiss et coll. [67] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur

la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.

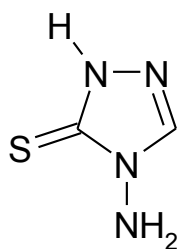
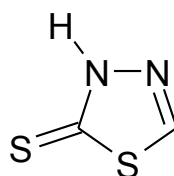


L'influence de quelques triazoles substitués sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M a été étudiée par Quraishi et coll. [68]. Les valeurs de l'énergie d'activation et de l'énergie libre d'adsorption ont été calculées pour étudier le mécanisme de l'inhibition de corrosion.

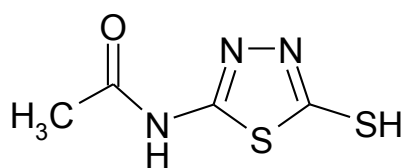
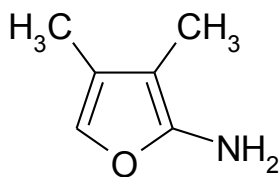
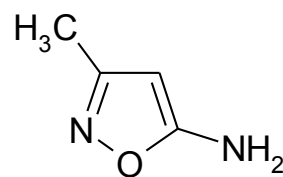
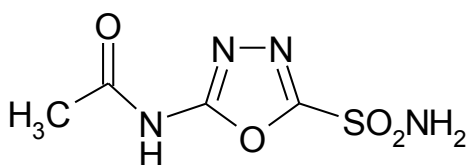
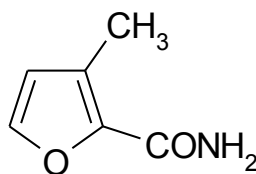
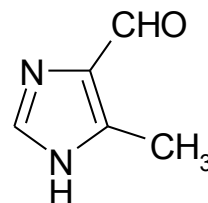


L'effet du 4-amino-3-thio-1,2,4-triazoline (**1**) et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 3 M a été étudié par Osman et coll. [69]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (**2**) augmente

notablement son efficacité inhibitrice.

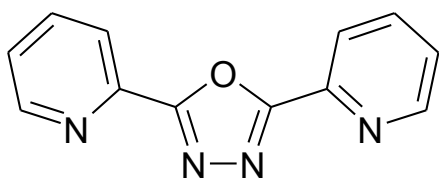
**1****2**

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (**1**), le 3,4-diméthyl-5-aminoisoxazole (**2**), le 3-méthyl-5-aminoisoxazole (**3**), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (**4**), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (**5**) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (**6**), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à 20°C et en milieu sulfurique de 20 à 60°C [70]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.

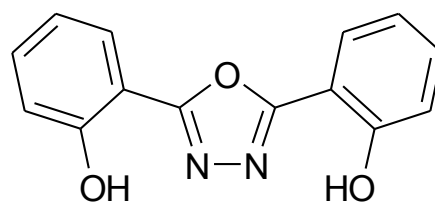
**1****2****3****4****5****6**

L'effet du 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (**1**) et du 2,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) a été étudié par Bentiss et coll. [71]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Le composé (**2**) s'est avéré le plus efficace, ceci est dû à l'introduction du groupement (-OH) dans le cycle aromatique à la

position ortho.

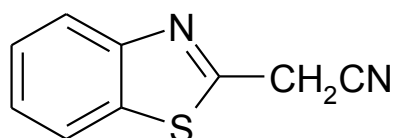


1



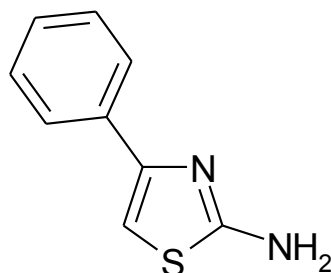
2

L'effet du 2-cyanométhyl-benzothiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par El-Rehim et coll. [72]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.

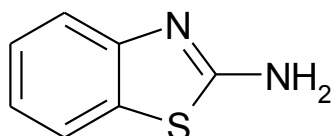


Le 2-amino-4-phenyl-thiazole et quelques imines ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique par gravimétrie et courbe de polarisation. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique [73,74].

L'influence du 2-amino-dérivés substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique dans un domaine de température de 35 à 60 °C diminue avec l'augmentation

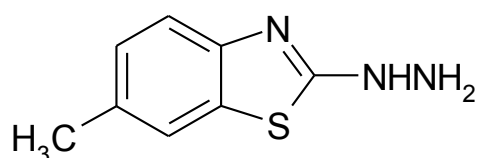


benzothiazole et de quelques étudiée sur l'inhibition de la sulfurique dans un domaine de [75]. L'efficacité inhibitrice de la température.

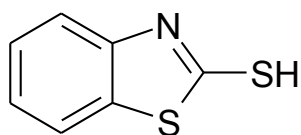
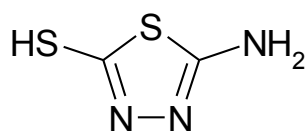


Ajmal et coll. [76] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-

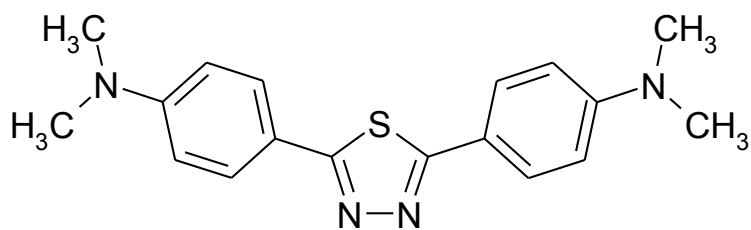
méthylbenzothiazole sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H₂SO₄ 0,5M et il agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.



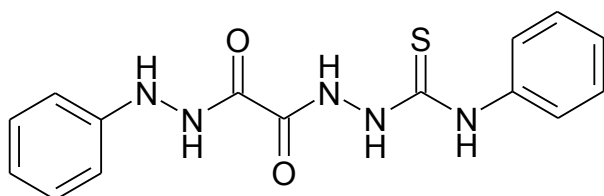
Chaudhary et coll. [77] ont étudié l'effet du 2-mercapto-benzothiazole (**1**) et du 2-amino-5-mercapto-1, 3,4-thiadiazole (**2**) sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10 M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

**1****2**

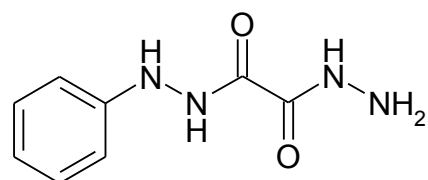
Bentiss et coll. [78] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1, 3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.



Larabi et coll. ont consacré leur études à la synthèse et à l'étude de l'effet de l'inhibition du N-phénylhydrazide N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) via à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M [79-81]. Les même chercheurs ont étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et le poly (4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [82, 83].

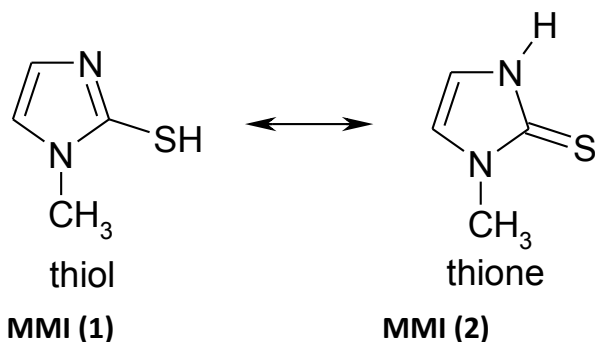


PHPTO

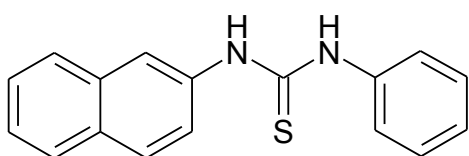
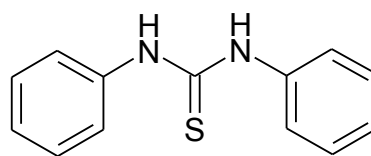


PDHO

Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M [84, 85] et du cuivre dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [86, 87]. On autre, l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudiier en milieu HCl 5% [88]. En effet Le pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de mesure de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potential et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.



Les mêmes chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [89-91] : N-naphtyl N'-phenylthiourée (**NPTU**) et le N,N'-diphenylthiourée (**DPTU**) vis-à-vis la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H_2SO_4 0,5M et le HClO_4 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

**NPTU****DPTU**

Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du NPTU et DPTU augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Le NPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans H_2SO_4 et HClO_4 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés montre que c'est bien le NPTU qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H_2SO_4 ou dans HClO_4 1M. L'efficacité inhibitrice du NPTU augmente avec la température et à partir des valeurs des énergies d'activation ils ont montré que le NPTU est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

I. 7. 1 La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

V_{corr} peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

I. 7. 2 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

I. 7.3 Techniques d'analyses de surface

Il existe plusieurs méthodes permanent l'analyse de la surface d'un matériau. On peut citer deux techniques couramment utilisées.

I. 7. 3. 1 La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons **XPS** (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique. Son principe est basé l'exploite de l'effet photoélectrique découvert par Einstein. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX.

I. 7. 3. 2 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

I. 8 CONCLUSION

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs contenant les groupements amines ou thiol, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.A. Quraishi, D. Jamal, Corrosion 56 (2000) 156 et A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva,

- M. Christov, *Corros. Sci.* **45** (2003) 33 .
- [2] S. Rengamani, S. Muraiidharan, M. Kulandainathan, S. Veuli.atakrisna, *J. Appl. Electrochem.*, **4** (1994) 355 et H. Kaescher, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 191).
- [3] E. Khamis, *Corrosion* **46** (1990) 476. et G. Schmitt, K. Bedbur, Proceedings of the 9th International Congress on Metal Corrosion, Toronto, Canada, 1984, vol. I.
- [4] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux.*, 1st Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [5] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot., *Métallurgie Générale.*, Masson Editeurs (1969).
- [6] H. Uhlig, « *corrosion et protection* », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [7] P. Olav Gartland, « *Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines* », Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [8] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, « *electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism* », 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [9] R. D. Kane, S. Srinivasan, « *experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.* », CLI International, INC, HOUSTON, TX,
- [10] M. FONTANA and N. GREEN, *Corrosion engineering*, Mc.Graw-hill (1978).
- [11] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébére, *Corrosion et anticorrosion.*, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [12] H. E. Waldip, *Corrosion.*, **4** (1948) 611.
- [13] NACE Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection.*, **4** (1965) 79.
- [14] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre & Marie Curie .Paris VI. Déc (2005).
- [15] C. Fiaud, « *inhibiteur de corrosion* », Université Pierre & Marie Curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, *Traité corrosion-Vieillissement*, **1005** (2006) 1-14.
- [16] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [17] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Presses polytechniques et Universitaires Romandes, **12** (1997).
- [18] S. Bradford, *Corrosion and Protection.*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [19] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.

-
- [20] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).
- [21] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, **147** (1962).
- [22] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors.*, McGrawHill, New York (1981).
- [23] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4** (1964) 387.
- [24] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [25] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Brunoro, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1135.
- [26] J. Uhrea, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3245.
- [27] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2237.
- [28] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [29] G. Schmitt, *Corros. J.*, **19** (1984) 165.
- [30] G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982) 579.
- [31] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, **31** (1993) 519.
- [32] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **246** (1988) 433.
- [33] R. J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 545.
- [34] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1972) 383.
- [35] N. Elkadar, K. Nobe, *Corrosion.*, **32** (1976) 128.
- [36] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [37] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [38] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **40** (1990) 327.
- [39] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [40] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [41] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.
- [42] R. Walker, *Corrosion.*, **31** (1975) 97.
- [43] C. Oneal, R. N. Borger, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 9.
- [44] D. C. Zocher, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 33.
- [45] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 138.
- [46] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*, **20** (1968) 407.
- [47] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion.*, **29** (1978) 451.

-
- [48] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.*, **20** (1985) 63.
- [49] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, **14** (1986) 8.
- [50] T. Das, *Metalloberfläche.*, **41** (1987) 465.
- [51] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz*, **29** (1986) 231.
- [52] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, **3** (1987) 2733.
- [53] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **107** (1971).
- [54] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, **166** (1962).
- [55] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [56] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, **32** (1983) 47.
- [57] K. Shekhter, N. Likhonina, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542** (1983) 95.
- [58] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34** (1987) 155.
- [59] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3** (1964) 46.
- [60] F. Zucchi, G. Trabanelli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **330** (1990).
- [61] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 703.
- [62] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, **16** (2000) 245.
- [63] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, *Corrosion.*, **48** (1992) 924.
- [64] E. E. El-Sherbini, *Mater. Chem. Phys.*, **61** (1999) 223.
- [65] A. M. S. Abdennanbi, A. I. Abdulhadi, S. T. Abu-orabi, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1791.
- [66] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [67] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [68] M. A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 425.
- [69] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [70] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann.
-

- Univ. Ferrara, Italy, **10** (1995) 257.
- [71] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 127.
- [72] S. S. Abd, El-Rehim, S. A. M. Refacy, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 429.
- [73] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1253.
- [74] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal et M. Ajmal, *Trans. Indian Inst. Met.*, **51** (1998) 431.
- [75] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *Bri. Corros. J.*, **32** (1997) 72.
- [76] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 79.
- [77] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [78] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [79] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005)256].
- [80] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [81] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [82] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [83] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004)227.
- [84] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **52** (2005) 280.
- [85] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [86] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2006)1371.
- [87] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (2012) 2304 – 2319.
- [88] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Saudi Chem. Soc.*, **14** (2010) 231.
- [89] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.
- [90] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.
- [91] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.

II. 1. Etude bibliographique

II. 1. Introduction

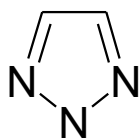
Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone constituant le cycle sont remplacés par un hétéroatome, les plus connus sont l'azote, l'oxygène et le soufre. Est, les hétérocycles azotés constituent un intérêt particulier, de part leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés biologiques remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles azotés tels les triazoles sont connus pour leurs vertus diverses, permettant ainsi le développement de l'industrie chimique. Ils sont souvent utilisés comme additifs aux polymères [1] ainsi que comme inhibiteurs de corrosion [2]. On outre, l'incorporation des groupements thiol (thione), amine et d'autres dans ces composés permet d'améliorer leurs propriétés contribuant ainsi à élargir leurs champs d'applications.

II. 1. 1. Synthèse et étude des hétérocycles triazolique

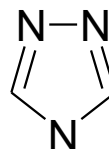
La nomenclature officielle des triazoles fut donné pour la première fois par *BLADIN* en 1885 aux systèmes cycliques azotés de formule brute $C_2N_3H_3$ [3]. La découverte des nombreuses propriétés des triazoles a suscité un grand intérêt dans la chimie industrielle. En effet, il faut souligner les multiples applications de ces composés notamment en tant qu'herbicides, fongicides et agents antimicrobiens [4], ou encore dans l'inhibition de la corrosion ou ils sont sollicités pour leur efficacité protectrice vis-à-vis la corrosion des métaux [5].

Il existe deux types de triazoles, ils sont tous d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. On distingue :

- Les 1, 2,3-triazoles ou u-triazoles,
- Les 1, 2,4-triazoles ou s-triazoles.



u-triazoles



s-triazoles

II. 1. 2. Méthodes de synthèse des 1, 2,4-triazoles

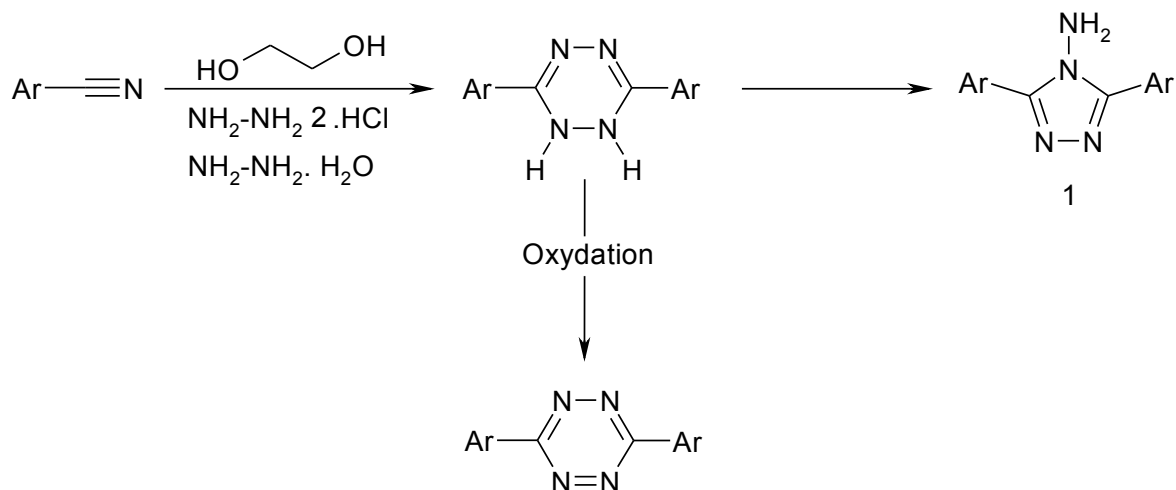
Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des dérivés du 1, 2,4-triazole, la plupart se fait en plusieurs étapes [5, 6].

- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des nitriles avec de l'hydrazine.
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par cyclisation des acides thiosemicarbazides .
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction d'hydrazinolyse des dithiocarbohydrazides .
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide.
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par transformation des 1, 3,4-oxadiazoles.

II. 1. 2. 1. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par condensation des nitriles avec de l'hydrazine

La méthode la plus simple pour accéder aux dérivés 4-amino 1, 2,4-triazoles (**1**), peut être réalisée à partir des nitriles. Différents protocoles expérimentales ont été élaborés à partir de ces composés [7-10]. En effet, de nombreux 3,5 diaryl 4-amino-1, 2,4-triazoles ont été obtenus en faisant réagir un nitrile substitué de l'hydrazine, sans ou avec ajout de composé soufré [11, 12].

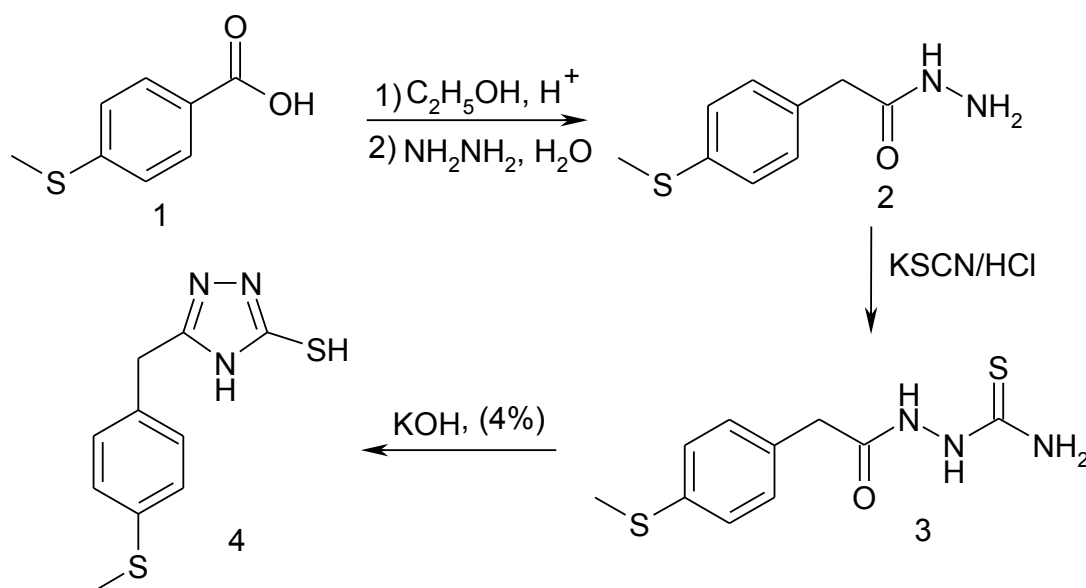
Certaines réactions de synthèse des 4-amino-1, 2,4-triazoles présentent une première étape au cours de laquelle il se forme une dihydrotétrazine qui se réarrange en triazole soit dans des conditions acides ou à haute température [13]. Par ailleurs, Koshima et al. ont publié en 2002, la synthèse des mêmes 3,5-diaryl 4-amino 1, 2,4-triazoles sous irradiation micro-ondes [14]. L'utilisation de cette technique diminue fortement le temps réactionnel et augmente ainsi le rendement avec une régiosélectivité assez remarquable.



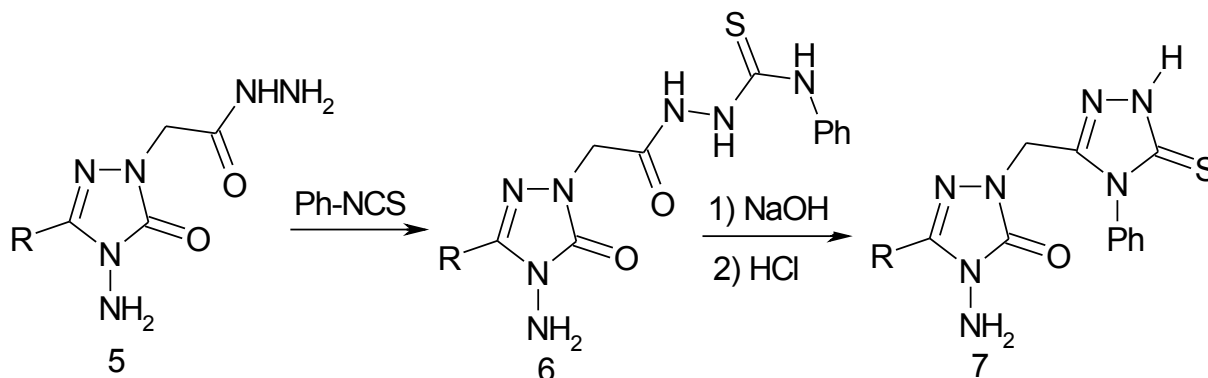
II. 1. 2. 2. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par cyclisation des acylthiosemicarbazides

Des travaux très intéressants concernant l'utilisation des acides thiosemicarbazides dans la synthèse des 1, 2,4-triazole 3-thiols ont été effectués [15]. Ce type de réaction reste toujours d'actualité vu le nombre d'articles récemment publiés dans ce contexte [16, 20]. La cyclisation intramoléculaire des acylthiosemicarbazides a été rapportée comme une excellente stratégie pour accéder aux 1, 2,4-triazoles 3 thiol substitués avec de bon rendement. En effet, le 1, 2,4- triazoles 3-Thiol (**4**) substitué à la position 5 a été obtenu par cyclisation intramoléculaire de thiosemicarbazides correspondant (**3**) dans une solution d'hydroxyde de potassium [21].

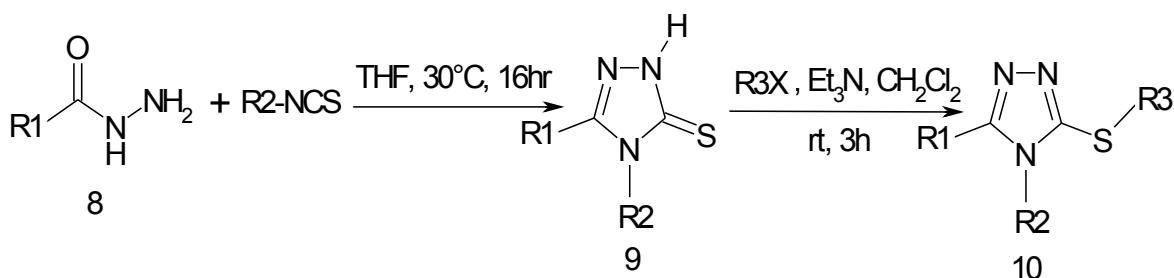
Il est intéressant de signaler que l'acide thiosemicarbazide (**3**) a été synthétisé par condensation de l'acide hydrazide correspondant (**2**) avec le thiocyanates de potassium en milieu acide chlorhydrique [22].



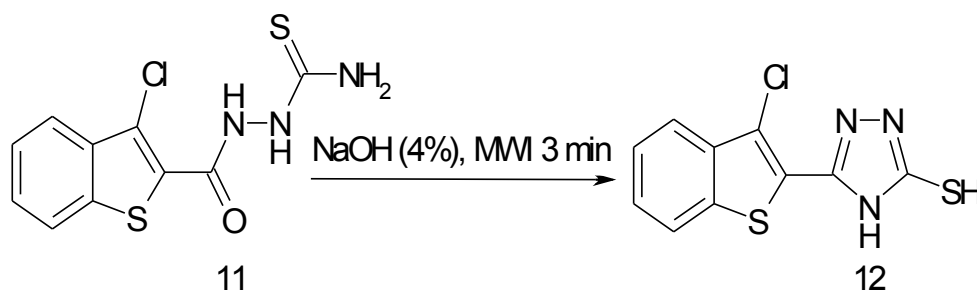
Le composé (**7**) a été synthétisé par cyclisation du 4-phénylthiosemicarbazide (**6**) dans un bain d'huile à 130 °C pendant 2 h. on note que le triazole (**7**) est présent sous la forme thione comme confirmé par les résultats spectroscopiques (IR, RMN) [23].



Récemment une nouvelle voie de synthèse des 1, 2,4 triazole 3-thiols en une seule étape et sans catalyseur basique a été mise au point consiste a la condensation de l'acide hydrazide (**8**) avec l'isothiocyanate dans le tetrahydrofurane (THF) durant 16 h pour fournir le triazole correspondant (**9**). L'alkylation du triazole dans le dichloroéthane (CH_2Cl_2) donne ainsi le thioalkyle correspondant (**10**) [24].

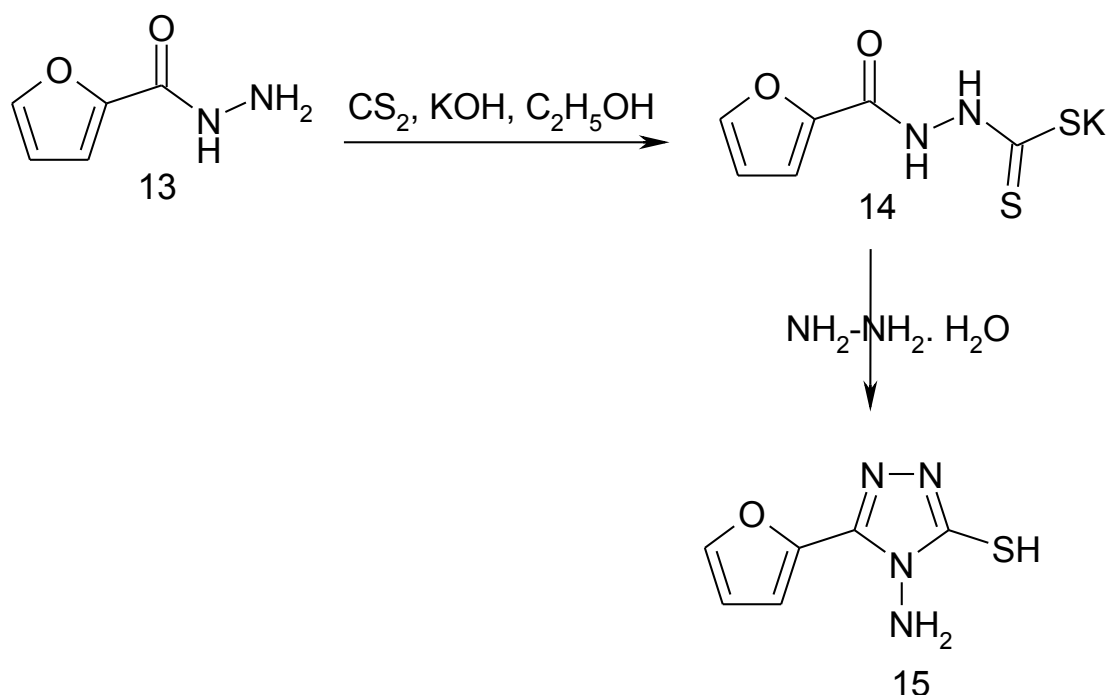


Les dérivés 1, 2,4 triazoles ont été aussi synthétisés en utilisant la micro-onde [25, 26]. Le 5-(3-chlorobenzo[*b*]thien-2-yl)-4*H*-1,2,4 triazole 3-thiol (**12**) a été obtenu avec un rendement de 85% par cyclisation de l'acide thiosemicarbazide correspondant (**11**) en présence de l'hydroxyde de sodium, après 3 minute d'irradiation micro-ondes. Cette technique a permis de réduire considérablement le temps réactionnel par rapport a la méthode classique qui nécessite 4 heures de chauffage à reflux pour donner le même triazole avec 54% (**12**).



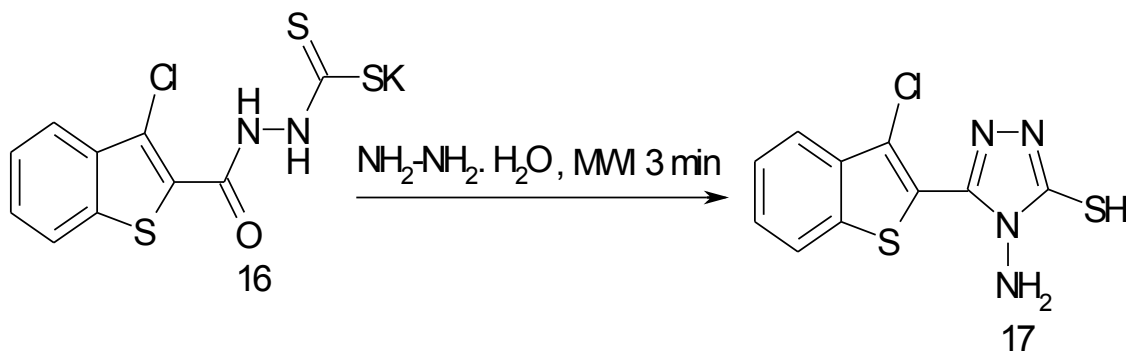
II. 1. 2. 3. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par hydrazinolyse des thiocarbohydrazides

Différentes méthodes ont été rapportées dans la littérature pour la synthèse des 4-amino 1, 2,4 triazole 3-thiols; la plus connue implique l'hydrazinolyse des dithiocarbohydrazides. En effet, la réaction de l'acide **furoïque** hydrazide (**13**) avec le sulfure de carbone (CS_2) dans une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium forme le dithiocarbohydrazide (**14**), son traitement avec l'hydrazine hydraté conduit à la formation du 5-(2-furanyl)-4-amino-1, 2,4 triazole 3-thiol (**15**) [27, 28].



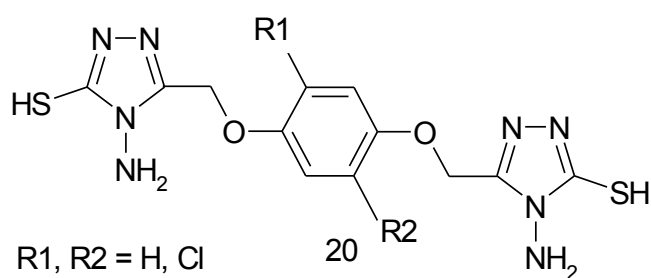
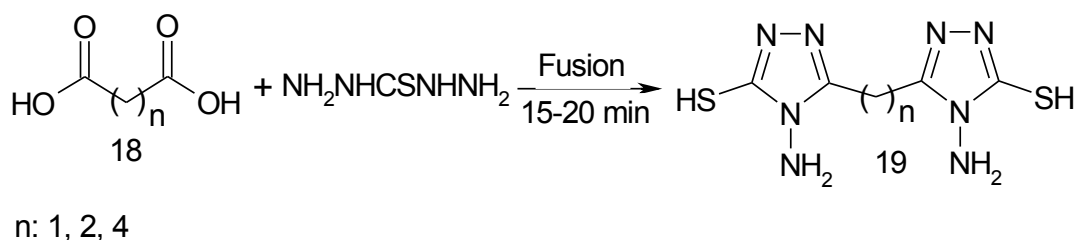
La synthèse des 4-amino 1, 2,4 triazole 3-thiols par voie microonde permet de réduire la durée de la synthèse des aminotriazoles en suivant le même protocole expérimental décrit précédemment et d'obtenir ces composés avec des rendements comparables à ceux obtenus par chauffage classique.

A titre d'exemple, le 4-amino-5-(3-chlorobenzo[*b*]thien-2-yl)-1, 2,4 triazole 3-thiol (**17**) a été obtenu seulement après 3 min d'irradiation avec un rendement de 86%. Cependant, le chauffage à reflux donne le même composé avec un rendement de 72% après 4 h.

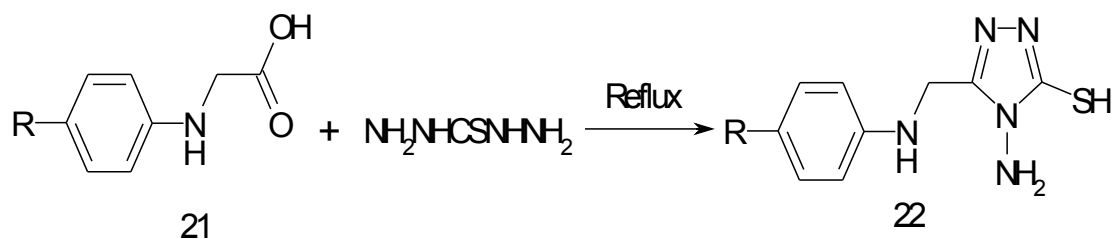


II. 1. 2. 4. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide

Cette méthode a été également signalée dans la littérature. Elle se basée sur la fusion des acides carboxyliques solides avec le thiocarbohydrazide. Par ailleurs, une série du bis [4-amino-3-mercapto 1, 2,4-triazol-5-yl] alcanes (**19**) a été obtenue par fusion des acides maloniques, succiniques ou adipiques **18** avec le thiocarbohydrazide pendant 15 à 20 minutes [29]. Le benzène 1, 4-bis [4-amino-3-mercapto 1, 2,4 triazol-5-yl-méthoxy] (**20**) a été également préparé selon le même protocole [30].

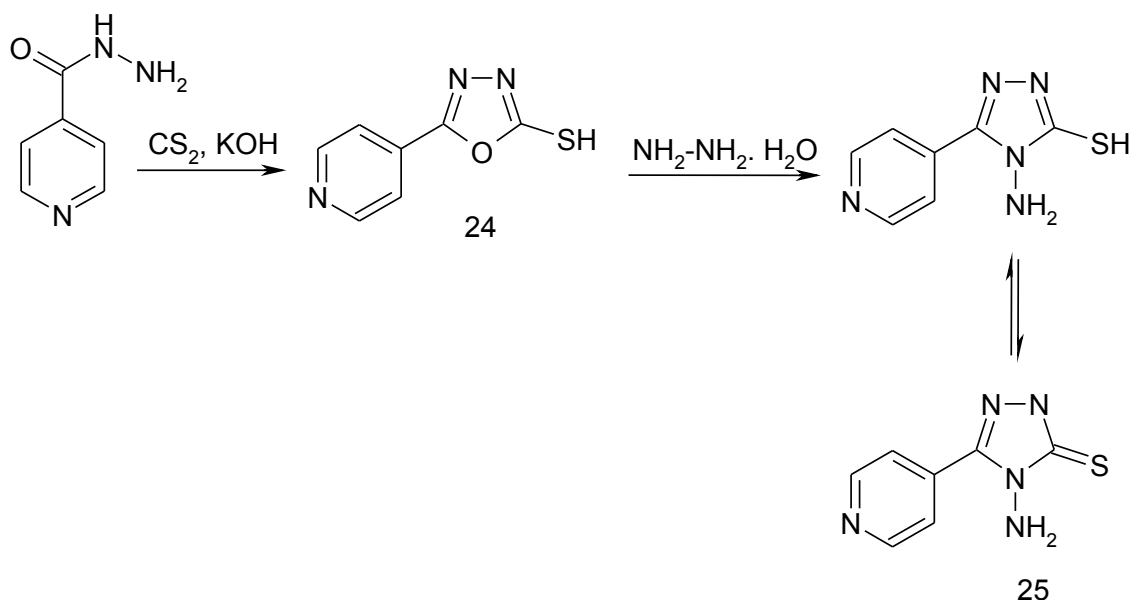


Une autre méthode qu'été adaptée pour la synthèse du 5-(anilinoéthyl)-4-amino-3-mercapto-4H-1, 2,4 triazole (**22**) consiste à chauffer sous reflux pendant 4 h les dérivés de l'acide anilinoacétique (**21**) avec le thiocarbohydrazide [31].



II. 1. 2. 5. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par transformation des 1, 3,4-oxadiazoles

Parmi les diverses méthodes de synthèse permettant l'obtention des 4-amino-1, 2,4 triazole 3-thiols, une méthode peu commode a été élaborer à partir des 1, 3,4 oxadiazoles. Ainsi, le traitement de 5-pyridin-4-yl-1, 3,4 oxadiazole 2-thiol (24) avec l'hydrazine hydraté a permis de convertir ce composé en 4-amino-5-pyridin-4-yl 1, 2,4 triazole 3-thiol (25) [32].

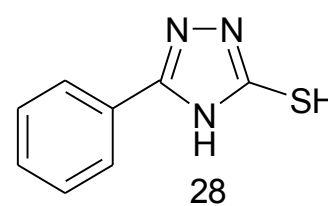
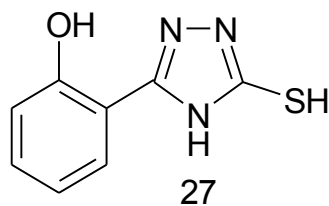
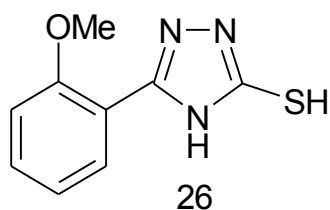


II. 2. Applications des 1, 2,4-triazoles

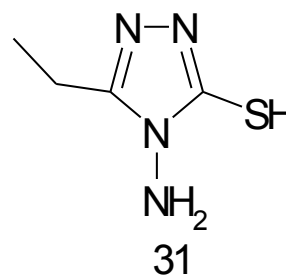
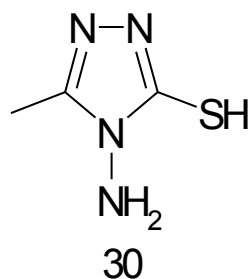
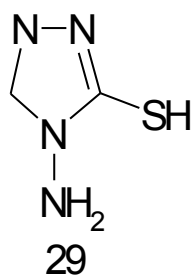
Depuis leur lancement en 1973, les triazoles ont fourni une plateforme pour l'échange rapide de la recherche des composés hétérocycliques, dans les secteurs de la chimie organique, pharmaceutique et médicinale.

Plusieurs dérivés du 1, 2,4-triazole ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion des métaux, et en particulier de l'acier. Tous les triazole substitués ont montré une bonne efficacité protectrice. L'effet de changer les groupements fonctionnels de quelques dérivés triazoles sur leur efficacité d'inhibition a été également rapporté en utilisant la méthode de perte de poids et les techniques potentiodynamiques. Le 5-(2-méthoxyphényl) 1, 2,4-triazole 3-thione (**2-MTT**) (**26**) est avéré le meilleur inhibiteur de corrosion de l'acier

dans l'acide chlorhydrique par rapport au 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4 triazole 3-thione (**2-HTT**) (**27**) et le 5-phényl 1, 2,4-triazole 3-thione (**5-PTT**) (**28**) [33-35].



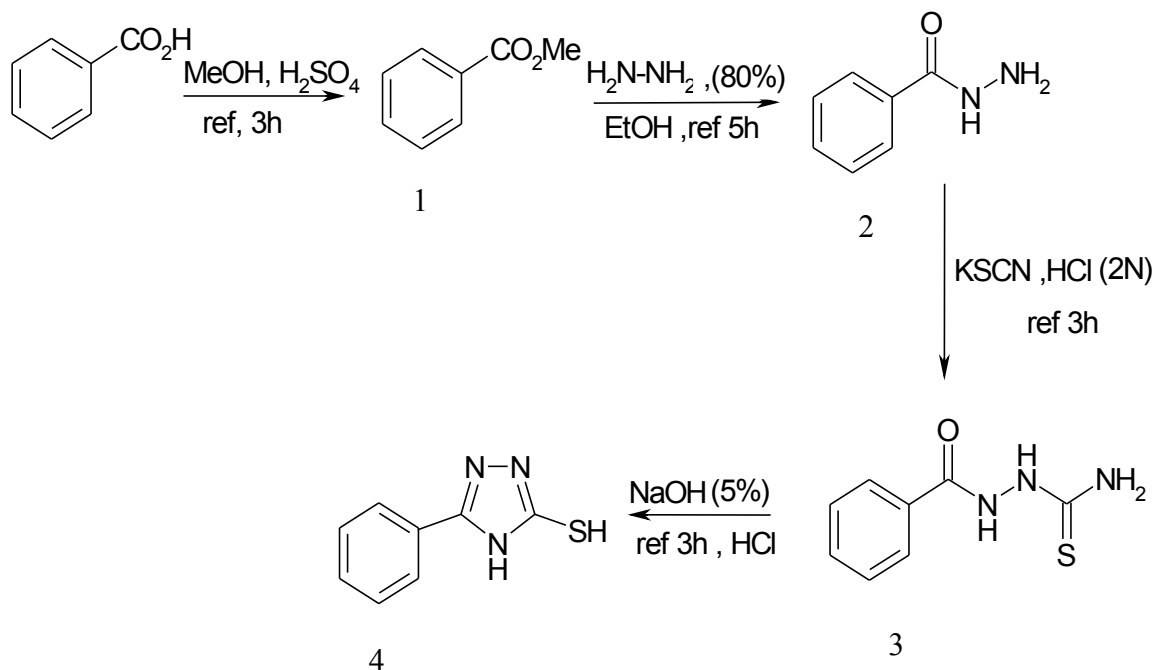
Les triazoles (**29**), (**30**) et (**31**) sont avérés comme inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 [36].



II. 3. Partie Expérimentale

II. 3. 1. Synthèse de 5-phényl 1, 2,4-triazole 3-thiol

Les hétérocycles 1, 2,4-triazoles 3-thiones ont été synthétisés au laboratoire PFE, par l'intermédiaire hydrazide de l'acide benzoïque substitué [37, 39]. L'acide benzoïque est subit une estérification par le méthanol absolu en présence d'une quantité catalytique de l'acide H_2SO_4 concentré. Le benzoate de méthyle (**1**) obtenu est ensuite traité avec de l'hydrazine hydraté à 80% dans l'éthanol absolu comme solvant ce qui a abouti à la formation de benzohydrazide correspondant (**2**).

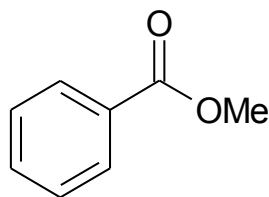


L'acylthiosemicarbazide (**3**) est préparé par addition nucléophile de benzohydrazide (**2**) sur le thiocyanate de potassium en milieu acide chlorhydrique pour donner l'acylthiosemicarbazides avec un bon rendement. La Cyclisation intramoléculaire de cette intermédiaires acylthiosemicarbazides (**3**) dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (4%) sous reflux conduit a la formation de 5-phenyl 1, 2,4-triazoles 3-thiols (**4**) [16].

II. 3. 1. 1. Synthèse benzoate de méthyle (1)

Dans un ballon de 250ml, on introduit (30g, 0,163 mole) d'acide benzoïque dans (50ml) de méthanol absolu, puis on ajoute 4ml d'acide sulfurique H₂SO₄ concentré. Le mélange est porté à reflux pendant 2h. Le mélange est refroidi à la température ambiante et l'eau glacée est ensuite ajoutée, puis les deux phases sont séparées.

- Laver la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO₃ à 5%. Puis avec de l'eau distillée et avec une solution saturée de NaCl.
- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer et distiller le benzoate de méthyle à température ambiante.



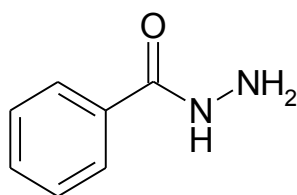
Benzoate de Méthyle C₈H₈O

Mw=136 g/mol

Aspect : liquide incolore Rdt = 67.68% Teb=199°C

II. 3. 1. 2. Synthèse de benzohydrazide (2)

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de benzoate de méthyle (3g, 0.02 mole), hydrazine hydraté à 80% (1.2g, 0.024 mole) et l'éthanol (50ml) est chauffé sous reflux et agitation magnétique pendant 5 heures. Après refroidissement, un précipité sous forme de cristaux blanc est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.



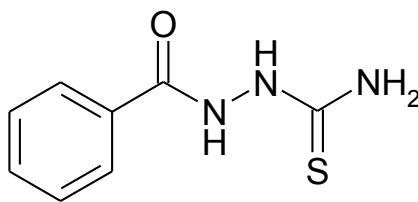
benzohydrazide C₇H₈N₂O

Mw=136 g/mol

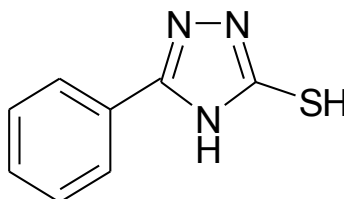
Aspect: cristaux blanc Rdt= 81.50% Tf=114-116°C

II. 3. 1. 3. Synthèse d'acylthiosemicarbazide (3)

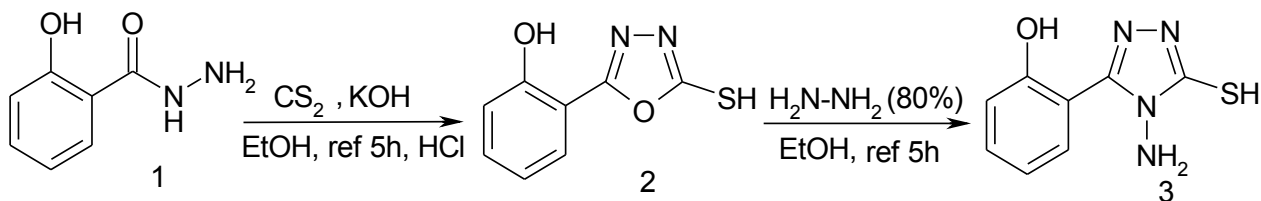
Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange benzohydrazide (2g, 0.01471mole), thiocyanate de potassium (2.8g, 0.02942mole) et l'acide chlorhydrique (30ml, 2N). Le mélange est porté à reflux et agitation pendant 3 heures. Après refroidissement, un solide blanc est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

**benzoyl thiosemicarbazide** $C_8H_8ON_3S$ **Mw: 194 g/mol****Aspect : cristaux blanc****Rdt = 81.6%****Tf (°C) : 180°C****II. 3. 1. 4. Synthèse de 1, 2,4-triazole 3-thiol (4)**

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de benzoyl thiosemicarbazide (0.43g, 0.002mole) d'hydroxyde de sodium NaOH à 5% est chauffée sous reflux et agitation magnétique pendant 3 heures. Après refroidissement à la température ambiante, la solution est acidifiée à pH=3 à 4 par l'acide chlorhydrique HCl pour donner un précipité blanc qui est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

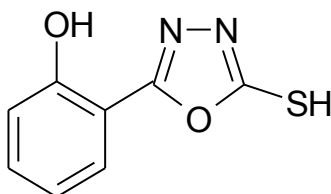
**1, 2,4-triazole 3-thiol** $C_9H_8N_3S$ **Mw =176 g/mol****Aspect: poudre blanche****Rdt = 80%****Tf (°C) : 270-272°C****II. 3. 2. Synthèse du 4-amino 1, 2,4-triazole 3-thione**

La préparation du 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4triazole 3-thione (**3**) est effectué on fait réagir le salicylhydrazide préparé par la même méthode décrite plus haut avec le sulfure de carbone (CS_2) en présence d'hydroxyde de potassium comme catalyseur basique pour donner le 1,2,3 oxadiazole (**2**) qui traité avec de l'hydrazine hydraté à 80% pour conduit a la formation du 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4-triazole 3-thione (**3**) désirer.



II. 3. 2. 1. Synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1, 3,4-oxadiazol 3-thiol (2)

Dans une solution éthanolique à 95% le salicylhydrazide 1(3.2 g, 0.023 mol), sulfure de carbone (2.13g, 0.028 mol) et l'hydroxyde de potassium (1.56g, 0.028 mol) est porter à reflux pendant 5h. Après refroidissement à la température ambiante le mélange est neutralisé avec une solution HCl pour conduire à la formation d'un précipité sous forme de poudre blanche. L'oxadiazole ainsi obtenu est recristallisé dans l'éthanol.



5-(2-hydroxyphényl)-1, 3,4-oxadiazol 3-thiol $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$

Mw =194 g/mol

Aspect : poudre blanche

Rdt = 88%

Tf (°C) : 228- 230°C

II. 3. 2. 2. Synthèse du 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4-triazole 3-thione (3)

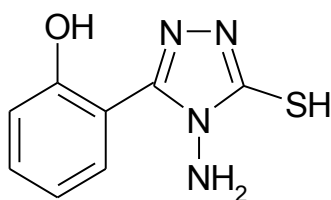
Dans un ballon a reflux, un mélange d'oxadiazole précédemment obtenu (2.8g, 0.015 mol), hydrazine hydraté à 80% (0.64g, 0.016 mol) et l'éthanol absolu (15 ml) comme solvant est porté à reflux durant 5h. Après refroidissement le dérivé 4-amino 1, 2,4-triazole 3-thione obtenu sous forme d'une poudre blanche est recristallisé dans l'éthanol.

5-(2-hydroxyphényl)-1,

Mw =208g/mol

Aspect : poudre

Tf (°C) : 270-272°C



3,4-oxadiazol 3-thiol $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$

blanche

Rdt = 86%

Il est intéressant de signaler que les deux composés obtenus tel que le 1, 2,4-triazole 3-

thiol et le 4-amino 1, 2,4-triazoles 3-thiol se présentent sous forme d'un mélange tautomérique thione-thiol (Schéma II.12) [40].

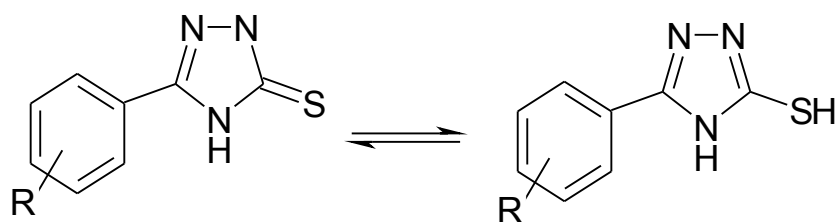


Schéma II. 12 : Equilibre tautomérique thione-thiol

II. 4. Résultats et discussions

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil banc kofler. Les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide, sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Jasco FT/ IR-4200 type A, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres R.M.N. ^1H et ^{13}C sont enregistrés dans le DMSO sur un appareil spectromètre de résonance magnétique nucléaire de type « AVANCE 300MHz de BRUKER ». Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm.

5-phenyl-H-1, 2,4-triazole 3-thiol (5) [58]: Rdt =80% Tf=270-272°C Mw =176 g/ mol

IR (KBr) cm^{-1} : 3004.6 (N-H), 2993.73-2815.90 (C-H, Ar), 2615.9(S-H), 1514.7 (C=N), 1484.34-1449.64 (C=C), 1215.42-968.19 (C=S).

RMN ^1H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 13.86 (s, 1H, NH), 13.69 (s, 1H, SH), 7.48-7.92 (m, 5H, Ar-H). RMN ^{13}C (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 167.42 (C1), 150.63 (C2), 125.88-131.07 (C3-C8, Ar).

4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione: Rdt: 86% Tf (°C): 270-272°C

IR (KBr) cm^{-1} : 3315.74 (O-H), 3062.90 (N-H), 2935.18 (C-H, Ar), 2625.41(S-H), 1449.13 1572.74 (C=C, Ar), 969.33 (C-O,phénolique).

RMN ^1H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 14.63 (s, 1H, SH), 13.69 (s, 1H, NH), 10.47 (s, 1H, OH), 6.93-7.65 (m,4H, Ar-H). RMN ^{13}C (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 156.74 (C1), 133.91 (C2), 109.82-129.53 (C3-C8, Ar).

Les dérivés 1, 2,4-triazoles 3-thiols obtenus sont caractérisés par des spectres IR qui montrent des bandes d'absorptions à environ 3004.6-3062.3 cm^{-1} , attribuées aux groupements

NH du noyau triazolique. Les bandes d'absorption observées à 1514.7 cm^{-1} caractérisent le groupement imine (C=N) indiquant la formation probable du noyau triazolique. D'autre part, la présence des bandes d'absorptions caractéristiques des groupements thiol et thione au voisinage de 2615.9 et 2625.41 cm^{-1} indique l'existence, dans le composé final d'un équilibre tautomérique thiol –thione en accord avec les résultats de la littérature [41-42]. En outre le dérivé 4-amino 1,2,4-triazole présente une bande vers 3315.74 cm^{-1} attribué au groupement hydroxy (O-H) et autre bande à 2935.18 cm^{-1} caractérisant le motif aromatique (Ar-H).

Par ailleurs la forme thiol est confirmée par la RMN ^1H du proton par l'apparition d'un singulet, situé à 13,69 ppm correspondant au groupement (S-H) en accord avec la littérature [16]. Un autre singulet est observé à 13.86 ppm indiquant la présence du proton caractérisant la fonction amine (NH) du cycle triazolique. La présence du motif aromatique dans les composés 5-phenyl 1, 2,4-triazole 3-thiol est confirmé par l'apparition d'un massif complexe situé à 7.48-7.92 ppm correspondant au groupement (Ar-H).

Le spectre RMN du ^1H de composé 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione révèle la présence d'un singlet à 14.63 ppm du thiol (S-H), un autre vers 10, 47 ppm correspond au proton du groupement hydroxyl (O-H) [44] et les deux protons de la fonction amine primaire (NH_2) apparaissent dans la région vers 2 en accord avec les résultats de la littérature [45].

II. 5 CONCLUSION

Deux hétérocycles de la famille 1, 2,4-triazoles ont été synthétisés par la méthode de cyclisation des thiosemicarbazide décrite plus haut. Cette stratégie consiste à traiter l'acyclhydrazide obtenu par addition de l'hydrazine hydraté sur l'ester correspondant avec le thiocyanate de potassium en milieu acide chlorhydrique pour accéder à l'intermédiaire acylthiosemicarbazide. Cependant, la cyclisation déshydratante de l'intermédiaire dans une solution concentrée de soude fournit le triazole. Le second triazole a été obtenu en faisant réagir l'oxadiazoles avec l'hydrazine hydraté pour donner le dérivé 4-amino 1, 2,4-triazole.

La méthode de synthèse des triazoles décrite dans ce chapitre est simple pour être appliquée à la préparation des composés organiques qui peuvent être testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans la suite de ce travail. La facilité des protocoles expérimentaux, le faible coût des composés de départ ainsi que les rendements élevés font que des quantités importantes de produits peuvent être préparées avec de bonne pureté.

II. 6 SPECTRES IR, RMN ¹H, RMN ¹³C

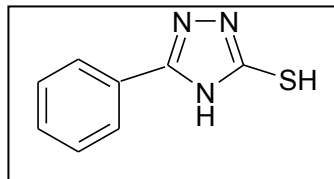
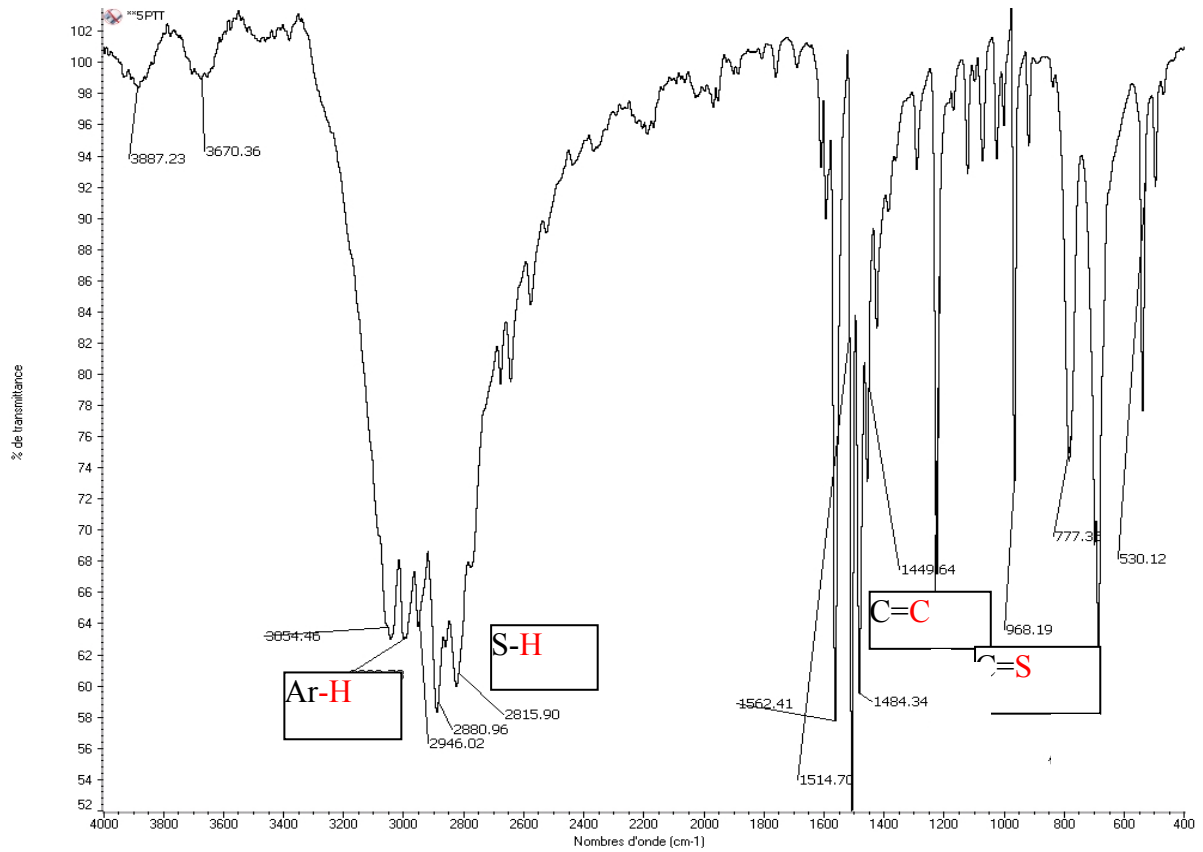


Figure II. 1 Spectre IR de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione

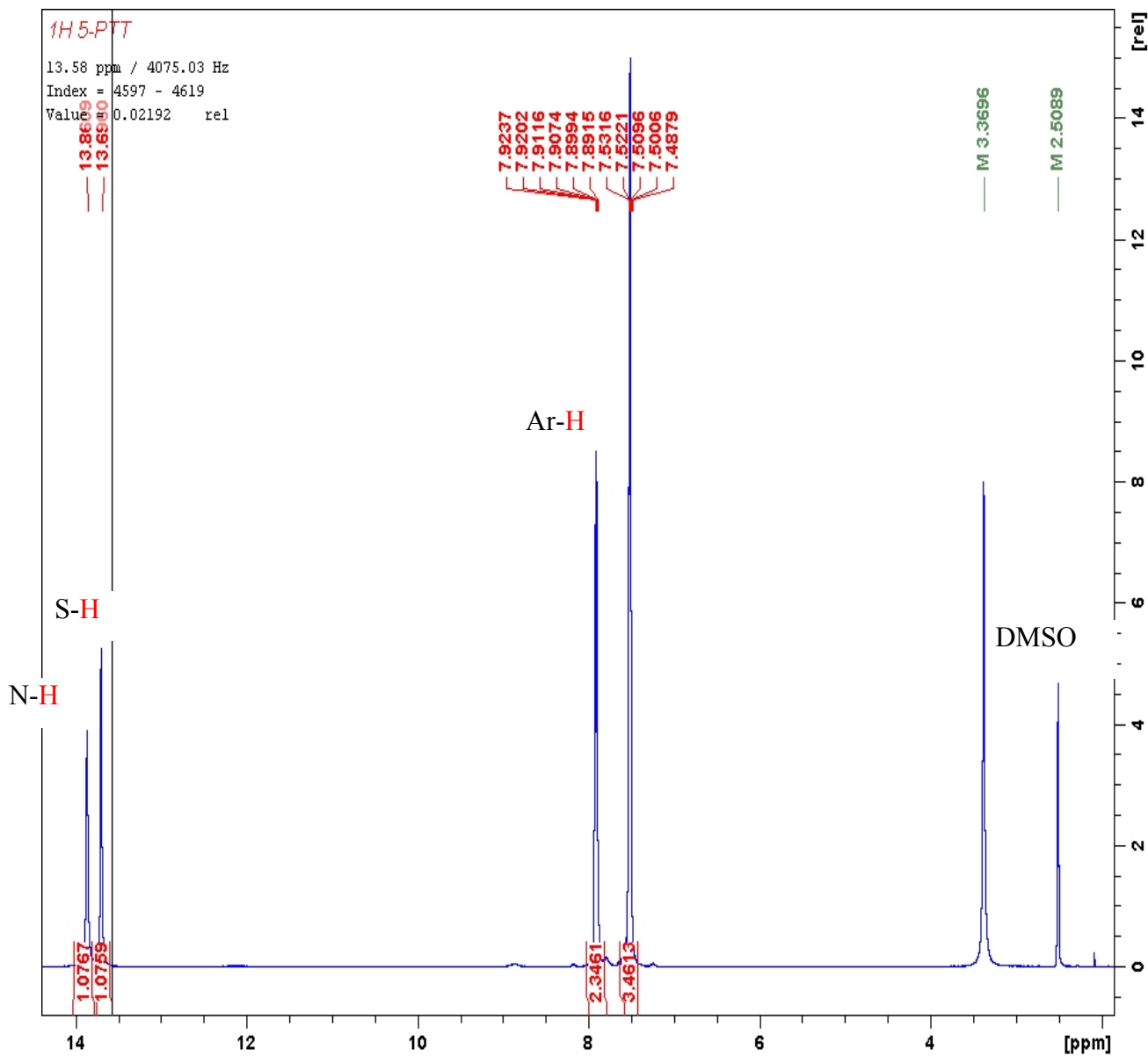


Figure II. 2 Spectre RMN H^1 de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione

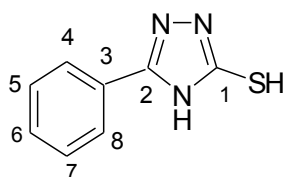
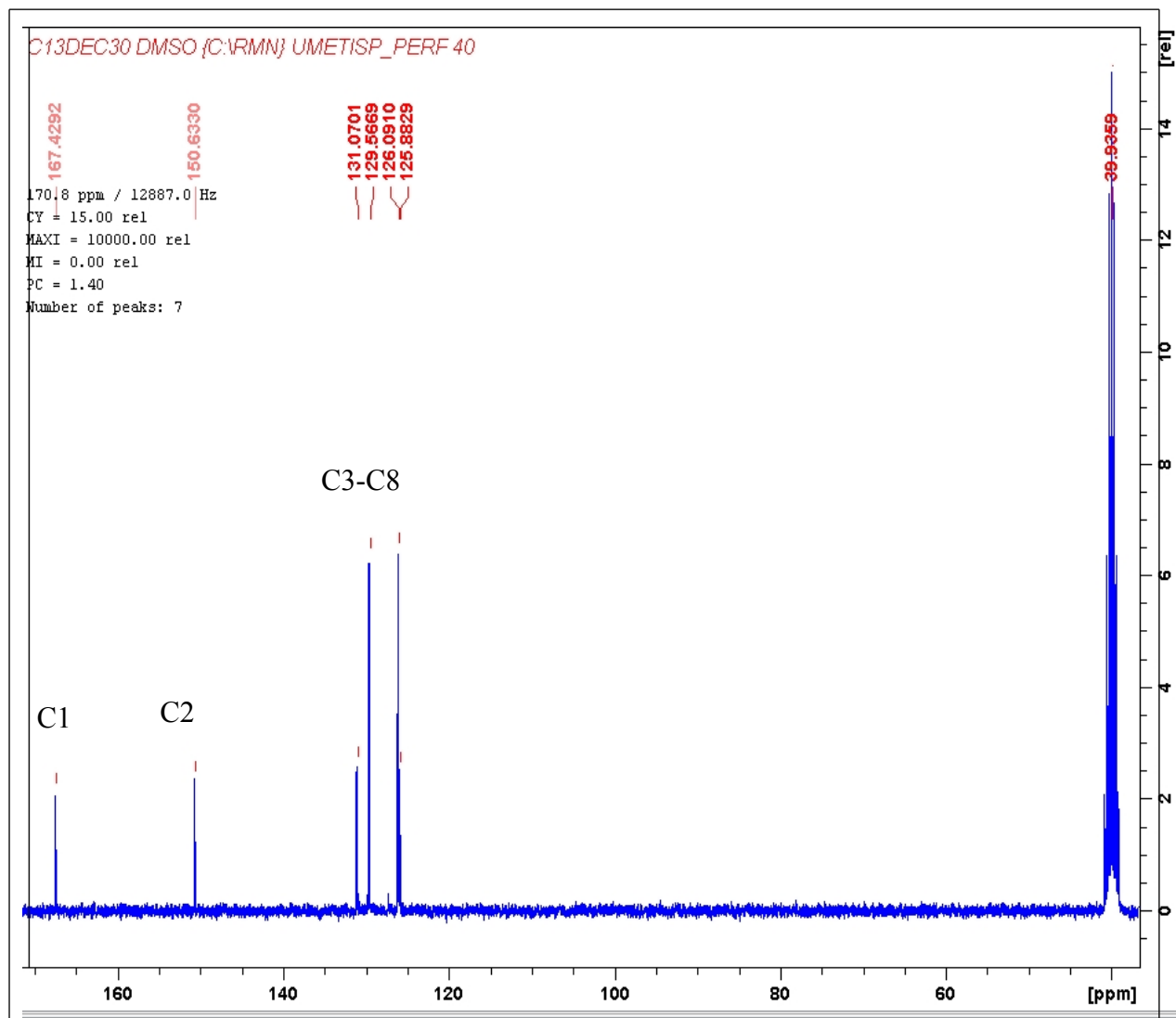


Figure II. 3 Spectre RMN C^{13} de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione

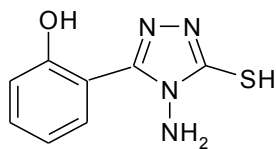
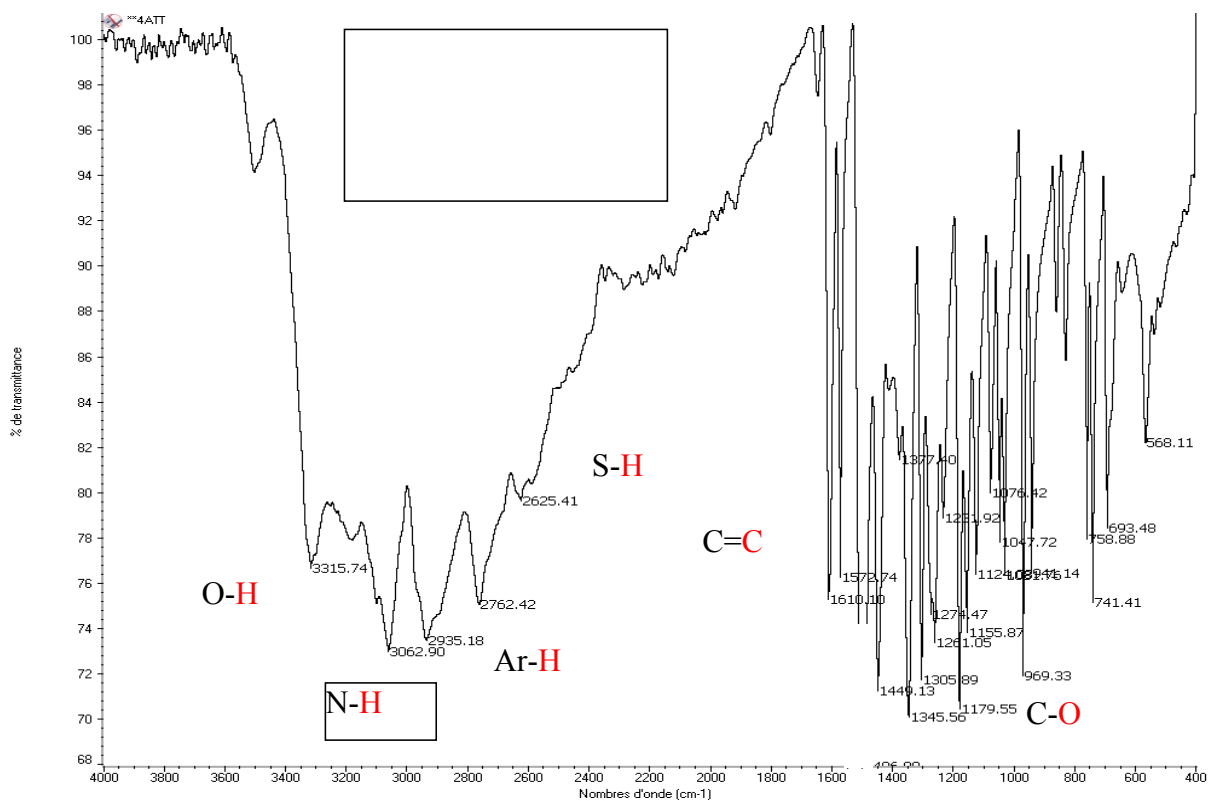


Figure II. 4 Spectre IR de 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione

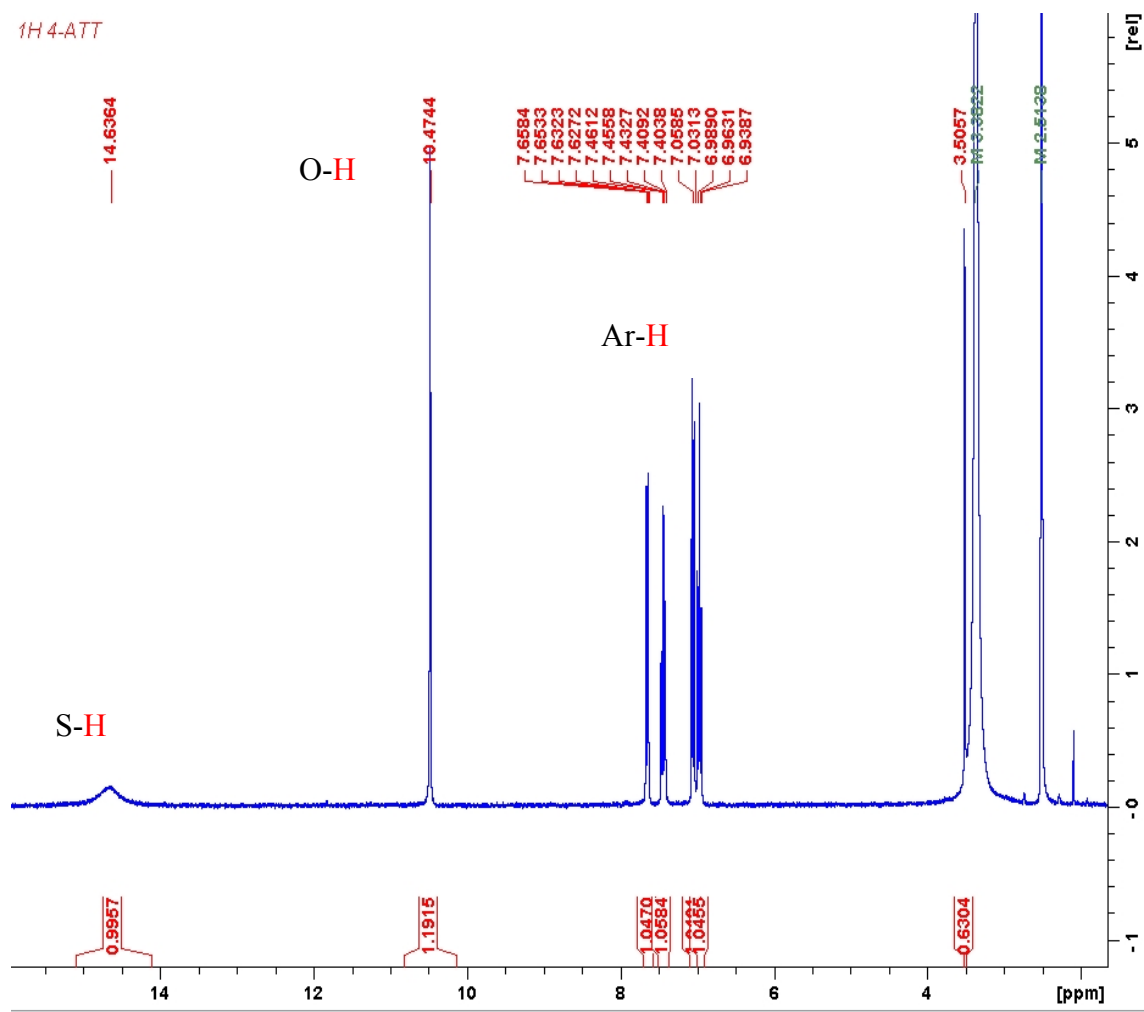


Figure II. 5 Spectre RMN H^1 de 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione

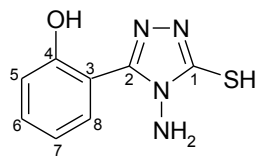
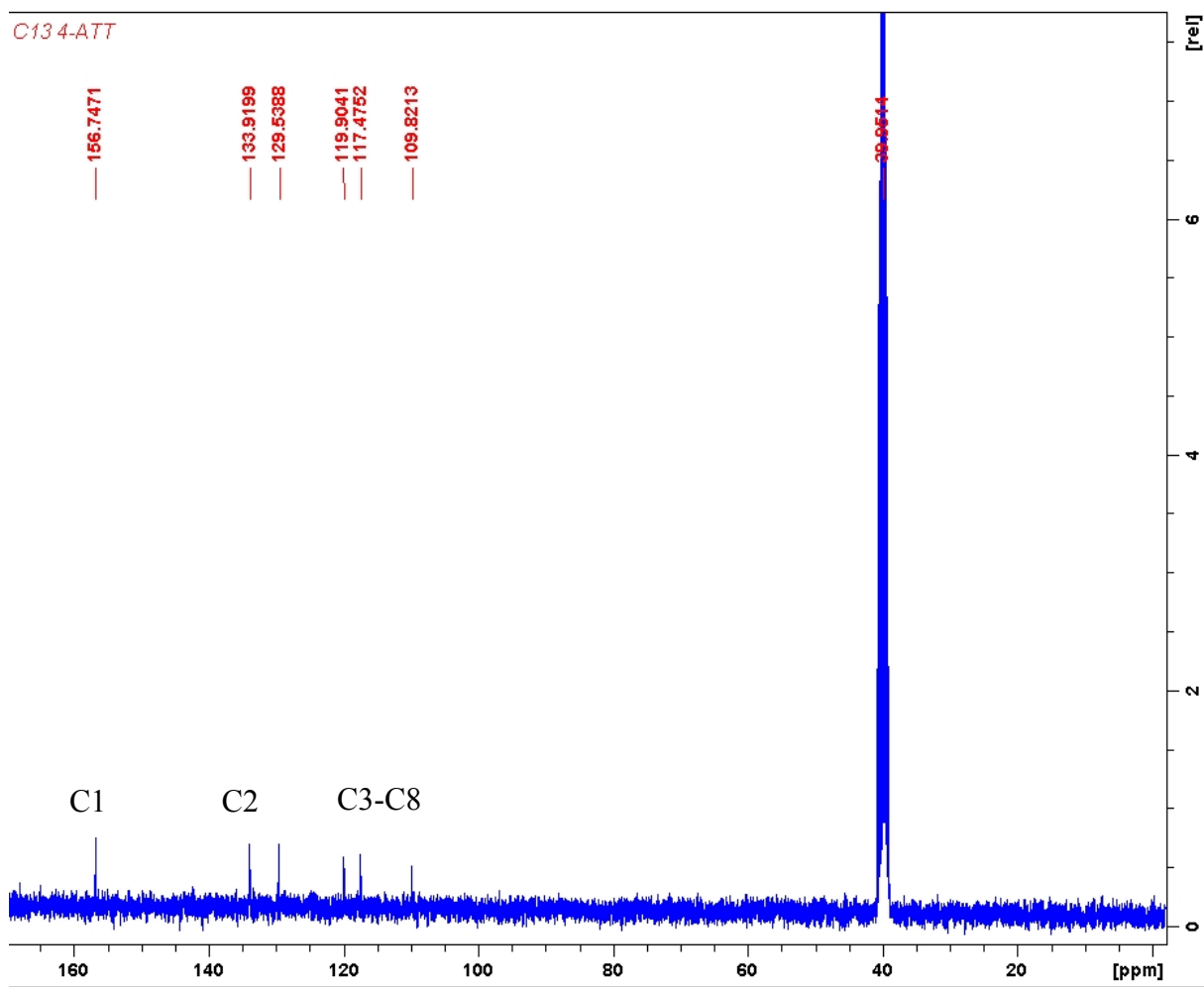


Figure II. 6 Spectre RMN C^{13} de 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Smith, M. Traisnel et M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [2] M. Amir and K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 535.
- [3] J. A. Bladin, *Ber.*, **18** (1885) 1544.
- [4] F. Bentiss, HDR, Université de Lille 1 (2006).
- [5] 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.*
- [6] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [7] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, *Eur. J. Med. Chem.*, **37** (2002) 511.
- [8] K. Matsukawa, J. Setsune, K. Takagi et T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **3** (1982) 307.
- [9] M. Neelima, A. P. Bhaduri, *Indian J. Chem.*, **22** (1983) 79.
- [10] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent N° 7430363 (1974).
- [11] Y. Lin, J.J. Hlavka, P. Bitha, S.A. Lang, *J. Heterocyclic Chem.*, **20** (1983) 1693.
- [12] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [13] R.A. Bowie, M.D. Gardner, D.G. Neilson, K.M. Watson, S. Mahmood, V. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1** (1972) 2395.
- [14] H. Koshima, M. Hamada, M. Tani, S. Iwasaki, F. Sato, *Heterocycles*, **57** (2002) 2145.
- [15] T. B. Johanson, and L. H. Chernoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **6** (1912) 1156.
- [16] R. Agrawal, S. S. Pancholi, *Der Pharma Chemica.*, **3** (2011) 32-40.
- [17] M. Koparır, A. Çetin, A. Cansız, *Molecules.*, **10** (2005) 475-480.
- [18] K. Colanceska-Ragenovic, V. Dimova, V. Kakurinov, *Molecules.*, **6** (2001) 815-824
- [19] D. Cretu, S. F. Barbuceanu, G. Saramet, C. Draghici, *J. Serb. Chem. Soc.*, **75** (2010) 1463–1471.
- [20] M. Pitucha, M. Wujec, M. Dobosz, *Journal of the Chinese Chemical Society.*, **54** (2007) 69-73
- [21] M. Amir et K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 535.
- [22] S.E. Nataraja, T.V. Venkatesha, K. Manjunatha, Boja Poojary, M.K. Pavithra, H.C. Tandon, *Corrosion Science.*, 10.1016/j.corsci.2011.05.004.
- [23] N. Demirbas, S. A. Karaoglu, A. Demirbas, K. Sancak, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 793.
- [24] E. Theoclitou, N. G. J. Delaet, L. A. Robinson, *J. Comb. Chem.*, **4** (2002) 314.

- [25] F. Bentiss, M. Lagrenée et D. Barbry, *Tetrahedron Lett.*, **41** (2000) 1539.
- [26] S. Rostamizadch, H. Tajik et S. Yazdanfarahi, *Synth. Commun.*, **33** (2003) 113.
- [27] L. X. Zhang, A. J. Zhang, X. X. Chen, X. X. Lei, X. Y. Nan, D. Y. Chen et Z. Y. Zhang *Molecules.*, **7** (2002) 681.
- [28] M. Hanif, M. Saleem, M. T. Hussain, N. H. Rama, , P. G. Jones and J. Iqbal, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, No. 00, 1-7, 2012
- [29] N. B. Tien, N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong, *J. Org. Chem.*, **23** (1958) 186.
- [30] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, *Eur. J. Med. Chem.*, **37** (2002) 511.
- [31] G. C. Finger, D. R. Dickerson, L. D. Starr and D. E. Orlopp, *J. Med. Chem.*, **8** (1965) 405.
- [32] H. Bayrak , A. Demirbas , N. Demirbas , S. A. Karaoglu, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **44** (2009) 4362–4366.
- [33] H. B. Ouici, M. Belkhouja, O. Benali, R. Salghi, L. Bammou, A. Zarrouk & B. Hammouti, *Research on Chemical Intermediates.*, DOI 10.1007/s11164-014-1556-2.
- [34] H. B. Ouici. O. Benali. Y. Harek. L. Larabi .B. Hammouti. A. Guendouzi, *Research on Chemical Intermediates.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [35] H. B. Ouici. O. Benali. Y. Harek. L. Larabi .B. Hammouti. A. Guendouzi, *Research on Chemical Intermediates.*, DOI 10.1007/s11164-012-0797-1
- [36] A. Kumar, S. P. Borthakur, H. C. Dhawan, *Bulletin d'Électrochimie.*, **15** (1999) 63.
- [37] A. Almasirad, S. A. Tabatabai, M. Faizi, A. Kebriaeezadeh, N. Mehrabi, A. Dalvandi , A. Shafiee, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, **14** (2004) 6057–6059.
- [38] M. S. Karthikeyan, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **44** (2009) 827-833.
- [39] A.F. Rostom , A. Shalaby , A. El-Demellawy, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **38** (2003) 959-974.
- [40] I. Şaramet, C. Drăghici, C. Bărcuţean, V. Rădulescu, T. Loloiu, M. D. Banciu, *Rev Roum. Chim.*, **47** (2002) 139.
- [41] K. Zamani, K. Faghihi, T. Tofighi, M. R. Shariatzadeh, *Turk. J. Chem.*, **28** (2004) 95.
- [42] S. Baluja, S. Chanda, R. Chabhadiya, N. Kachhadia, R. Nair, A. Solanki, *J. Serb. Chem. Soc.*, **72** (2007) 539.
- [43] K. C. Ragenovic¹, V. Dimova¹, V. Kakurinov, D. Gabor Molnar, A. Buzarovska, *Molecules.*, **6** (2001) 815-824
- [44] K. C. Ragenovic¹, V. Dimova¹, V. Kakurinov, D. Gabor Molnar, A. Buzarovska, *Molecules.*, **6** (2001) 815-824.

Chapitre II Etude bibliographique sur la synthèse et la caractérisation des dérivés 1, 2,4-triazoles 3 thiols

[45] N. Muthal, J. Ahirwar, D. Ahirwar, *International Journal of PharmTech Research.*, **2** (2010) 2450-2455.

III. 1. INTRODUCTION

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis les environnements au contact desquels ils sont placés [1-3]. L'utilisation des inhibiteurs est une méthode la plus commode pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier dans les solutions acides. L'effet de l'addition de nouveaux composés hétérocycliques, à savoir les triazoles, thiadiazole et oxadiazole sur l'acier en milieu acide a été évalué en utilisant différentes techniques électrochimiques [4-7].

Dans ce chapitre, nous allons étudier et comparer le pouvoir inhibiteur de deux triazoles synthétisés en milieu acide chlorhydrique 1M, en utilisant la méthode gravimétrique ou perte de poids. Cette étude a pour objectif de trouver un lien entre le pouvoir protecteur et la structure moléculaire des inhibiteurs. Pour ce faire, nous avons utilisé un système électrochimique composé d'un acier doux et une solution HCl 1M. Puis nous avons calculé et commenter certaines grandeurs cinétiques (E_a , K_{ads}) e thermodynamiques du processus de corrosion (ΔG) à partir des isotherme d'adsorption.

Lors de cette étude expérimentale, le système électrochimique métal/solution considéré est composé par :

- Une électrode d'acier doux.
- Un milieu acide HCl 1M.

III. 1. 1. Matériel

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition est comme suit (pourcentage massique):

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al
0.1	0.03	0.2	0.02	0.05	0.05	0.03

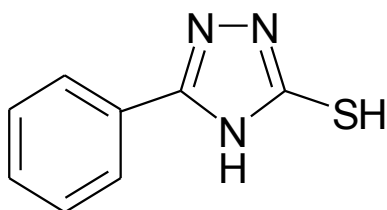
Le reste du Fer est utilisé comme électrode de travail. Afin d'obtenir des résultats fiable et reproductible, on procède avant tout essai gravimétrique au polissage mécanique à l'aide du papier émeri à différents degrés de granulation (SiC #400, #600, #800, #1000 et #1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'acétone. Ensuite, on sèche les plaques d'acier à l'air propulsé chaud.

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique HCl 1 M, préparée à partir d'une solution commerciale acide chlorhydrique (25%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des

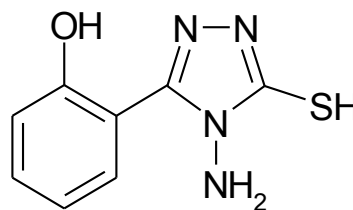
concentrations utilisées pour les inhibiteurs est de 10^{-4} M à 4.10^{-4} M. Cette gamme a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu considéré HCl 1M.

III. 1. 2. Inhibiteurs

La synthèse des inhibiteurs étudiés est faite selon la procédure précédemment décrite dans le deuxième chapitre. La figure III. 1 montre la structure moléculaire de 5-phényl 1,2,4-triazole 3-thione (5-PTT) et 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4-triazole 3-thione (4-AHTT).



5-phényl 1, 2, 4-triazole 3-thione (5-PTT)



4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione (4-AHTT)

Figure III. 1 : Structure moléculaire de 5-PTT et 4 -AHTT

III. 2. RESULTATS ET DISCUSSION

III. 2. 1. Etude gravimétrique

III. 2. 1. 1. Effet de la concentration

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal placé dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'acier doux sont 14.5 x 10.7 x 1.9 mm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations du 5-PTT et 4-AHTT.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h d'immersion, à des températures de 20, 30, 40 et 50°C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante.

Où ($\Delta m = m_0 - m_1$) représente les pertes de poids de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs.

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

Où V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement les valeurs des pertes de poids de l'acier doux après 1h d'immersion en absence et en présence des l'inhibiteurs testé.

Le tableau. III. 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 5-PTT et 4-AHTT en milieu HCl 1M à T= 20°C.

Nous remarquons que pour les deux inhibiteurs la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale (91.87, 96.02 %) en présence d'une concentration de 4.10^{-4} M en 5-PTT et 4-AHTT à température égale 20°C [8, 9].

Tableau. III. 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 5-PTT et 4-AHTT dans HCl 1M à 20°C.

Inhibiteur	Conc (mol/l)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
5-PTT	Blanc	4.2	–
	10^{-4}	0.957	70.17
	2.10^{-4}	0.4186	87.00
	3.10^{-4}	0.2618	91.84
	4.10^{-4}	0.1277	96.02
4-AHTT	10^{-4}	1.6527	48.51
	2.10^{-4}	0.5020	84.36
	3.10^{-4}	0.3596	88.79
	4.10^{-4}	0.2608	91.87

La figure. III. 2, 3 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux immergé dans le HCl 1M en fonction de la concentration des inhibiteurs. Selon les résultats obtenus, on remarque que la vitesse de corrosion augmente avec la température, car la température accélère la cinétique des réactions [10].

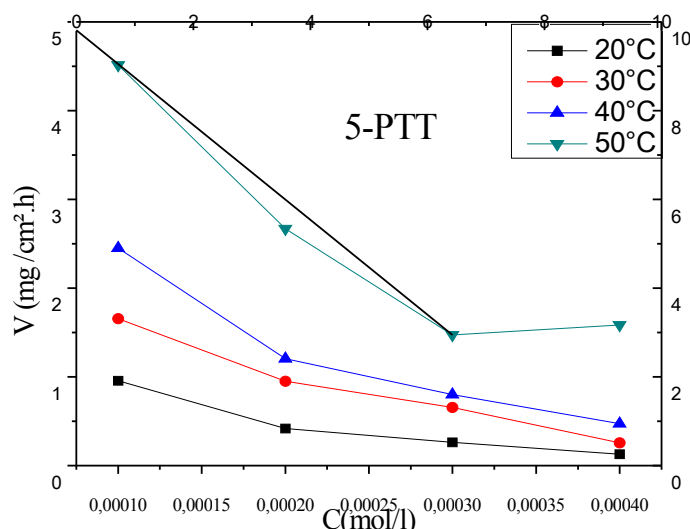


Figure. III. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-PTT à différentes concentrations à T= 20, 30, 40 et 50°C

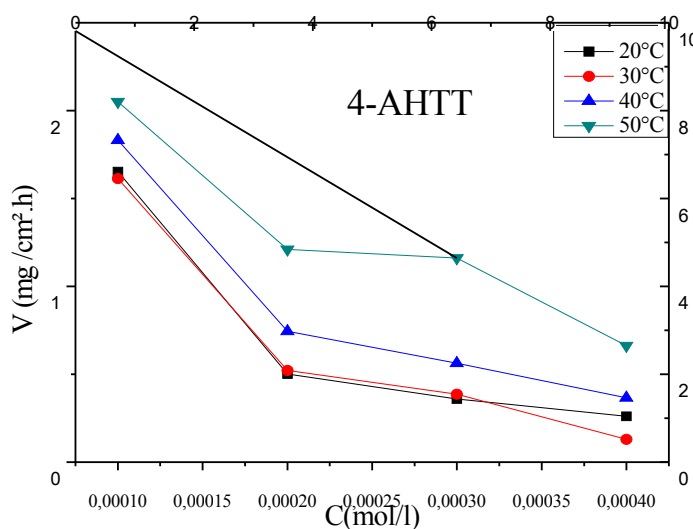


Figure. III. 3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 4-AHTT à différentes concentrations à T= 20, 30, 40 et 50°C.

La Figure. III. 4, 5 illustre la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température. On remarque que le P% augmente avec la concentration pour atteindre une valeur au voisinage de (91.87, 96.02 %) à T=20°C. Par ailleurs ces figures révèlent que l'élévation de la température conduit à une diminution de taux d'inhibition au voisinage de (80.70, 91.91%) pour le 5-PTT et 4-AHTT à T=50°C [11]. Ces résultats indiquent clairement que les deux composés possèdent une excellente propriété inhibitrice de la corrosion de

l'acier doux en milieu HCl 1M, chose déjà décrite dans la littérature avec des composés de même la famille [12, 13].

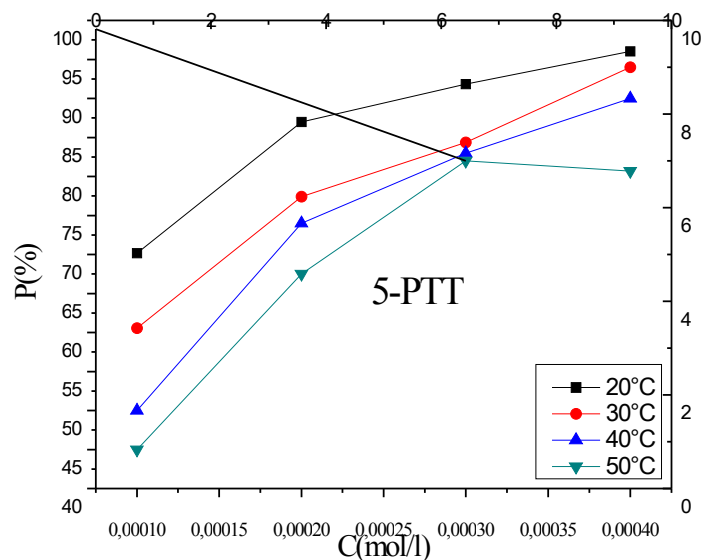


Figure. III. 4. Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de 5-PTT à T= 20, 30, 40 et 50°C

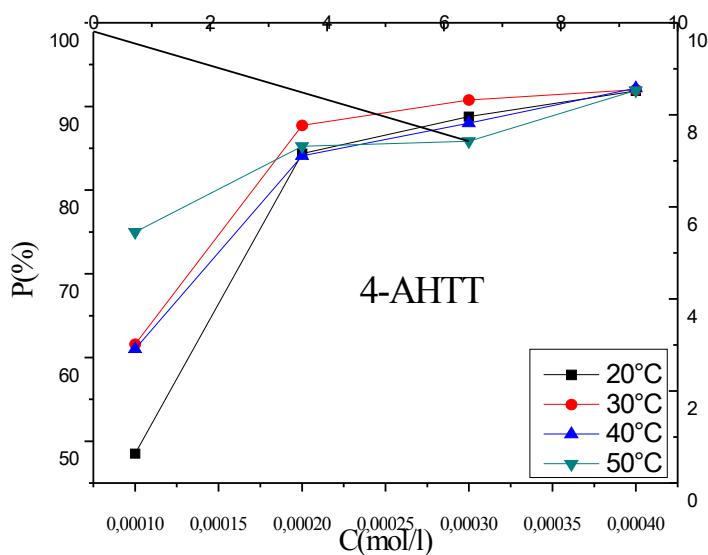


Figure. III. 5. Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de 4-AHTT à T= 20, 30, 40 et 50°C.

III. 2. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

Compte tenu l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de variation de la perte de masse ainsi que la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion. Le choix de la concentration ($4 \cdot 10^{-4} \text{M}$) des inhibiteurs est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité protectrice est maximale.

La figure. III. 6 représente la variation de la perte de masse moyenne avec le temps d'immersion, pour la concentration de $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en 5-PTT et 4-AHTT. En absence des inhibiteurs la perte de masse de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion. En effet, la présence des hétérocycles dans le milieu corrosif diminué fortement la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [14].

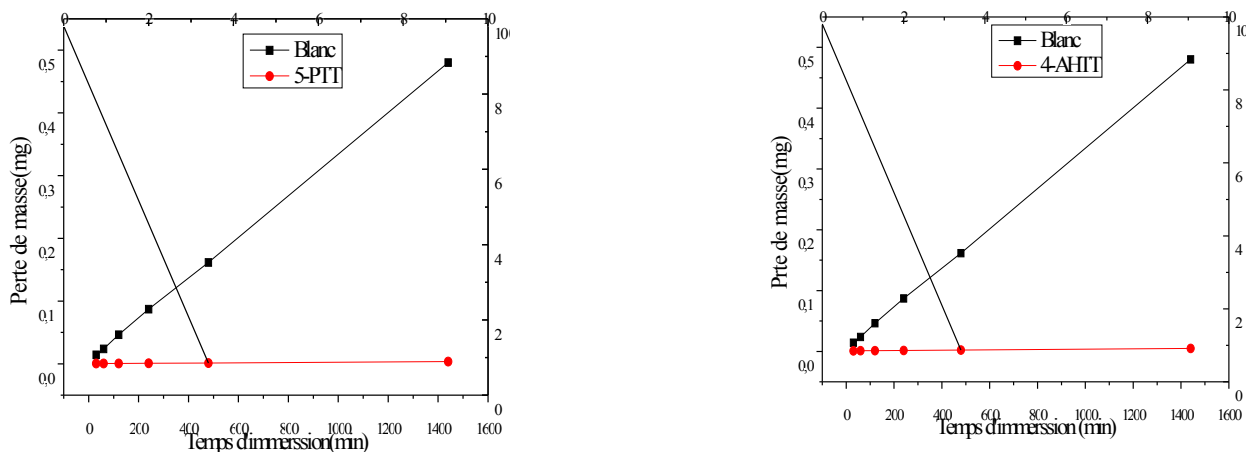


Figure. III. 6. Variation de la perte de masse moyenne Δm de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 5-PTT et 4-AHTT dans HCl 1M à $T=30^\circ\text{C}$.

La Figure. III. 7. Représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 5-PTT et 4-AHTT dans le HCl 1M.

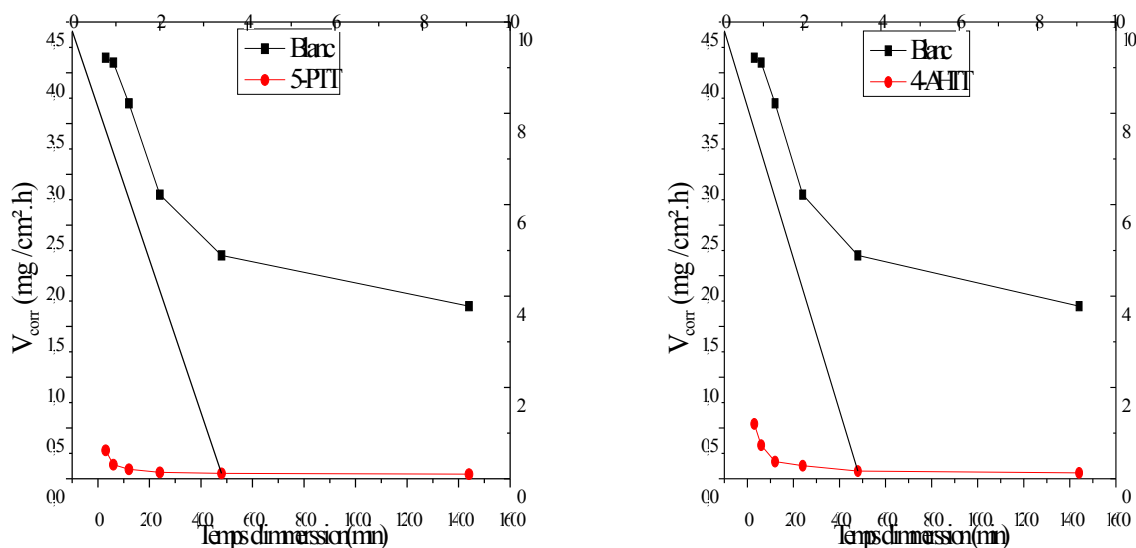


Figure. III. 7. Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 5-PTT et 4-AHTT dans HCl 1M à T=30°C.

Le tableau. III. 2 montre que l'efficacité inhibitrice de 5-PTT et 4-AHTT est augmenté avec le temps d'immersion et stabilisée après 1440 min. L'augmentation de l'effet protecteur des inhibiteurs se traduit par la forte adsorption des molécules sur la surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice [15, 16]. Nous constatons ainsi que les dérivés de triazole présentent une meilleure protection pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M.

Tableau. III. 2. Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 5-PTT (4.10⁻⁴ M), 4-AHTT (4.10⁻⁴ M) à T= 30°C.

Temps (min)	5-PTT (%)	4-AHTT (%)
30	93.25	86.98
60	94	92
120	97.45	95.4
240	97.75	97.35
480	97.63	97.54
1440	97.35	96.88

La Figure. III. 8. Illustre la variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en présence de 5-PTT et 4-AHTT dans le HCl 1M et à une température égale à 30°C.

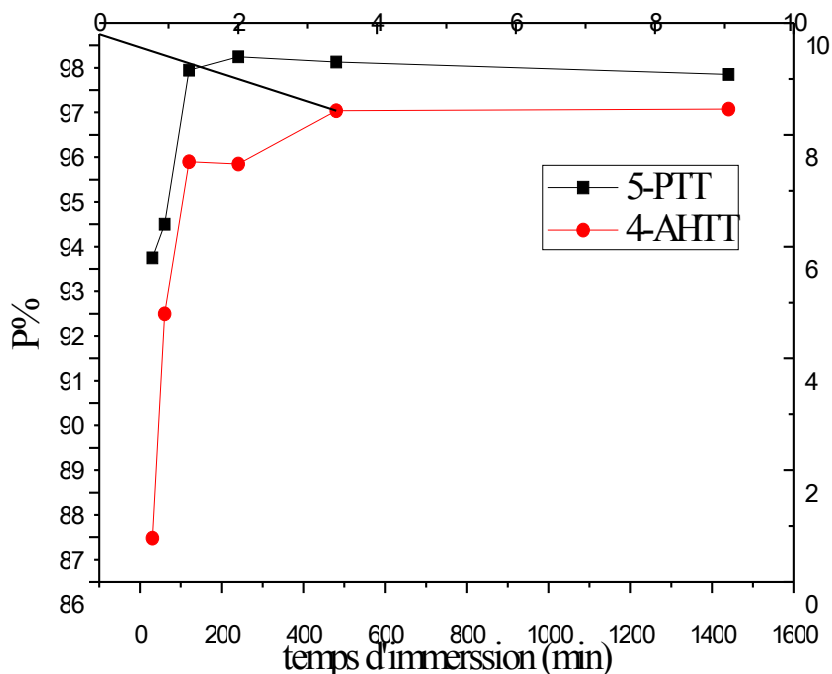


Figure. III. 8. Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 2-MTT et 2-AMT dans HCl à 1M à 30°C.

III. 3. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion. La vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente. La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente [17-19]. Afin de connaître l'influence de la température sur le comportement des inhibiteurs étudiés 5-PTT et 4-AHTT, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour des températures égales à 20, 30, 40 et 50°C. Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le tableau. III. 3 et 4.

Tableau. III. 3. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-PTT à différentes concentrations après 1h d'immersion.

Température (K)	Conc. (mol/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h ⁻¹)	P(%)
293	Blanc	3.21	–
	10 ⁻⁴	0.96	70.17
	2.10 ⁻⁴	0.42	87.00
	3.10 ⁻⁴	0.26	91.84
	4.10 ⁻⁴	0.13	96.02
303	Blanc	4.20	–
	10 ⁻⁴	1.65	60.55
	2.10 ⁻⁴	0.95	77.40
	3.10 ⁻⁴	0.65	84.35
	4.10 ⁻⁴	0.25	94.00
313	Blanc	4.70	–
	10 ⁻⁴	2.45	50.00
	2.10 ⁻⁴	1.20	74.00
	3.10 ⁻⁴	0.80	83.00
	4.10 ⁻⁴	0.47	90.00
323	Blanc	8.20	–
	10 ⁻⁴	4.51	45.00
	2.10 ⁻⁴	2.66	67.50
	3.10 ⁻⁴	1.47	82.00
	4.10 ⁻⁴	1.58	80.70

Tableau. III. 4. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 4-AHTT à différentes concentrations après 1h d'immersion.

Température (K)	Conc. (mol/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h ⁻¹)	P(%)
293	Blanc	3.21	–
	10 ⁻⁴	1.65	48.51
	2.10 ⁻⁴	0.50	84.36
	3.10 ⁻⁴	0.36	88.79
	4.10 ⁻⁴	0.26	91.87
303	Blanc	4.20	–
	10 ⁻⁴	1.60	61.58
	2.10 ⁻⁴	0.52	87.73
	3.10 ⁻⁴	0.38	90.76
	4.10 ⁻⁴	0.13	92.00
313	Blanc	4.70	–
	10 ⁻⁴	1.83	61.03
	2.10 ⁻⁴	0.74	84.10
	3.10 ⁻⁴	0.56	88.02
	4.10 ⁻⁴	0.36	92.20
323	Blanc	8.20	–
	10 ⁻⁴	2.05	74.99
	2.10 ⁻⁴	1.21	85.24
	3.10 ⁻⁴	1.16	85.83
	4.10 ⁻⁴	0.66	91.91

Le tableau. III. 3 et 4 montre que pour toutes les concentrations en 5-PTT et 4-AHTT, la vitesse de corrosion croit également avec la température confirmant ainsi la dissolution régulière de l'acier dans le HCl 1M. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur.

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [20, 21] utilisent l'équation d'Arrhénius pour rendre compte de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion V_{corr} est une fonction linéaire de T^{-1} .

Dans cette relation (V_{corr}) est la vitesse de corrosion (obtenue à partir des mesures de perte de poids), (A) est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, (Ea) l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, (R) la constante des gaz parfait et (T) la température absolue. La valeur (Ea) correspond à celle de l'activation des ions hydrogène, en fait peut être considérée comme une vérification du processus cathodique de corrosion [22-25]. Les énergies d'activation apparentes (Ea) et le facteur pré-exponentiel (A) à des concentrations différentes de 5-PTT et 4-AHTT sont déterminées par régression linéaire entre $\text{Ln}V_{\text{corr}}$ et $1/T$.

La Figure. III. 9 et 10 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons qu'en absence ou en présence des inhibiteurs les courbes $\text{Ln} V_{\text{corr}} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhenius :

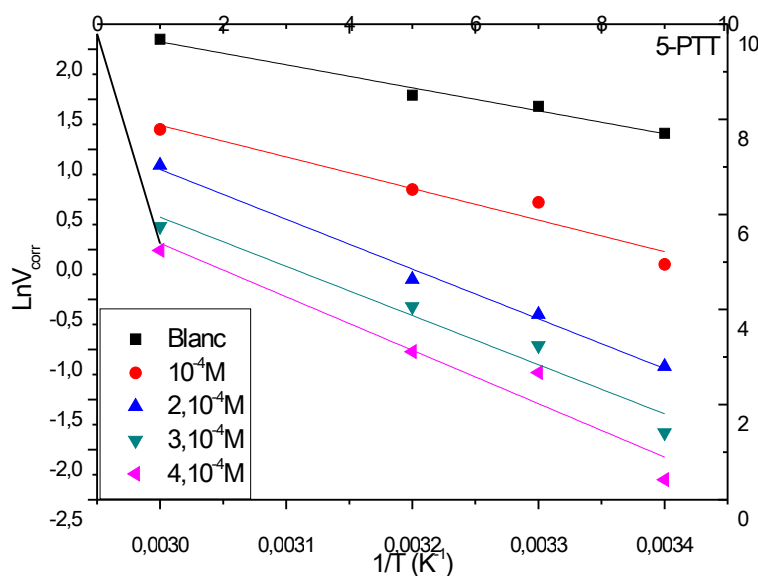


Figure. III. 9. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de 5-PTT.

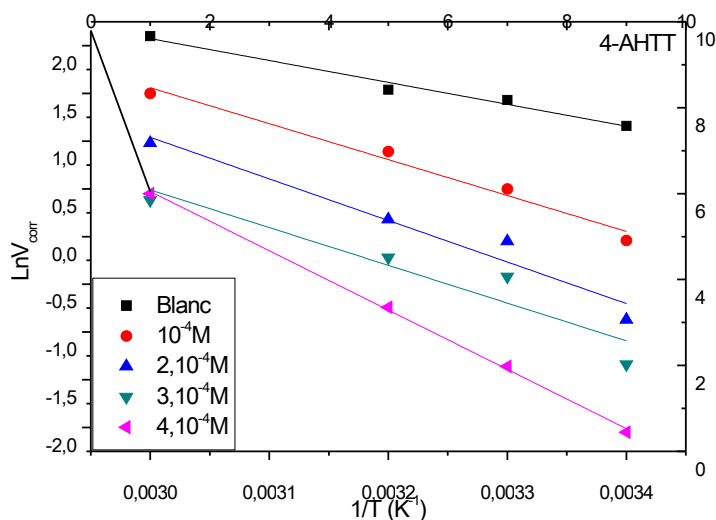


Figure. III. 10. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence 4-AHTT.

Les valeurs d'énergies d'activations en absence et en présence d'inhibiteurs sont reportées dans le tableau. III. 5.

Tableau. III. 5. Les valeurs des Ea pour l'acier doux dans le HCl 1M en 5-PTT et 4-AHTT.

	Concentration (mol/L)	Facteur Pré-exponentiel	Coefficient de régression (r)	Ea (kJ/mol)
5-PTT	Blanc	7,70.10 ³	0,99	19,00
	10 ⁻⁴	3,8.10 ⁵	0,99	31,30
	2.10 ⁻⁴	1,32.10 ⁶	0,98	36,20
	3.10 ⁻⁴	2,30.10 ⁵	0,95	32,80
	4.10 ⁻⁴	1,97.10 ⁸	0,99	51,60
4-AHTT	Blanc	7,70.10 ³	0,99	19,00
	10 ⁻⁴	10,70.10 ³	0,98	26,20
	2.10 ⁻⁴	15,71.10 ⁶	0,97	41,30
	3.10 ⁻⁴	15,05.10 ⁶	0,99	40,80
	4.10 ⁻⁴	16,07.10 ⁶	0,97	44,30

Au vu des résultats du tableau III. 5. nous pouvons remarquer que :

- Les valeurs d'énergie d'activation en présence du 5-PTT et 4-HATT sont supérieures à celle correspondante à HCl 1M seul.
- L'augmentation des valeurs de E_a en présence des inhibiteurs est typique à la physisorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier [26-27]. Ces résultats confirment que 5-PTT et 4-AHTT participe à une adsorption physique plus forte par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [28-32]. En effet les hétérocycles triazoles contient plusieurs atomes d'azote dans sa structure peuvent être protoné pour former le cation ammonium en milieu acide chlorhydrique HCl à 1M. Il est logique de supposer que, dans ce cas, l'adsorption électrostatique du cation quaternaire est responsable des propriétés protectrice excellente de ce type de composés.

III. 3. 4. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques et expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature et de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique. En effet, l'efficacité inhibitrice dépende :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur.
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la position de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement (ϑ) pour différentes concentrations de 5-PTT et 4-HATT, obtenues à partir des mesures gravimétriques dans le domaine de température étudié (20-50°C), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des composés triazoles. En supposant que l'adsorption des inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation :

Où K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les valeurs du taux de recouvrement (ϑ) sont représentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe C_{inh} / ϑ en fonction de la concentration est

linéaire pour le 5-PTT et 4-HATT à 30°C et 40°C en milieu chlorhydrique (Figure IV. 21 et IV. 22), cela montre que l'adsorption des triazoles 5-PTT et 4-HATT sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

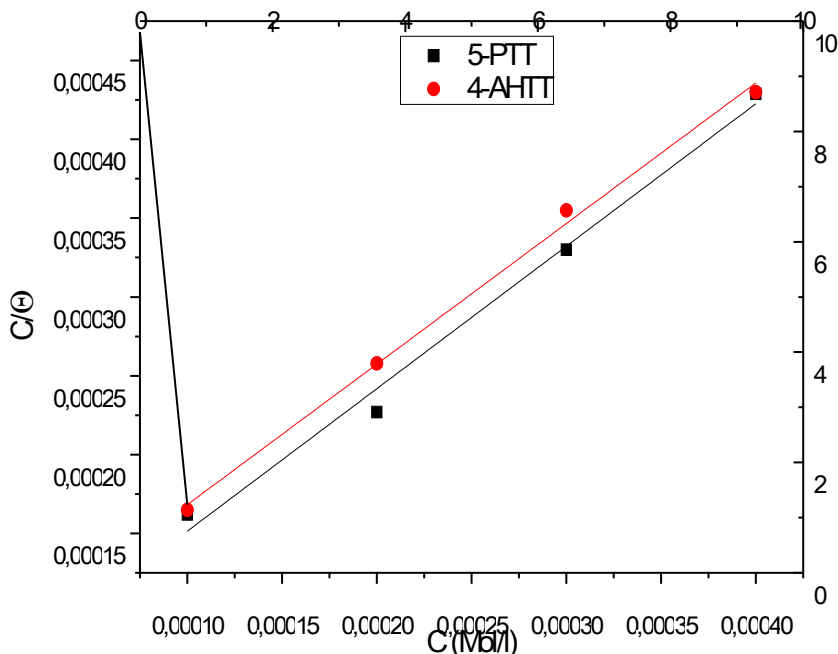


Figure III. 11. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations pour T= 30°C.

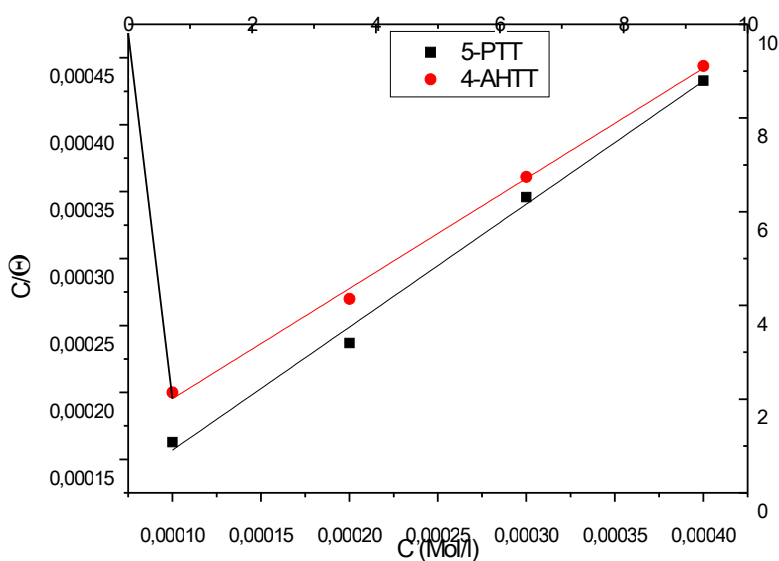


Figure III. 12. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl

1 M à différentes concentrations pour $T= 40^{\circ}\text{C}$.

L'étude est détaillée pour le 5-PTT et 4-AHTT à différentes températures en milieu chlorhydrique, en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques [33]. On constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées pour accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) en utilisant l'équation suivante :

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}). Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) calculées à partir de l'équation (6) sont regroupées dans le tableau. III. 6.

Tableau. III. 6. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à $T = 30, 40^{\circ}\text{C}$.

Inhibiteur	T (Kelvin)	K	R	ΔG_{ads} (kJ/mol)
5-PTT	303	$1,26.10^4$	0.99	-33,80
	313	$8,84.10^3$	0.99	-34.00
4-AHTT	303	$1,63.10^4$	0.99	-34,50
	313	$1,53.10^4$	0.99	-35,50

Les valeurs négatives de (ΔG_{ads}) obtenues montrent que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de la plaque est forte et spontanée. On outre, plusieurs chercheur propose que

pour les valeurs de (ΔG_{ads}) supérieure à -20 kJ / mol, cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque (ΔG_{ads}) est inférieur à -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons de coordination [34, 37].

Dans notre cas, nous pouvons remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption sont autour de -34 et -35 kJ / mol à différente température. Ceci montre que 5-PTT et 4-AHTT est fortement adsorbé sur la surface de l'acier par chimisorption impliquant un échange d'électrons entre les hétéroatomes (N et S) et le fer [38]. Par ailleurs, la seconde mode (physisorption) est possible si l'on examine également l'énergie d'activation qui augmente en présence des inhibiteurs. Ceci laisse penser que l'action inhibitrice de 5-PTT et 4-AHTT est due à des interactions électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température [39, 40]. Enfin, on peut conclure que les deux modes d'adsorption peuvent être considérés, l'adsorption physique et la chimisorption.

III. 4. CONCLUSION

L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés inhibitrices et l'évaluation du pouvoir protecteur de deux inhibiteurs organiques de la famille triazole, 5-phényl 1, 2,4-triazole 3-thione et 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4-triazole 3-thione vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux dans le milieu acide chlorhydrique 1M.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu chlorhydrique seul, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température, la concentration de l'acide et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de poids. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration du milieu et de la température, tandis que celle-ci diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.

Nous avons étudié également, le mode d'action de chaque composé ainsi que l'effet de

la concentration de l'inhibiteur, l'effet de la température et l'effet du temps d'immersion. Les résultats obtenus, montrent que

- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ; nous avons constaté que le 5-PTT est plus efficace que le 4-AHTT.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et la température affecte le pouvoir protecteur des triazoles.
- les données thermodynamiques obtenues indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique, et la chimisorption de 5-PTT et 4-AHTT sur la surface de l'acier.
- L'inhibition est due à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier en bloquant ainsi les sites anodiques du fer.
- Adsorption de 5-PTT et 4-AHTT suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- L'efficacité des triazoles testés (5-PTT, 4-AHTT) peut être attribuée à la présence des hétéroatomes (N, S et O) dans leurs structures qui favorisent l'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier doux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Adlen Press, Oxford* (1993).
- [2] Nace Glossary of Corrosion Terms, *Mat. Port.*, **4** (1965) 79.
- [3] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, H. Elattari, *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 1073.
- [4] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [5] M. A. Quraishi and R. Sandar, *Mat. Chem. Phys.*, **78** (2002) 425.
- [6] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros.*, **55** (1999) 968.
- [7] F. Bentiss, M. Lagrenée, H. Vezin, Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 2781.

- [8] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 59–66.
- [9] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1937–1944.
- [10] P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, *207th meeting of electrochemical society, Quebec City (Canada).*, 15-20 mai (2005).
- [11] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3413–3420.
- [12] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux.*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, **495** (1993).
- [13] R. Solmaza, E. Altunba, G. Kardas, *Materials Chemistry, Physics.*, **125** (2011) 796–801.
- [14] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [15] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [16] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [17] P. Bommersbach, C. Dumont Alemany, J. P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta.*, **51**, 1076 (2005).
- [18] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, “Green inhibitors – development and applications for aqueous systems”, Corrosion, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [19] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [20] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova et S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1595.
- [21] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **2** (1974) 103.
- [22] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **2** (1974) 103.
- [23] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [24] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [25] N.P. Zhuk, *Course on Corrosion, Metal Protection, Metallurgy*, Moscow, 1976.
- [26] S.T. Arab, K. M. Emran, *Inter. J. App., Chem.*, **3** (2007) 69–84.
- [27] T. Szauer et A. Brand, *Electrochem. Acta.*, **26** (1981) 1219.
- [28] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden et M. Ahmed, *Corros. Sci.*, **32** (1991) 193.
- [29] T. P. Hoar, R. D. Holliday, *J. Appl. Chem.*, **3** (1953) 502.
- [30] Obi-Egbedi, N.O. Obot, I.B. Obot, *Arabian Journal of Chemistry.*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.004
- [31] A. Y. Musa, A. H. Kadhum, A. Mohamad, *Corrosion Science.*, **51** (2009) 2393–2399.

- [32] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, *Applied Surface Science.*, **253** (2006)1371.
- [33] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [34] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 485.
- [35] F. M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [36] E. Kamis, F. Bellucci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [37] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [38] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [39] H. Fan, *Synthesis and application of new type inhibitors*, Chemical Industry Press, Beijing., (2002). p. 166.
- [40] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou, *Corros. Sci.*, **50** (2008) 3261–3266.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce travail s'articule autour de trois chapitres principaux :

Le premier chapitre a été consacré à l'étude bibliographique sur la corrosion et les différentes méthodes de protection contre le phénomène de corrosion, et en particulier dans le milieu acide.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés hétérocycliques azotés de la famille de triazole, à savoir, le 5-phényl 1, 2,4-triazole 3-thione (5-PTT) et 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4-triazole 3-thione (4-AHTT). Nous avons utilisé une méthode de synthèse consiste à la cyclisation des acylthiosemicarbazides, en effet cette stratégie permettant l'obtention des produits de grande pureté avec des rendements comparables à ceux reportés dans la littérature.

L'effet inhibiteur des composés de triazole sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1M a fait l'objet du troisième chapitre. Pour ce faire, l'influence de la concentration, le temps d'immersion ainsi que la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence des inhibiteurs a été étudiée par les mesures de perte de poids.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de ($4.10^{-4}M$), avec un pourcentage de (96%, 92) pour le 5-PTT et 5-AHTT respectivement. Les résultats ont montré aussi une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de $4.10^{-4}M$ a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique. Le pouvoir inhibiteur des triazoles augmente avec le temps jusqu'à 24 heures pour atteindre une valeur au voisinage de 97% pour les deux composés. Cette augmentation de l'action protectrice est essentiellement à l'adsorption des triazoles sur la surface métallique résultant en une couche stable et adhérente.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 20-50°C. Ils ont montrés que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice notamment pour la température de 50°C. En effet, pour une concentration de $4.10^{-4}M$, le pouvoir protecteur de 96.02% à 20 °C n'est plus que de 80.70% à 50°C pour le 5-PTT. Le 4-AHTT a vu son pouvoir protecteur varie peu entre 20 et 50°C, passant de 91.87% à 92%.

Conclusion générale

Au delà de cette température, les pouvoirs protecteurs sont fortement diminués. De plus, le tracé du rapport de C/Θ en fonction de la concentration a montré que l'adsorption des triazoles obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la chimisorption des molécules triazoles sur la surface du métal. Par ailleurs, les valeurs de l'énergie d'activation E_a du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence des inhibiteurs ainsi que la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules de triazoles sur la surface de l'acier testé. Matériau

Sommes toutes, l'étude réalisée a mis en relief les performances considérables des composés testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cependant il est intéressant que cette étude soit poursuivie en fait appelle à :

- L'étude électrochimique, à savoir, les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques afin de déterminer le mécanisme d'action des inhibiteurs testés sur la surface de notre alliage.
- L'étude de l'inhibition de la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs en utilisant les mêmes composés.

DEDICACES



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère à réaliser ce travail.

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger Que dieu les gardes et les protège.

A mes adorables sœurs.

A mes frères.

A mes amis.

A mes collègues de la promotion.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.



KADIROU

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation

Signification

Ea	Energie d'activation
HIMO	Highest occupied molecular orbital
IR	Infrarouge
LIMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MEB	Microscopie électronique à balayage
Mw	Masse weight
MWI	Micro wave irradiation
	Constante d'adsorption
	Constante désorption
Ogr	Substance organique
	L'efficacité inhibitrice
PVC	Poly vinyl chloride
R	Constante des gaz parfait
R 3X	Halogénure d'alkyle
Rdt	Rendement
RMN	Resonance magnétique nuclear
r	Coefficient de régression
Teb	Température d'ébullition
THF	Tetrahydrofurane
	Vitesse d'adsorption
	Vitesse de corrosion
	Vitesse de désorption
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
	Perte de masse
	Taux de recouvrement

LISTE DE FIGURES

Liste des figures

FIGURE	TITRE	PAGE
CHAPITRE I		
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE		
Figure 01	Corrosion Généralisée.	05
Figure 02	Corrosion par piqure.	
Figure 03	Corrosion Galvanisée.	06
Figure 04	Corrosion sous contrainte.	06
Figure 05	Corrosion Inter granulaire.	07
Figure 06	Métal au contact d'un milieu agressif.	09
Figure 07	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	12
CHPITRE II		
ETUDE BIBLIOGARAPHIQUE SUR LA SYNTHESE ET LA		
CARACTERISATION DES DERIVES 1, 2,3 TRIAZOLES		
Figure 01	Spectre IR de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione.	44
Figure 02	Spectre RMN H ¹ de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione.	45
Figure 03	Spectre RMN C ¹³ de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione.	46
Figure 04	4 Spectre IR de 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione.	47
Figure 05	Spectre RMN H ¹ de 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione.	48
Figure 06	Spectre RMN C ¹³ de 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2, 4-triazole 3-thione.	49

LISTE DE FIGURES

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE 5-PTT et 4-AHTT VIS-A-VIS LA CORROSION

Figure 01	Structure moléculaire de 4-AHTT et 5-PTT	54
Figure 02	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-PTT à différentes concentrations à T= 20, 30, 40 et 50°C	56
Figure 03	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 4-AHTT à différentes concentrations à T= 20, 30, 40 et 50°C.	56
Figure 04	Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de 5-PTT à T= 20, 30, 40 et 50.	57
Figure 05	Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de 4-AHTT à T= 20, 30, 40 et 50.	57
Figure 06	Variation de la perte de masse moyenne Δm de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 5-PTT et 4-AHTT dans HCl 1M à T=30°C.	58
Figure 07	Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 5-PTT et 4-AHTT dans HCl 1M à T=30°C.	59
Figure 08	Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 2-MTT et 2-AMT dans HCl à 1M à 30°C.	60
Figure 09	Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence 5-PTT.	63
Figure 10	Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence 4-AHTT.	64
Figure 11	Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations pour T= 30°C.	66
Figure 12	Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations pour T= 40°C.	67

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

<u>TABLEAU</u>	<u>PAGE</u>	<u>TITRE</u>
Tableau 01	55	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 5-PTT et 4-AHTT dans HCl 1M à 20°C.
Tableau 02	59	Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 5-PTT ($4 \cdot 10^{-4}$ M), 4-AHTT ($4 \cdot 10^{-4}$ M) à T= 30°C.
Tableau 03	61	Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-PTT à différentes concentrations après 1h d'immersion.
Tableau 04	62	Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 4-AHTT à différentes concentrations après 1h d'immersion.
Tableau 05	64	Les valeurs des E_a pour l'acier doux dans le HCl 1M en 5-PTT et 4-AHTT.
Tableau 06	68	Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T = 30, 40°C.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Dr. MOULAY TAHAR

-SAIDA-

Faculté des Sciences

Département de chimie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option: Matériaux Organiques

Thème :

*Synthèse multi étapes des hétérocycles azotés inhibiteurs
contre la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1M.*

Présenté par :

➤ *Mr. MESKINE ABDELKADIR*

Soutenu le : 22 - 06 - 2014, devant le jury composé de :

<u>Président</u>	<i>GUENDOZI Abdelkrim</i>	<u>Maitre Assistant A</u>	<u>U. Saida</u>
<u>Examineur</u>	<i>MILOUDI Safia</i>	<u>Maitre Assistant A</u>	<u>U. Saida</u>
<u>Examineur</u>	<i>GHALI Nouredine</i>	<u>Maitre Conférence B</u>	<u>U. Saida</u>
<u>Encadreur</u>	<i>OUICI Houari Boumediene</i>	<u>Maitre Conférence B</u>	<u>U. Saida</u>

Année Universitaire : 2013/2014



REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Ce travail a été effectué au PFE du département de chimie de la faculté science et technologie de l'université Dr Tahar Moulay de Saida, sous la direction du Mr **H. B. OUCI**.*

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur, Mr **H. B. OUCI**, à qui on doit beaucoup le thème de ce sujet, pour sa patience, son soutien, ses précieux conseils tout simplement sans lui ce travail n'aurait pas vu le jour.*

*Je remercie vivement Monsieur **GUENDOUZI Abdelkrim** Maitre Assistant A à l'université Dr: Taher Molay de Saida, qui me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à Madame **MILOUDI Safia** Maitre Assistant A à l'université Dr: Taher Molay de Saida qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.*

*Je remercie également **GHALI Noureddine** Maitre Conférences B à l'université Dr: Taher Molay de Saida, qui a aimablement aussi accepté de siéger à ce jury.*

*Qui Mademoiselle **Kourat Fatna**, Ingénieur de laboratoire, trouve ici ma vive reconnaissance pour son aide technique si précieuse.*

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont aidée au sien du département de chimie.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous mes collègues. Je ne saurai oublier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Rsm

Le présent travail est consacré à l'étude, au moyen de différentes techniques électrochimiques, de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées du pyridinyl di-(phénylthiourée) vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique molaire. Les résultats obtenus montrent que le pyridinyl di-(phénylthiourée) inhibe efficacement la corrosion de l'acier lorsque celui-ci est immergé directement dans la solution corrosive contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec sa concentration, le temps d'immersion ainsi que la température du milieu agressif. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a montré que son adsorption est de nature chimique et suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par des monocouches auto-assemblées de pyridinyl di-(phénylthiourée), a quant à elle, bien mis en évidence la formation d'un film protecteur à la surface du métal. L'augmentation de la résistance de transfert de charge parallèlement à la diminution de la capacité de double couche, lorsque et la concentration en inhibiteur et le temps d'auto-assemblage augmentent, traduit une amélioration du pouvoir protecteur de la couche adsorbée. Toutefois, et malgré la bonne efficacité inhibitrice des monocouches obtenues, leurs performances inhibitrices diminuent pour des temps d'auto-assemblage longs et elles présentent, de plus, un inconvénient majeur en raison de leur instabilité dans les conditions d'étude.

Mots clés: Corrosion, inhibition, dérivé de la thiourée, monocouches auto-assemblées, acier au carbone, étude électrochimique.

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M par les

extraits alcaloïdiques issus de 2 plantes : *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*. Biodégradables et respectueux de l'environnement, les alcaloïdes pourraient être utilisés temporairement pour prévenir la corrosion de l'acier C38 avec des taux d'inhibition supérieurs à ceux décrits dans la littérature. Dans la première partie du travail, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les analyses de surface effectuées par microscopie électronique à balayage montrent la présence d'une couche constituée d'un mélange d'oxyde de fer incorporant les alcaloïdes et qui conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'isolement des alcaloïdes des deux extraits afin de déterminer le ou les alcaloïdes responsables de l'activité inhibitrice et ainsi remonter aux mécanismes d'adsorption. Il a été montré que l'alcaloïde majoritaire des extraits est responsable de l'inhibition.

Mots clés : inhibiteur de corrosion, acier C38, *Geissospermum laeve*, *Aspidosperma abum*, alcaloïdes

Le cuivre et ses alliages connaissent de nombreuses applications industrielles, plus particulièrement dans les industries chimiques, les centrales thermiques, nucléaires et, récemment dans l'industrie de l'électronique. De ce fait l'étude de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion de ce métal est un sujet qu'a des retombées d'applications prononcées.

Ce travail décrit l'étude du comportement à la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique et l'évaluation du pouvoir protecteur d'une série de composés organiques de la famille de dithioacétal de cétène qui a été conçue en l'occurrence le methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (6), le methyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (7a), le 3-[bis (methylthio) methylene] pentane-2,4-dione (9), le 3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione (8b) et le 3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione (7b). L'étude a été réalisée par des méthodes gravimétriques, microgravimétriques et électrochimiques dans un domaine de température de 25 à 55 °C.

Les mesures gravimétriques, microgravimétriques et voltammétriques en ce milieu ont permis, d'étudier le comportement à la corrosion du métal, de prouver et de confirmer que la corrosion de ce dernier, dans le milieu utilisé, est régie par un mécanisme autocatalytique. L'étude de son comportement électrochimique a montré que son électrodéposition est envisageable.

Les courbes de polarisation ont révélé que les substances étudiées agissent essentiellement comme inhibiteurs cathodiques et que le composé (9) est le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 98% à 10^{-3} M. Il s'est avéré que l'adsorption des molécules de ces produits sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Langmuir en milieu HNO₃ 3M et elle obéit à

l'isotherme de Temkin en milieu HNO₃ 3M contenant de l'alcool à 10 %.

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montrent que ces dithioacétals de cétène sont physisorbés sur la surface métallique.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB), les analyses EDX et XRF de la surface du cuivre ont indiqué que l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface du cuivre en présence de ces composés.

Le caractère acyclique de la structure moléculaire du composé (9) s'est traduit par une légère augmentation des performances inhibitrices dans le milieu corrosif étudié.

Mots clés : Cuivre, Acide, Corrosion, Inhibition, Dithioacétal de cétène.

138

مخلم

يف تاقىببت فرعى هكئابسضعب و ساحنلا ندعم نإ
كلت اهنم ركذن ، ةدع ةىعانص تالاجم
قلعتم وه ام و ةىئامىكلا تاعان صلاب ةطبترملا
تاطحملا و ةىرارحلا تاطحملا لالغتسا لاجمب
ةدىج تاقىببت ةرىخألا ةنوالا يف فرعى و ةىوونلا
ةعساش نىبى ام اذه تانورتكلإلا لاجم يف
اذه ةمتمملا تاساردلا عىمجل يقىببتلا لاجملا
رهاوظل ةصحتملا كلت صوصخلا يلعو ، ندعملا
اهل ةطبثملا لم اوعلو لكآتلا

ساحنلا ندعم لكآت ةسارد جئاتن لمعلا اذه م دقى
كىرتنلا ضمحل ةىئام لىل لاجم يف دجاوتملا

ىطىببتلا رىثأتلا سردلاب لوانتى امك ، 7a ، 7b ، 8b

6 بكمملا هو ةىوضعلا تابكرملا ضعبل

لكآت رهاوظ يلع ، ربخملا يق اهرىضحت م يتلا 9 و
ركذلا ةقباسلا لىل لاجملا يف رىخألا اذه

ةلىلحتلا قرطلا لامعتسا ، ةساردلا هذء ءانثأ ، م
قرطلا اذكو ةىنزورهلكلاو ةىنزولا ةىمكلا

حوارتت ةرارح تاجرد يف لىلحتلا ترج . ةىئامىكورهكلا
م 55 و 25 انىب ام

ةىنزولا اهىعونب تاساىقلا تدكأو تتبثأ

ربع متى ساحنلا ندعم لكآت نأ ةىئامىكورهكلاو

لىلحتلا تحضوأ . يتاذلا زىفحتلا ةىلآ عبتت ةىلآ

ساحنلل يئابرهكلا عض وتلا ةىنكم إ ةىئامىكورهكلا

راىت-دهج تانحنم تنىب . طسولا اذه يف نىتالبل يلع

اهنأو ةلاعف تاطبثمك لمعت تابكرملا هذء نأ

وه 9 بكمملا نأ حضتلا دقلو ، ةىطبهملا تاطبثملا نم

98 ةىطىببتلا هتلىلاعف تغلب ذإ اطىببت اهنسحأ

ندعملا حطس يلع صمدت تابكرملا هذء نأ اضىأ ظحول %

نوناق عبتى صاصم دللا نأ و

ينورتكلإلا رهجملا ةطساوب تادهاشملا تحم س . رىامجال

ندعم العمل حطس يلع تارجملا لىلاحتلا و
متمى تابكرملا هذهل يطىبثتلا لعفلا نأ لىل لصوتلاب
ةىفطلال قرطلاب EDX و XRF اهئاشن إ ربع
فالتخا ةشقانم تلدا. ندعم العمل حطس يلع ةىقاول قئاقرل
ةبىكرتلا نأ لىل تابكرملا هذهل ةىلاعف
يف دعاست يتلا يه **9** بكرم لل ةىقلح رىغلا ةىئىزجلا
ةىلاعفلا يف قوفتلا اذهل هحنم
يئانث ، ساحن ، طىبثت ، لكآت ، ضمح : **ةىساسألل تاملكلا**
..ننىتىك لاتىسأ تىربك

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHPITRE II

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
SYNTHÈSE ET LA CARACTÉRISATION DES
DÉRIVÉS 1, 2,3 TRIAZOLES**

CHAPITRE III

ETUDE L'EFFET L'INHIBITEUR DE 5-PTT ET 4-AHTT VIS-À-VIS LA CORROSION

CONCLUSION GENERALE

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviation

INTRODUCTION GENERALE 01

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	La corrosion	03
I.2	Facteurs de corrosion	03
I.2.1	Facteurs du milieu corrosif	03
I.2.2	Facteurs métallurgiques	03
I.2.3	Facteurs les conditions d'emploi	03
I.2.4	Facteurs dépendant du temps	04
I.2.5	Effet de la température	04
I.2.6	Effet de l'acidité	04
I.2.7	Régime hydrodynamique	04
I.2.8	La salinité	04
I.3	Formes de corrosion	04
I.3.1	Corrosion généralisée ou uniforme	05
I.3.2	Corrosion localisée	05
I.3.3	Corrosion par pique	05
I.3.4	Corrosion galvanique (bimétallique)	06
I.3.5	Corrosion sous contrainte	06
I.3.6	Corrosion intergranulaire	06
I.4	Lutte contre la corrosion	07
I.4.1	Applications de revêtements	07
I.4.2	Emploi d'alliage passivable	07
I.4.3	Par l'utilisation d'inhibiteurs	07

SOMMAIRE

I.5	Comportement des inhibiteurs en milieu acide	09
I.5.1	Type d'adsorption	10
I.5.1.1	Adsorption physique	10
I.5.1.2	Chimisorption	11
I.5.2	Structure moléculaire des inhibiteurs	11
I.5.3	Influence de la densité électronique	12
I.5.4	Influence de la concentration	13
I.5.4.1	Isotherme de Langmuir	13
I.5.4.2	Isotherme de Temkin	14
I.6	Hétérocycle utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	14
I.7	Les méthodes d'évaluation de la corrosion	23
I.7.1	La gravimétrie	23
I.7.2	Méthodes électrochimiques	23
I.7.3	Techniques d'analyses de surface	23
I.7.3.1	La spectroscopie des photo-électrons	23
I.7.3.2	La microscopie électronique à balayage	24
I.8	Conclusion	24
	Référence bibliographique	25

CHPITRE II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE ET LA CARACTÉRISATION DES DÉRIVÉS 1, 2,3 TRIAZOLES

II. 1	Etude bibliographique	29
II. 1	Introduction	29
II. 1. 1	Synthèse et étude des hétérocycles triazolique	29
II.1. 2	Méthodes de synthèse des 1, 2,4-triazoles	30
II.1. 2. 1	Synthèse des 1, 2,4-triazoles par condensation des nitriles avec de l'hydrazine	30
II.1. 2. 2	Synthèse des 1, 2,4-triazoles par cyclisation des acylthiosemicarbazides ...	31
II. 1. 2. 3	Synthèse des 1, 2,4-triazoles par hydrazinolyse des	

SOMMAIRE

	thiocarbohydrazides.....	33
II.1. 2. 4	Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide	34
II. 1. 2. 5	Synthèse des 1, 2,4-triazoles par transformation des 1, 3,4-oxadiazoles	35
II. 2	Applications des 1, 2,4-triazoles.....	35
III. 3	Partie Expérimentale.....	36
III. 3. 1	Synthèse de 5-phényl 1, 2,4-triazole 3-thiol	36
III. 3. 1.1	Synthèse benzoate de méthyle	37
III. 3. 1.2	Synthèse de benzohydrazide	38
III. 3. 1.3	Synthèse d'acylthiosemicarbazide	38
III. 3. 1.4	Synthèse de 1, 2,4-triazole 3-thiol	39
III. 3. 2	Synthèse du 4-amino 1, 2,4-triazole 3-thione	39
III. 3. 2.1	Synthèse de 5-(2-hydroxyphényl) 1, 3,4-oxadiazol 3-thiol	40
III. 3. 2.2	Synthèse du 4-amino 5-(2-hydroxyphényl) 1, 2,4-triazole 3-thione	40
III. 4	Résultats et discussions	41
III. 5	Conclusion	43
III. 6	Spectres IR, RMN 1H, RMN 13C	44
	Référence bibliographique	50

CHAPITRE III

ETUDE L'EFFET L'INHIBITEUR DE 5-PTT ET 4-AHTT VIS-À-VIS LA CORROSION

III. 1	Introduction	53
III. 1. 1	Matériel	53
III. 1. 2	Inhibiteurs	54
III. 2	Résultats et discussions	54
III. 2. 1	Etude gravimétrique	54
III. 2.1.1	Effet de la concentration	54
III. 3	Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion	58
III. 4	Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux	60
III. 5	Isothermes d'adsorption	65
III. 6	Conclusion	60

SOMMAIRE

Référence bibliographique	70
Conclusion générale	