

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des sciences

Département de Chimie

Mémoire de Licence

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique



## Thème

Synthèse et étude des propriétés inhibitrices de la corrosion  
des hétérocycles azotés à cinq chaînons

Présenté par : **DJENNELBAROUD Abderrahmen**  
**BOUKABOUYA Hicham**

Évalué le : 16/06/2014

Devant le jury composé de :

Encadreur	<b>OUICI Houari Boumediene</b>	<b>Maitre Conférence B</b>	<b>Univ. Saida</b>
Examineur	<b>GHALI Noureddine</b>	<b>Maitre Conférence B</b>	<b>Univ. Saida</b>
Examineur	<b>GUENDOUI Abdelkrim</b>	<b>Maitre Assistant A</b>	<b>Univ. Saida</b>

# *SOMMAIRE*

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## PREMIER CHAPITRE

### *Inhibition de la corrosion et méthode d'évaluation du pouvoir inhibiteur en milieu acide*

I. 1. Corrosion.....	3
I. 2. Lutte contre la corrosion .....	3
I. 3. Les inhibiteurs de corrosion.....	4
I. 3. 1. Définition.....	4
I. 3. 2. Propriétés.....	4
I. 3. 3. Les classes d'inhibiteurs .....	5
I. 3. 3. 1. Les inhibiteurs organiques.....	5
I. 3. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux.....	5
I. 3. 3. 3. Mécanismes d'action électrochimique.....	5
I. 3. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale.....	6
I. 4. Facteurs de corrosion.....	7
I. 5. Inhibition de la corrosion en milieu acide.....	7
I. 5. 1. Type d'adsorption.....	8
I. 5. 1. 1. Adsorption physique.....	8
I. 5. 1. 2. Chimisorption.....	9
I. 5. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	9
I. 5. 3. Influence de la densité électronique.....	10
I. 5. 4. Influence de la concentration.....	11
I. 5. 4. 1. Isotherme de Langmuir.....	11
I. 5. 4. 2. Isotherme de Temkin.....	12
I. 5. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	12
I. 6. Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	15
I. 6. 1. La gravimétrie.....	15
I. 6. 2. Méthodes électrochimiques.....	16
I. 7. Techniques d'analyses de surface.....	16
I. 7. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS).....	16
I. 7. 2. La microscopie électronique à balayage.....	16
I. 8. Conclusion.....	17
Références bibliographique.....	18

## DEUXIEME CHAPITRE

### *Etude bibliographique sur la synthèse et la caractérisation des thiadiazoles*

II. 1. Introduction.....	22
II. 2. Hétérocycles thiadiazoles : Synthèse et application.....	22
II. 2. 1. Méthodes de synthèses des 1,3,4-thiadiazoles.....	22
II. 2. 1. 1. Méthode de Chabrier .....	23
II. 2. 1. 2. A partir du thionicotinamide et chlorure de N-benzylidène benzohydrasonoyl.....	23
II. 2. 1. 3. Par réaction d'un aldéhyde aromatique avec l'hydrazine.....	23
II. 2. 1. 4. Par réaction des tétrazoles avec les dérivés isothiocyanates.....	24
II. 2. 1. 5. Par réaction de 2-phénacyl 1,3-benzothiazole avec les nitrilimines.....	25
II. 2. 1. 6. Par cyclisation des thiosemicarbazides.....	25
II. 2. 1. 7. Par cyclisation des thiosemicarbazone.....	26
II. 2. 1. 8. Synthèse des 1,3,4-thiadiazole par condensation des acides carboxyliques avec le thiosemicarbazide.....	27
II. 2. 1. 9. Synthèses des 1,3,4-thiadiazoles par réaction des thiosemicarbazides avec le disulfure de carbone (CS <sub>2</sub> ).....	29
II. 2. 2. Applications des thiadiazole à l'inhibition de la corrosion.....	31
II. 3. Partie Expérimentale.....	32
II. 3. 1. Synthèse des inhibiteurs.....	32
II. 3. 1. 1. Synthèse de 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol.....	32
II. 3. 1. 2. Synthèse de 5-((3-methoxybenzylidene) amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol.....	33
II. 3. 2. Résultats Spectrales.....	33
II. 4. Conclusion.....	34
Références bibliographiques.....	35

## TROISIEME CHAPITRE

### *Etude de l'effet inhibiteur de 5-ATT et 5-MTT vis-à-vis la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M*

III. 1. Introduction.....	37
III. 2. Partie expérimentale.....	38
III. 2. 1. Conditions expérimentales.....	38
III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés.....	38
III. 2. 1. 2 Matériau utilisé .....	38
III. 2. 1. 3. Préparation des plaques.....	38
III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive.....	38
III. 3. Résultats et discussions.....	39
III. 3. 1. Etude gravimétrique.....	39
III. 3. 1. 1. Effet de la concentration.....	39
III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	42
III. 3. 1. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux.....	45
III. 3. 2. Isothermes d'adsorption.....	50
III. 4. Conclusion.....	53
Références Bibliographiques.....	54
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>56</b>
<b>ANNEX</b> .....	<b>57</b>

# *LISTE DES FIGURES*

## **Chapitre I**

**Figure. I. 1. a)** Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....6

**Figure. I. 1. b)** Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....6

**Figure. I. 2.** Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique..... 10

## **Chapitre II**

**Figure .II. 1.** Structures des thiadiazoles.....22

**Figure. II. 2.** Structure de 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) méthyl) phénol (MTMP).....31

**Figure. II. 3.** Structure de 5-((E)-4-phényl buta-1,3-dienylideneamino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (PDTT).....31

## **Chapitre III**

**Figure. III. 1 .** Structure moléculaire des inhibiteurs.....38

**Figure. III. 2.** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-ATT a différentes concentrations à T= 20, 30, 40 et 50°C.....41

**Figure. III. 3.** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-MTT a différentes concentrations à T= 20, 30, 40 et 50°C..... 41

**Figure. III. 4.** Evolution du taux d'inhibition P (%) de 5-ATT à T= 20, 30, 40 et 50°C.....42

**Figure. III. 5.** Evolution du taux d'inhibition P (%) de 5-MTT à T= 20, 30, 40 et 50°C.....42

**Figure. III. 6.** Variation de la perte de masse moyenne  $\Delta m$  de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M à T=30°C.....43

**Figure III. 7.** Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M à T=30°C.....43

**Figure III. 8.** Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 5-ATTet 5-MTT dans HCl 1M à T= 30°C .....44

**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-ATT.....48

**Figure. III. 10.** Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de 5-MTT.....49

<b>Figure. III. 11.</b> Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 5-ATT et 5-MTT à T= 20°C .....	51
<b>Figure. III. 12.</b> Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 5-ATT et 5-MTT à T= 30°C .....	51
<b>Figure. III. 13.</b> Forme cationique de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M .....	53

# *LISTE DES SCHEMA*

## Chapitre II

<b>Schéma. II. 1.</b> Synthèse de 2,5-di(pyridine-3-yl) 1,3,4-thiadiazole.....	23
<b>Schéma. II. 2.</b> Synthèse de 2-phényl 5-(pyridine-3-yl) 1,3,4-thiadiazole.....	23
<b>Schéma. II. 3.</b> Synthèse de 2,5-diphényl 1,3,4-thiadiazole.....	23
<b>Schéma. II. 4.</b> Synthèse de 2-phényl 5-phénylamino 1,3,4-thiadiazole.....	24
<b>Schéma. II. 5.</b> Synthèse de 2-phényl 5-alkyl 1,3,4-thiadiazoles.....	24
<b>Schéma. II. 6.</b> Synthèse des dérivés du 1,3,4-thiadiazole par réaction de 2-phénacyl 1,3-benzothiadiazole avec les nitrilimines.....	25
<b>Schéma. II. 7.</b> Synthèse des dérivés du 1,3,4-thiadiazole par cyclisation des thiosemicarbazides.....	25
<b>Schéma. II. 8.</b> Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles dérivés du thiophène.....	26
<b>Schéma. II. 9.</b> Synthèse des dérivés 1,3,4-thiadiazole par cyclisation des thiosemicarbazones.....	26
<b>Schéma. II. 10.</b> Synthèse du 2-amino 5-(1-méthyl 5-nitroimidazole-2-yl) 1,3,4-thiadiazole par cyclisation de thiosemicarbazone.....	27
<b>Schéma. II. 11.</b> Synthèse des 2-amino 5-pyrazole 1,3,4-thiazoles.....	27
<b>Schéma. II. 12.</b> Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles substitués.....	28
<b>Schéma. II. 13.</b> Synthèse du 2-amino 5-[(6-méthyl-benzofuran-3-yl) méthyl] 1,3,4-thiadiazole.....	28
<b>Schéma. II. 14.</b> Synthèse du 1,1-(bis-(1,3,4-thiadiazolyl) cyclopropane.....	28
<b>Schéma. II. 15.</b> Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles à partir des chlorures d'acides.....	29
<b>Schéma. II. 16.</b> Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles sous irradiation micro-onde.....	29
<b>Schéma. II. 17.</b> Synthèse du 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol.....	30
<b>Schéma. II. 18.</b> Synthèse du 5-(3,4,5-triméthoxyphényl) 1,3,4-thiadiazol 2-thiol.....	30
<b>Schéma. II. 19.</b> Synthèse du 2,5-dimercapto 1,3,4-thiadiazole.....	30
<b>Schéma. II. 20.</b> Synthèse des inhibiteurs.....	32

# *LISTE DES TABLEAUX*

## **Chapitre III**

<b>Tableau III. 1 .</b> Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M à 20°C.....	40
<b>Tableau III. 2.</b> Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 5-ATT ( $2 \cdot 10^{-3}$ ) et 5-MTT ( $4 \cdot 10^{-4}$ ) à T= 30°C.....	44
<b>Tableau III. 3.</b> Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-ATT.....	46
<b>Tableau III. 4.</b> Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-MTT.....	47
<b>Tableau III. 5.</b> Les valeurs des paramètres d'activation pour l'acier doux dans le HCl 1M en l'absence et en présence de 5-ATT et 5-MTT.....	49
<b>Tableau III. 6.</b> Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 20, 30°C.....	52



## *LISTE DES ABREVIATIONS*

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
MEB	La microscopie électronique à balayage
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
IR	Infrarouge
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
Cat	Catalyseur
Ref	Reflux
PHPTO	N-phénylhydrazide N'-phénylthioisemicarbazide oxalique
PDHO	N-phényldihydrazide oxalique
MMI	2-Mercapto 1-méthyl imidazole
NPTU	N- naphtyl N'-phenylthiourée
DPTU	N, N'-diphenylthiourée
MTMP	2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) méthyl) phénol
PDTT	5-((E)-4-phényl buta-1,3-dienylideneamino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol
5-ATT	5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol
5-MTT	5-((3-methoxybenzylidene)amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol

*Nous dédions ce modeste travail à :*

*Nos parents en témoignage de tout notre amour,*

*Tous les membres de nos familles,*

*Nos collègues et amis,*

*Et à tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves.*

## *Remerciement*

Nous avons effectué ce travail 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. OUICI.

Nous lui faisons part de notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a accordé et les connaissances que nous avons acquises auprès de lui.

Nous remercions Messieurs N. GHALI et A. GUENDOZI qui nous ont accordé l'honneur d'évaluer notre modeste travail.

Nous remercions également tous les professeurs de la 3<sup>ème</sup> année LMD Chimie Organique et toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce mémoire.

---

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

---

### **INTRODUCTION**

La corrosion résulte d'une interaction chimique et/ou physique entre un matériau et son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : perte de production, remplacement des matériaux corrodés, accidents graves et pollution de l'environnement naturel 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'utilisation de plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures et résistantes à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques constitue un moyen original pour lutter la corrosion métallique. Ils présentent l'avantage d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile, moins toxique et peu onéreuse.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour l'acier, les hétérocycles de type triazole, thiadiazole et oxadiazole sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide. Ainsi les hétérocycles ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux. En particulier, les thiadiazoles présentent un caractère d'inhibition très important grâce à leurs fortes densités électroniques. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons « $\pi$ » de la double liaison et les orbitales «d» du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire.

De ce fait, nous nous sommes intéressés à la synthèse de deux composés de type 1.3.4-thiadiazole substitués et leurs tests tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M. L'action inhibitrice a été évaluée en utilisant la méthode de perte de masse.

L'ensemble de ce travail est subdivisé en trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à l'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 hétérocycliques de la famille des thiadiazole et qui vont être testés dans la suite de ce travail comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide.
- Les résultats obtenus ainsi que les discussions sont rapportés dans le troisième chapitre.

---

# **PREMIER CHAPITRE**

*Inhibition de la corrosion et  
méthodes d'évaluation du  
pouvoir inhibiteur en milieu  
acide*

---

## **I. 1. CORROSION**

La corrosion 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. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible. Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège le métal de la corrosion atmosphérique.

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 originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. 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.

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:

- Applications de revêtements,
- Emploi d'alliage passivable,
- Protection par inhibition.

## **I. 2. LUTTE CONTRE LA CORROSION**

Le coût 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 lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

### **I. 3. LES INHIBITEURS 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.

#### **I. 3. 1. Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (**NACE**) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajoutée à un environnement en faible concentration [3].

#### **I. 3. 2. Propriétés**

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 [4].

### **I. 3. 3. Les classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci distinguant les unes autres de diverses manières :

- La formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodique, anodique ou mixtes),
- Le mécanisme d'interface et principe d'action (absorption, précipitation ou passivation).

#### **I. 3. 3. 1. Les inhibiteurs organiques**

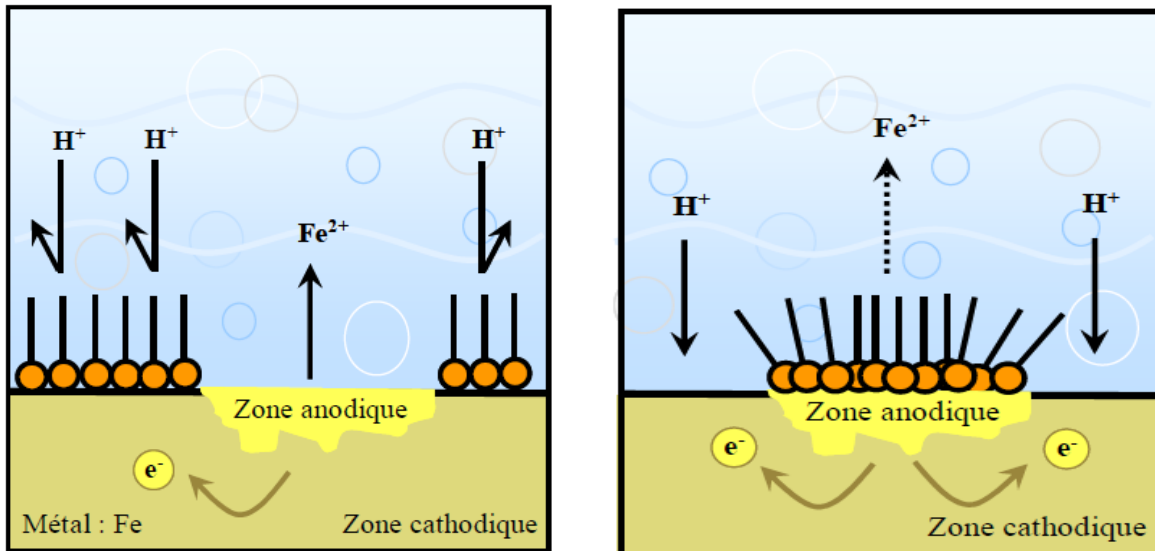
Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [5]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, oxygène, phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH<sub>2</sub>, -SH, -OH, -COOH,...).

#### **I. 3. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux**

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH<sup>-</sup>. L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limités, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

#### **I. 3. 3. 3. Mécanismes d'action électrochimique**

Selon leur influence sur les réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes [6]. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodique (siège de la l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction de proton H<sup>+</sup> en milieu acide) [7].



a) Blocage des sites CATHODIQUES

b) Blocage des sites ANODIQUES

Figure I. 1 : Formation des couches barrières cathodiques (a) et anodiques (b) interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

#### I. 3. 3. 4. Mécanisme d'action interfaciale

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

a) La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèce en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).

b) L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électro actives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

On peut concevoir le mécanisme d'action l'inhibiteur par:

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. L'adsorption du composé à la surface sera primordiale [8].
- L'ajout des composés qui augmentent le pH près de la surface métallique favorisent la passivation dans certains cas en diminuant ainsi la vitesse de corrosion,

➤ La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles [9-11]. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'électrolyte et ils bloquent partiellement la dissolution anodique [12].

#### **I. 4. FACTEURS DE CORROSION**

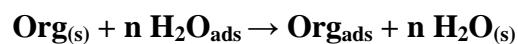
Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants.

- Facteurs du milieu corrosif : concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [13, 14].

#### **I. 5. INHIBITION DE LA CORROSION 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, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent  $E_0$  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  $\pi$ . 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  $-\text{NH}_2$  (amine),  $-\text{SH}$  (mercapto),  $-\text{OH}$  (hydroxyle),  $-\text{PO}_3^{-2}$  (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. 2*) [40].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer : (l'aire moléculaire de l'inhibiteur, le poids moléculaire, la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire  $\mu$ ...) [41-43].

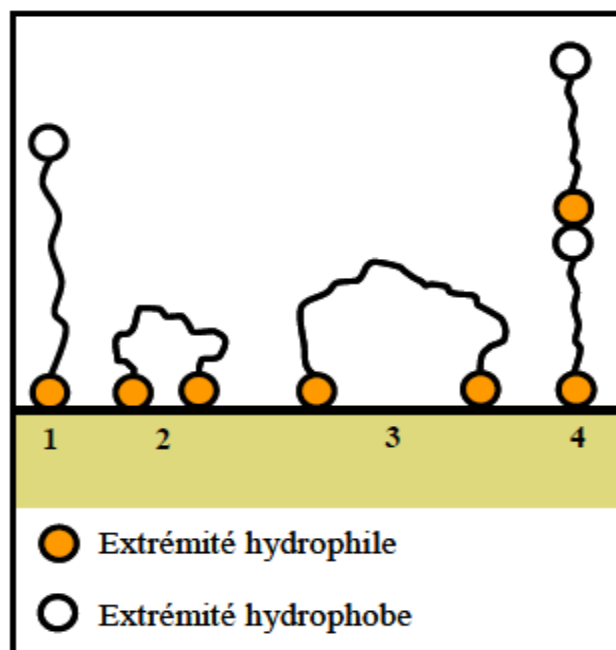
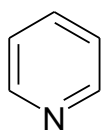


Figure I. 2. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

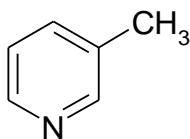
### I. 5. 3. Influence de la densité électronique

L'inhibition de la corrosion 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 dans le sens suivant:  $O < N < S < Se < P$

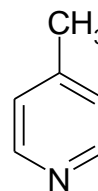
La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles,  $-CH_3$ , on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [44]:



Pyridine



3-Méthylpyridine



4-Méthylpyridine

En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituants attracteurs d'électrons, tels que -Cl, l'inhibition diminue [45]. Par ailleurs, d'autres facteurs, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

#### 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  $(1-\theta)$ ,

$$V_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (1)$$

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

$$V_{des} = k_{des}\theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = k_{des}\theta \quad (3)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = KC_{inh} \quad (4)$$

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (5)$$



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

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1 + KC_{inh}} \quad (6)$$

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (7)$$

Dans cette équation,  $K$  désigne le coefficient d'adsorption.

#### **I. 5. 4. 2. Isotherme de Temkin**

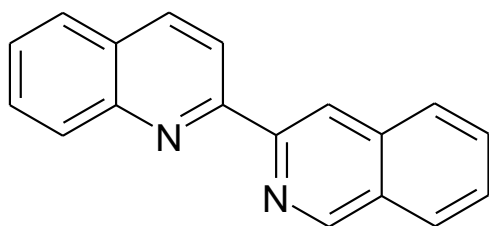
L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de **TEMKIN** est:

$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (8)$$

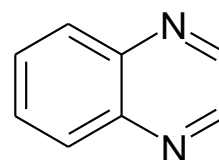
Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

#### **I. 5. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide**

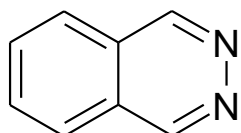
Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide [46-51]. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés hétérocycliques [52-58]. L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant des hétéroatomes (N, S, O.); sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudiée par de nombreux auteurs dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline **1**, la quinoxaline **2**, la phtalazine **3** et la 2-mercaptopyrimidine **4** [60]. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



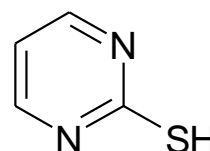
1



2

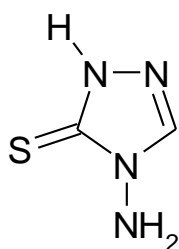


3

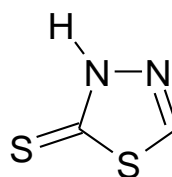


4

L'effet du 4-amino 3-thio 1,2,4-triazoline **5** et du 2-amino 5-thio 1,3,4-thiadiazole **6** sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  3 M a été étudié par Osman et *coll.* [61]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé **2** augmente notablement son efficacité inhibitrice.

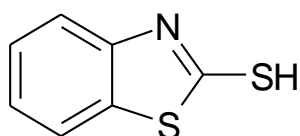


5

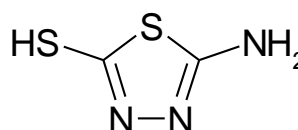


6

Chaudhary et *coll.* [62] ont étudié l'effet du 2-mercapto benzothiazole **7** et du 2-amino 5-mercapto 1,3,4-thiadiazole **8** sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10M, 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.

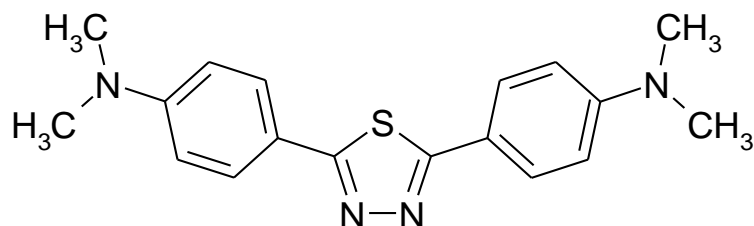


7

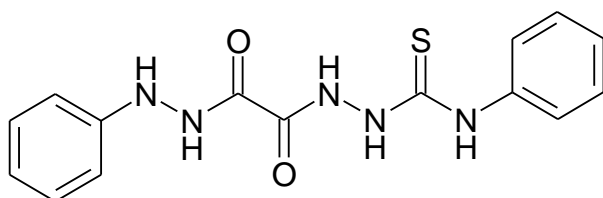


8

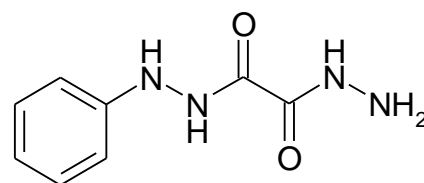
Bentiss et *coll.* [63] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis (4-diméthylaminophenyl) 1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation 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 l'étude de l'effet d'inhibition du N-phénylhydrazide-N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) vis à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M [64, 65]. Les mêmes chercheurs ont étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et le poly (4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier doux dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M [66, 67].

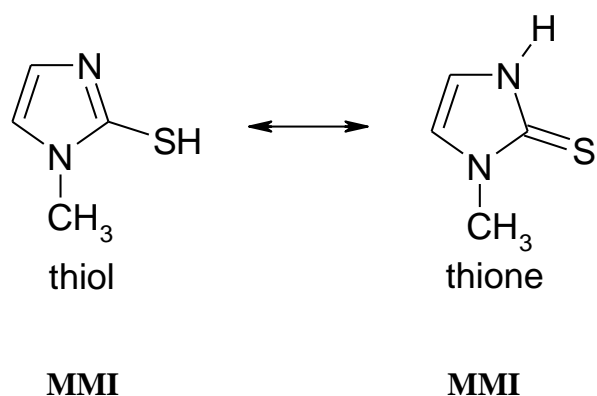


**PHPTO**

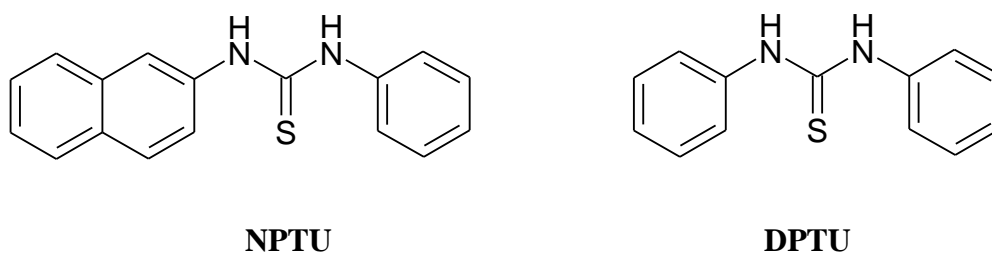


**PDHO**

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 ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HClO<sub>4</sub> 1M [68, 69] et du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M [70, 71]. On a aussi étudié l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudié en milieu HCl 5% [72]. 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-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.



Les même chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [73-75] : N- naphthyl N'-phenylthiourée (NPTU) et le N,N'-diphenylthiourée (DPTU) vis-à-vis la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et le HClO<sub>4</sub> 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.



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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et HClO<sub>4</sub> 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative des deux composés montre que le NPTU le meilleur inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ou dans HClO<sub>4</sub> 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. 6. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

### I. 6. 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  $\Delta m$  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:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (9)$$

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

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

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (10)$$

Où  $V_{corr}$  et  $V_{inh}$  sont les vitesses de corrosion dans la solution sans et avec inhibiteur.

### **I. 6. 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. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE**

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

### **I. 7. 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. 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 à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils 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 plus d'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/solution donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, "Green inhibitors – development and applications for aqueous systems", *Corrosion 2004*, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [2] S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO2 corrosion inhibitors », *British corrosion journal*, **32** (1997) 269.
- [3] Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, **4** (1965) 79.
- [4] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [5] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Peberé, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [6] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [7] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, p. 28-41.
- [8] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, **12** (1997).
- [9] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [10] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [11] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.
- [12] S. Bradford, *Corrosion and Protection.*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [13] H. Uhlig, « *corrosion et protection* », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [14] 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.
- [15] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.
- [16] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).
- [17] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, **147** (1962).
- [18] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors.*, McGrawHill, New York (1981).
- [19] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4** (1964) 387.

- [20] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [21] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1135.
- [22] J. Uhrea, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3245.
- [23] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2237.
- [24] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [25] G. Schmitt, *Corros. J.*, **19** (1984) 165.
- [26] G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982) 579.
- [27] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, **31** (1993) 519.
- [28] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **246** (1988) 433.
- [29] R. J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 545.
- [30] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1972) 383.
- [31] N. Elkadar, K. Nobe, *Corrosion.*, **32** (1976) 128.
- [32] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [33] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [34] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **40** (1990) 327.
- [35] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [36] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [37] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.
- [38] R. Walker, *Corrosion.*, **31** (1975) 97.
- [39] C. Oneal, R. N. Borger, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 9.
- [40] D. C. Zocher, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 33.
- [41] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 138.
- [42] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*, **20** (1968) 407.
- [43] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm.*, **3** (1968) 407.
- [44] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., **279** (1979).
- [45] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms.*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, **119** (1987).
- [46] F. H. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [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. Likhonya, 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. Trabaneli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [61] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [62] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [63] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [64] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005) 256.
- [65] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [66] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [67] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [68] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004) 227.
- [69] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **52** (2005) 280.
- [70] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [71] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006) 1371.
- [72] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (2012) 2304 – 2319.
- [73] O. Benali, L. Larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.

[74] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.

[75] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.

---

## *DEUXIEME CHAPITRE*

*Etude bibliographique sur la  
synthèse et la caractérisation des  
thiadiazoles*

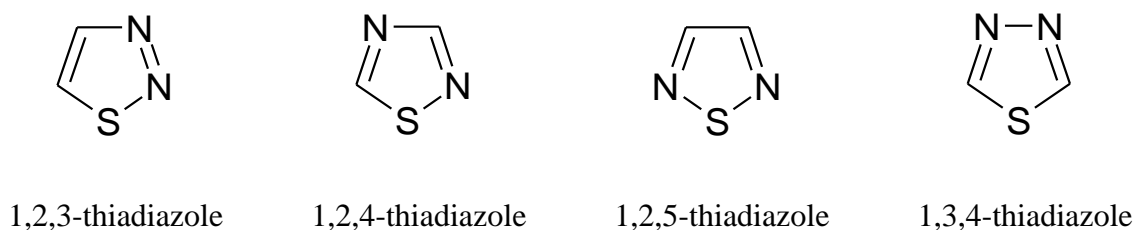
---

## II. 1. Introduction

Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone constituant le cycle est remplacé par un hétéroatome (O, N, S..). Cependant, les hétérocycles azotés constituent un intérêt particulier, de par leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés biologiques remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles azotés tels les thiadiazoles sont connus pour leurs vertus diverses, permettant ainsi le développement de l'industrie chimique. Ils sont souvent utilisés comme additifs aux polymères [1], ainsi comme inhibiteurs de corrosion [2] de plusieurs matériaux métalliques dans différents milieu agressif. On outre, l'incorporation des substituants potentiellement actives dans ces dérivés permet d'améliorer leurs propriétés contribuant ainsi à élargir leurs champs d'applications.

## II. 2. Hétérocycles thiadiazoles : Synthèse et application

La plupart des thiadiazoles connus sont d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. Le premier 1,3,4-thiadiazole a été élaboré par FICHER en (1882) et sa structure a été établie en (1890) par FREUND et KUH [3]. Il existe quatre types thiadiazoles de formules différentes avec deux atomes d'azote et un atome de soufre dans leurs structures, comme décrit ci-dessous :



*Figure II. 1. Structures des thiadiazoles*

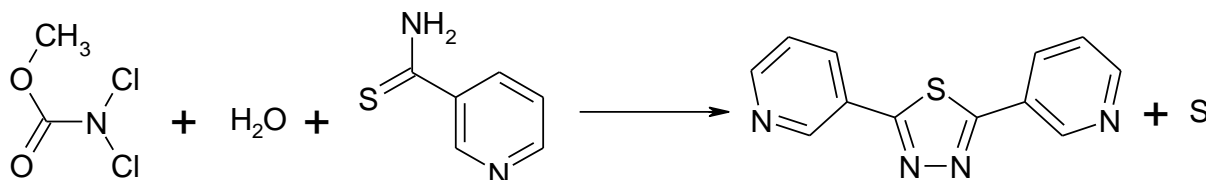
La nomenclature officielle régissant ces systèmes hétérocycliques affecte le numéro 1 à l'atome du soufre, le reste des indices grandissant dans le sens accordant aux azotes les indices les plus faibles.

### II. 2. 1. Méthodes de synthèses des 1,3,4-thiadiazoles

Parmi les méthodes de synthèses des 1,3,4-thiadiazoles décrites dans la littérature, nous pouvons citer quelques méthodes qui sont couramment utilisées :

### II. 2. 1. 1. Méthode de Chabrier

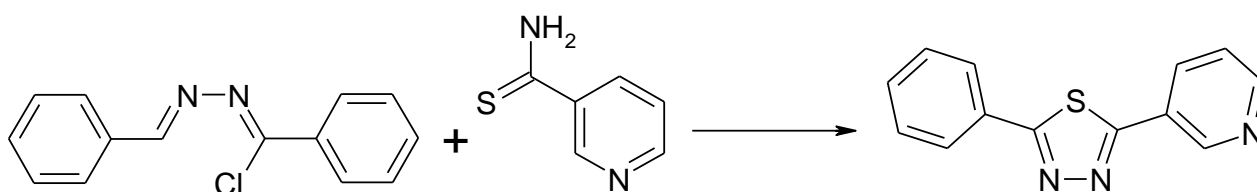
la réaction de Chabrier se fait en milieu aqueux en présence du thionicotinamide ou la thiobenzamide avec le dichlorocarbamate qui joue le rôle d'un oxydant. Au cours de cette synthèse la formation du produit s'accompagne d'une précipitation du soufre qu'est éliminé par filtration [4].



*Schéma. II. 1. Synthèse de 2,5-di(pyridine-3-yl) 1,3,4-thiadiazole*

### II. 2. 1. 2. A partir du thionicotinamide et chlorure de N-benzylidène benzohydrazonoyl

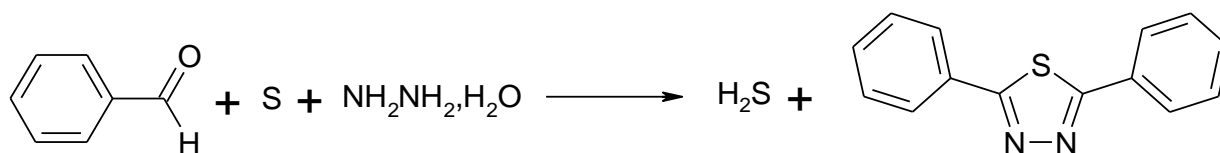
les dérivés 2,5-diaryl 1,3,4-thiadiazoles ont synthétisés par addition de thionicotinamide avec le chlorure de N-benzylidène benzohydrazonoyl [5].



*Schéma. II. 2. Synthèse de 2-phényl 5-(pyridine-3-yl) 1,3,4-thiadiazole*

### II. 2. 1. 3. Par réaction d'un aldéhyde aromatique avec l'hydrazine

Cette réaction est applicable pour de nombreux substituant aromatique. Elle se basée sur la condensation du benzaldéhyde substitué avec l'hydrazine hydraté en présence du soufre [6].



*Schéma. II. 3. Synthèse de 2,5-diphényl 1,3,4-thiadiazole*

### II. 2. 1. 4. Par réaction des tétrazoles avec les dérivés isothiocyanates

Le 2-phényl 5-phénylamino 1,3,4-thiadiazole est synthétisé par condensation du 5-phényl 1,2,3,4-tétrazole avec l'isothiocyanate de phényle [7].

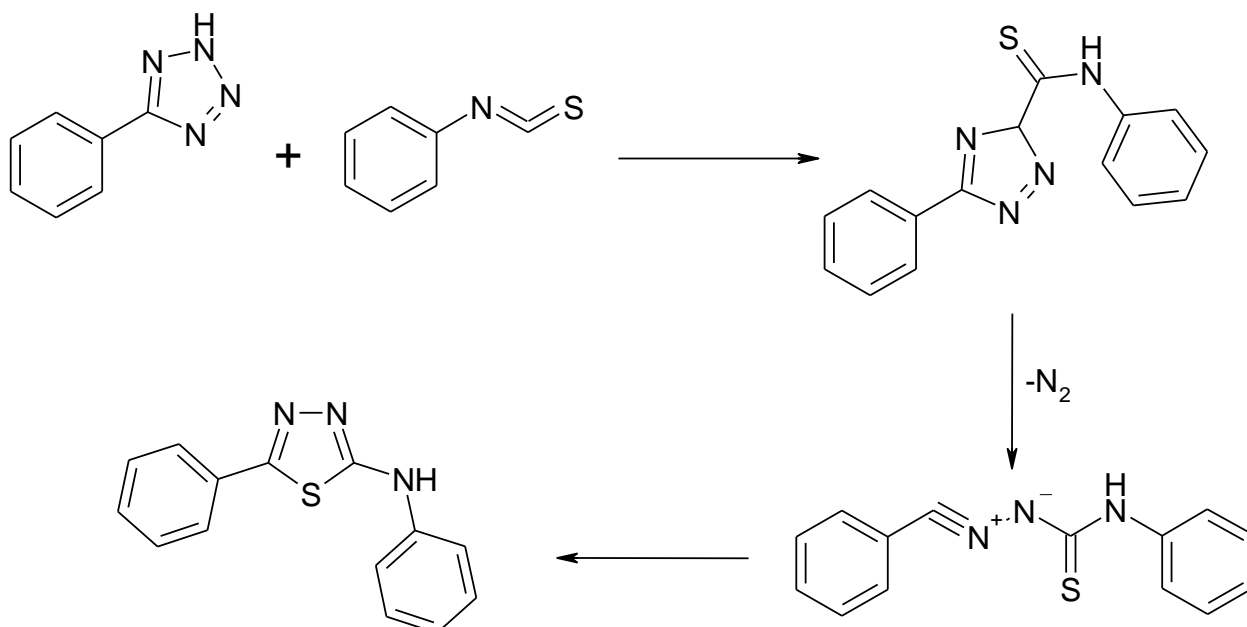


Schéma. II. 4. Synthèse de 2-phényl 5-phénylamino 1,3,4-thiadiazole

On outre, les 2-phényl 5-alkyl 1,3,4-thiadiazoles peuvent être synthétisés par réaction du 2-phényl 5-alkyl 1,2,3,4-tétrazole avec le chlorure de l'acide thiobenzoïque à reflux en présence de la pyridine.

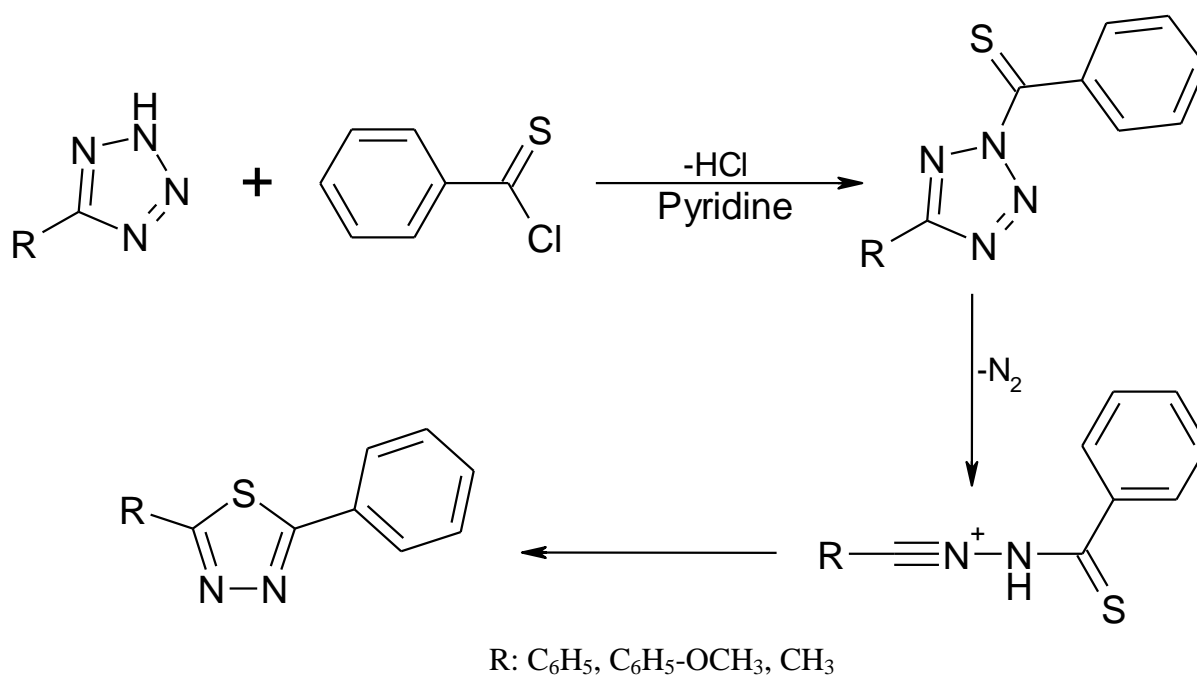
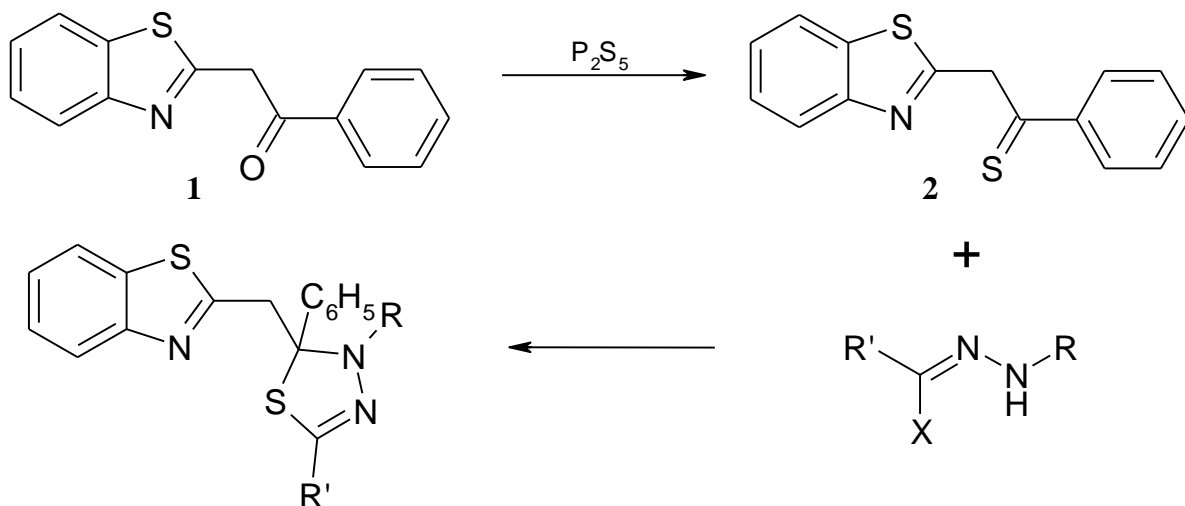


Schéma. II. 5. Synthèse de 2-phényl 5-alkyl 1,3,4-thiadiazoles

### II. 2. 1. 5. Par réaction de 2-phénylacyl 1,3-benzothiazole avec les nitrilimines

Les 1,3,4-thiadiazoles **5** et **6** sont préparés par addition dipolaire des dérivés nitrilimines **3** et **4** avec le 2-phényl thioacyl 1,3-benzothiazole **2** obtenu par action du pentasulfure de phosphore sur le 2-phénylacyl 1,3-benzothiazole **1** à reflux dans la pyridine [8].



5 :  $R' = R = C_6H_5$

3 :  $R' = R = C_6H_5$ ,  $X = Cl$

6 :  $R' = CO_2Et$ ,  $R = pCH_3C_6H_4$

4 :  $R' = CO_2Et$ ,  $R = pCH_3C_6H_4$ ,  $X = Br$

Schéma. II. 6. Synthèse des dérivés du 1,3,4-thiadiazole par réaction de 2-phénylacyl 1,3-benzothiadiazole avec les nitrilimines

### II. 2. 1. 6. Par cyclisation des thiosemicarbazides

le composé **7** est préparé selon la condensation de l'hydrazide de l'acide 3-hydroxy 2-naphthoïque avec l'isothiocyanate d'alkyle ou d'aryle pour conduire aux dérivés thiosemicarbazides qui subissent une cyclisation intramoléculaire dans l'acide sulfurique a fin de donner le 1,3,4-thiadiazole **7** [9].

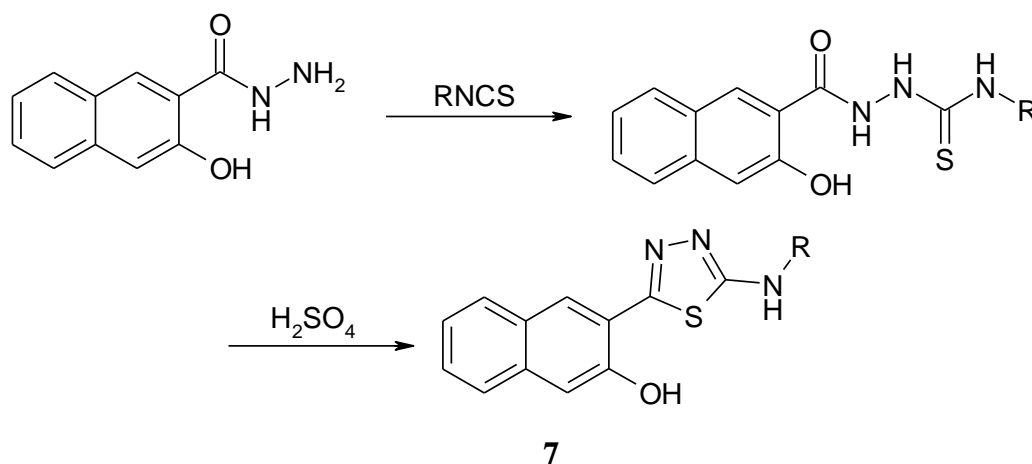
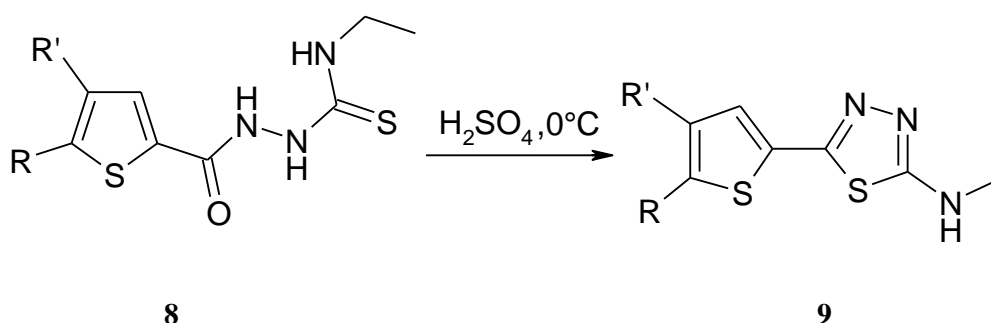


Schéma. II. 7. Synthèse des dérivés du 1,3,4-thiadiazole par cyclisation des thiosemicarbazides

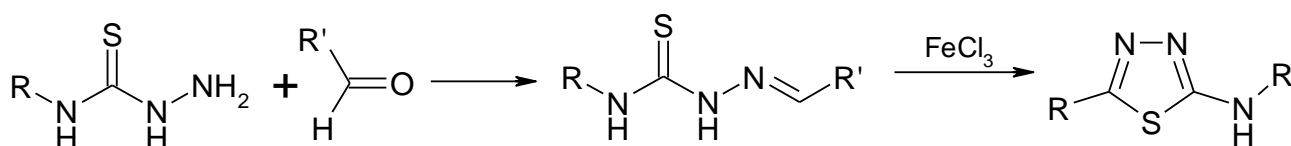
Ce type de réaction reste encore d'actualité (2013) puisque A. Mavrova et *coll.* ont synthétisés une nouvelle série de 2-amino 1,3,4-thiadiazole **9** à partir des thiosemicarbazides dérivés du thiophène **8** [10].



**Schéma. II. 8. Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles dérivés du thiophène**

### II. 2. 1. 7. Par cyclisation des thiosemicarbazone

Une autre méthode a été élaboré pour la préparation des 1,3,4-thiadiazoles substitués consiste à faire réagir un dérivé thiosemicarbazide avec un aldéhyde pour donner un thiosemicarbazone. La cyclisation de ce dernier dans l'éthanol en présence de chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) donne le 1,3,4-thiadiazole désiré [11].



**Schéma. II. 9. Synthèse des dérivés 1,3,4-thiadiazole par cyclisation des thiosemicarbazones**

De nombreux travaux ont été réalisés en utilisant la même méthode, nous pouvons ici citer que les travaux publiés récemment. En (2009), F.Poorjab et *coll* ont publiés la synthèse du composé 2-amino 5-(1-méthyl 5-nitroimidazole-2-yl) 1,3,4-thiadiazole **11** par traitement de 1-méthyl 5-nitroimidazole 2-carbaldéhyde **10** avec le thiosemicarbazide en présence du HCl comme catalyseur conduisant au thiosemicarbazone correspondant. La cyclisation de cette intermédiaire en présence du sulfate ferrique d'ammonium donne le composé **11** [12].



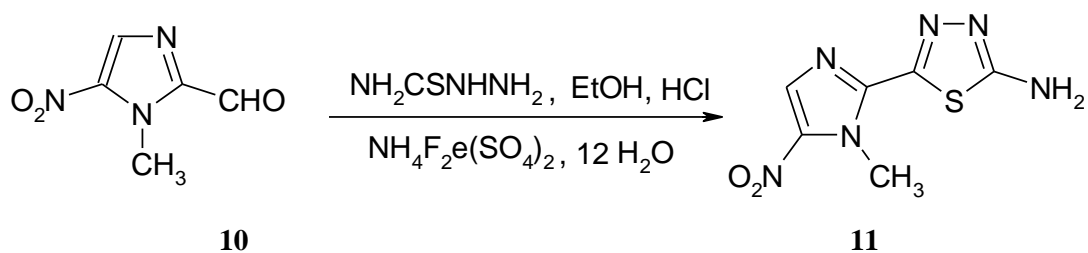


Schéma. II. 10. Synthèse du 2-amino 5-(1-méthyl 5-nitroimidazole-2-yl) 1,3,4-thiadiazole par cyclisation de thiosemicarbazone

Par ailleurs, la réaction de Bekhit et coll. (2008) a été employée pour l'obtention d'une nouvelle série du 2-amino 5-pyrazole 1,3,4-thiadiazole **13** par cyclisation du thiosemicarbazone correspondant **12** en utilisant le chlorure du fer [13].

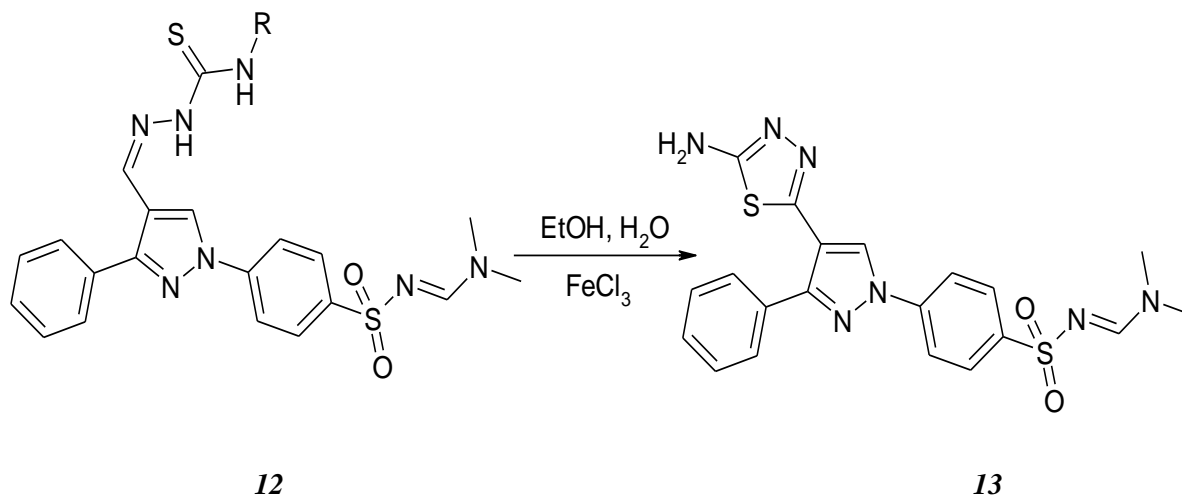


Schéma. II. 11. Synthèse des 2-amino 5-pyrazole 1,3,4-thiazoles

### II. 2. 1. 8. Synthèse des 1,3,4-thiadiazole par condensation des acides carboxyliques avec le thiosemicarbazide

Un grand nombre de composés de type 2-amino 1,3,4-thiadiazoles **16** ont été synthétisés en une seule étape en chauffant à reflux les chlorures d'acides appropriés ou les acides carboxyliques **14** avec le thiosemicarbazide **15** en présence de l'oxychlorure de phosphore ( $\text{POCl}_3$ ) ou le pentachlorure de phosphore ( $\text{PCl}_5$ ) [14, 15].

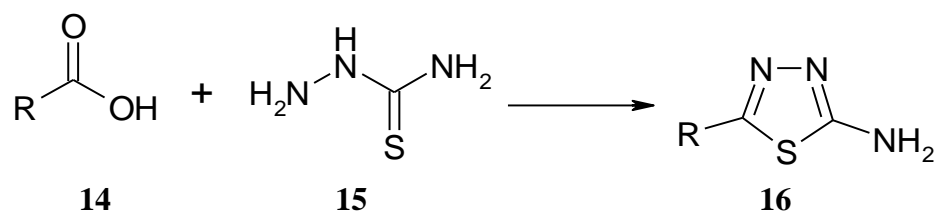


Schéma. II. 12. Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles substitués

Des travaux concernant l'utilisation de ce type de synthèse ont été décrits dans la littérature, on peut citer à titre d'exemple le 2-amino 1,3,4-thiadiazole substitué **18** à partir de la réaction du thiosemicarbazide avec l'acide carboxylique **17** en présence de l'oxychlorure de phosphore [16].

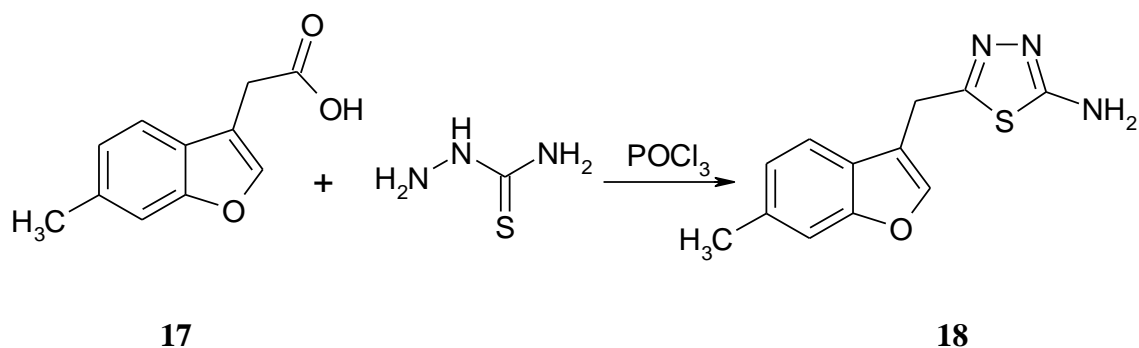


Schéma. II. 13. Synthèse du 2-amino 5-[(6-méthyl-benzofuran-3-yl) méthyl] 1,3,4-thiadiazole

La même méthode a été adoptée par A. Hussain, K. Sharba et coll. en (2005) pour la synthèse du 1,1-(bis-(1,3,4-thiadiazolyl) cyclopropane **19** [17].

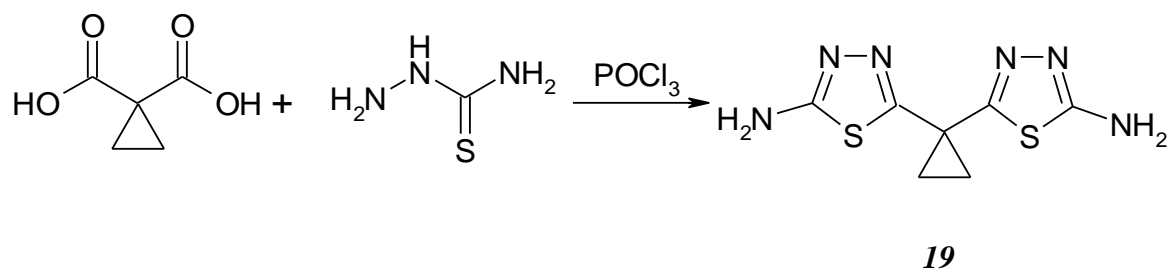
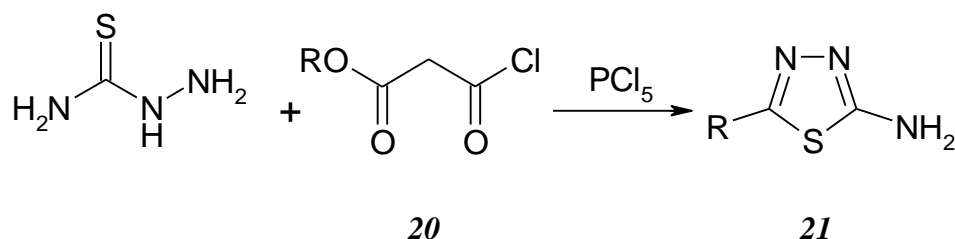


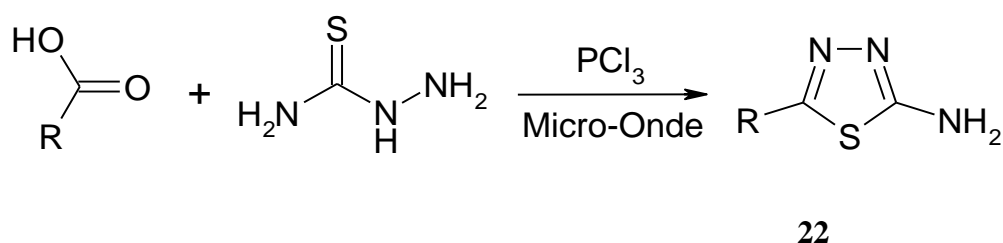
Schéma. II. 14. Synthèse du 1,1-(bis-(1,3,4-thiadiazolyl) cyclopropane

En outre, plusieurs dérivés 2-amino 1,3,4-thiadiazoles **21** ont été synthétisés par la réaction du thiosemicarbazide avec le chlorure d'acide **20** en présence du pentachlorure de phosphore, comme indiquer le schéma suivant [18].



**Schéma. II. 15. Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles à partir des chlorures d'acides**

La synthèse des dérivés 2-amino 1,3,4-thiadiazoles **22** par chauffage classique, nécessite un temps réactionnel allant de 4 à 12 heures pour l'obtention de rendements appréciables. Alors que la même synthèse sous irradiations micro-ondes permet de réduire le temps réactionnel et augmenter notablement le rendement. Ceci est réalisé par X, H, liu et coll [19]



R : H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N-Pr, iso-Pr, n-Bu, Pyridine, Furane, cyclopropane

**Schéma. II. 16. Synthèse des 2-amino 1,3,4-thiadiazoles sous irradiation micro-onde**

### II. 2. 1. 9. Synthèses des 1,3,4-thiadiazoles par réaction des thiosemicarbazides avec le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)

La substitution des thiadiazoles par les fonctions thiols et amines conduit à des composés potentiellement réactive en raison de la nature nucléophile des deux fonctions.

Des travaux concernant l'utilisation des thiosemicarbazides et le disulfure de carbone ont été publiés depuis longtemps. Ce type de réaction reste encore d'actualité puisque plusieurs travaux récents ont été signalés dans la littérature utilisant cette méthode. En effet, T.Wang et coll. (2008) ont décrit la synthèse du 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thione/thiol **23** à partir de la réaction de condensation du thiosemicarbazide et le disulfure de carbone en présence d'un catalyseur basique (KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>...) selon différent mode opératoire [20, 21].

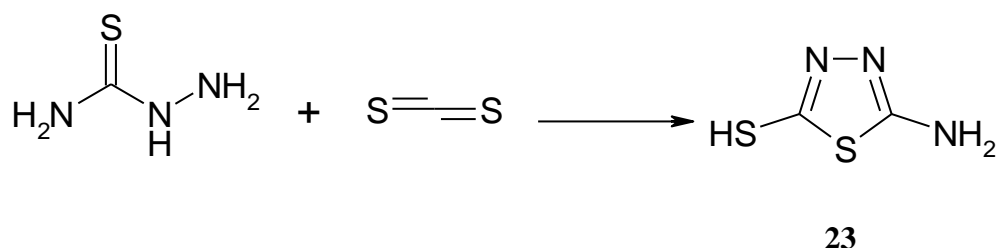


Schéma. II. 17. Synthèse du 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol

D'autres chercheurs ont décrit en (2008) la synthèse d'une série de dérivés 1,3,4-thiadiazoles **24** portant un seul groupement thiol par condensation des hydrazides substitués sur le disulfure de carbone en présence d'hydroxyde de potassium pour donner un sel intermédiaire. La cyclisation intramoléculaire de ce dernier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à température ambiante conduit à la formation d'un dérivé 1,3,4-thiadiazole [22, 23].

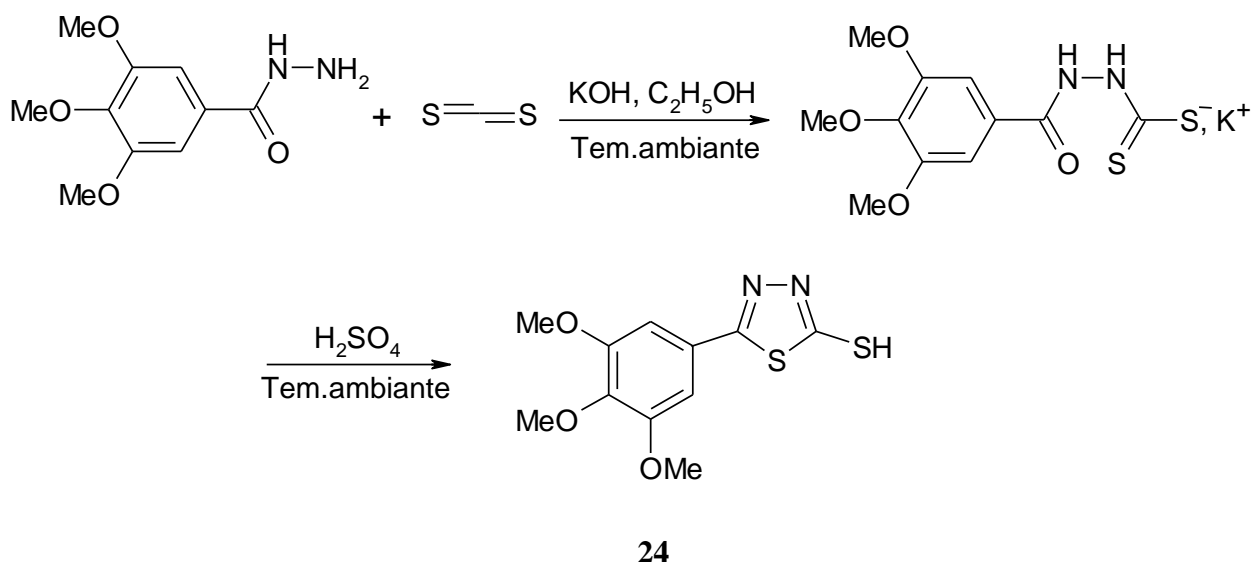


Schéma. II. 18. Synthèse du 5-(3,4,5-triméthoxyphényl) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol

F. C. Liu et coll. ont par ailleurs élaboré un dérivé 1,3,4-thiadiazole substitué par deux groupements thiol en utilisant l'hydrazine hydratée à la place des hydrazides [24, 25].

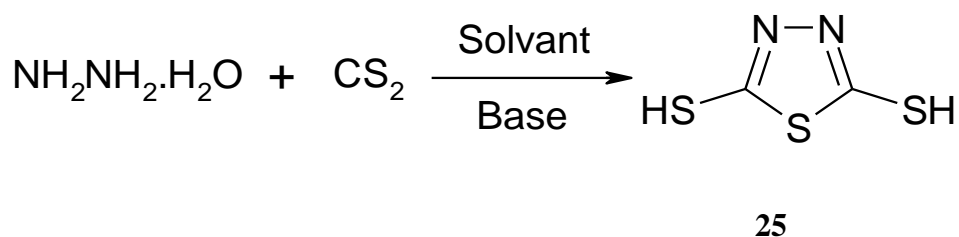
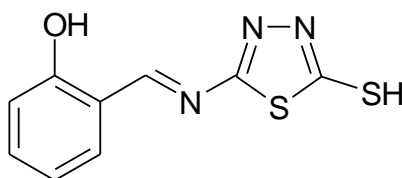


Schéma. II. 19. Synthèse du 2,5-dimercapto 1,3,4-thiadiazole

## II. 2. 2. Applications des thiadiazole à l'inhibition de la corrosion

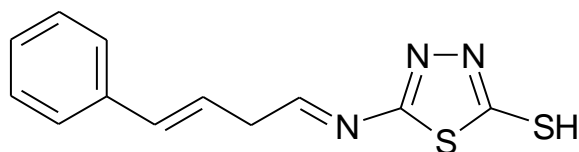
De par leurs propriétés biologiques remarquables, les thiadiazoles ont donné lieu à autres application notamment dans le domaine industriel, ou ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion des métaux et en particulier de l'acier.

R. Solmaz et *coll* ont étudiés l'effet de 2-((5-mercapto 1,3,4-thiadiazol 2-ylimino) méthyl) phénol (**MTMP**) sur la corrosion de l'acier doux dans les solutions HCl 0.5M en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique [26]. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et donne un taux d'inhibition au voisinage de 92% à  $3.10^{-3}$ M.



**Figure. II. 2. Structure de 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) méthyl) phénol (MTMP)**

L'influence de 5-((E)-4-phényl buta-1,3-dienylideneamino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (**PDTT**) sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 0,5M a été étudié par R. Solmaz [27]. Le composé montre un pouvoir inhibiteur allant de 79 % à 98% pour une concentration de  $10^{-5}$  M à  $10^{-3}$  M. l'efficacité inhibitrice a été évalué par la méthode de perte de poids, les courbes de polarisations et les impédances électrochimique.



**Figure. II. 3. Structure de 5-((E)-4-phényl buta-1,3-dienylideneamino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (PDTT)**

## II. 3. Partie Expérimentale

### II. 3. 1. Synthèse des inhibiteurs

Les hétérocycles 1,3,4-thiadiazoles utilisés dans la suite de ce travail comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux ont été synthétisés au laboratoire PFE, comme le montre le (Schéma II. 20) par addition nucléophile de l'hydrazine hydratée sur le disulfure de carbone en présence d'une base ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Le 2-amino 5-mercapto 1,3,4-thiadiazole obtenu par cette méthode est ensuite engagé dans une seconde réaction avec le 3-méthoxy benzaldéhyde dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique de HCl concentrée pour donner 5-((3-méthoxybenzylidène) amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol [28].

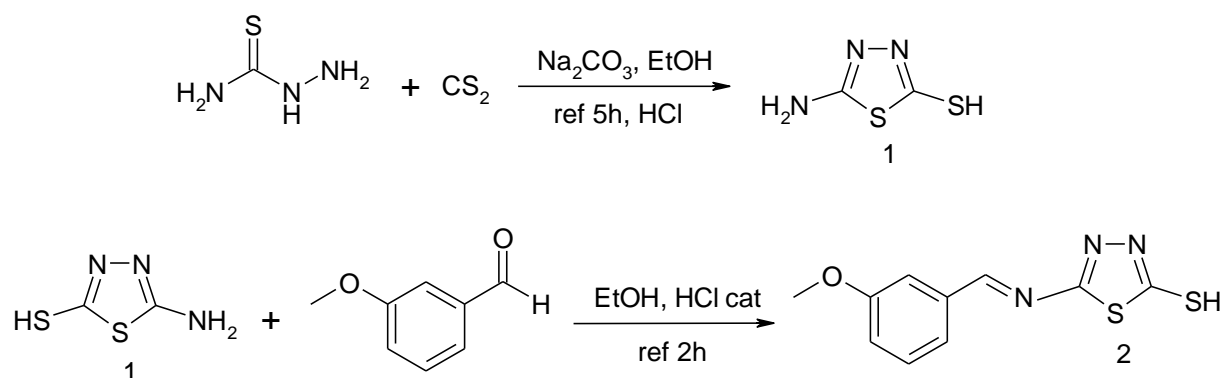
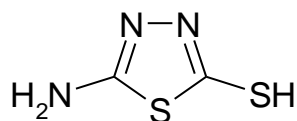


Schéma II. 20. Synthèse des inhibiteurs

#### II. 3. 1. 1. Synthèse de 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol

Dans d'un ballon (250 ml), un mélange de (0,02 mol, 1,78 g) thiosemicarbazide, (0,02 mol, 1,82 g) disulfure de carbone et (0,02 mol, 2,55 g) de carbonate de sodium est dissout dans un (30 ml) éthanol absolu. Le mélange est porté à reflux et sous agitation pendant 5 h. après refroidissement à la température ambiante, le contenu du ballon est neutralisé par une solution de HCl à PH=3-4 pour donner le 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol sous forme de poudre blanche de bonne pureté. Le produit est recristallisé dans l'éthanol



5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol



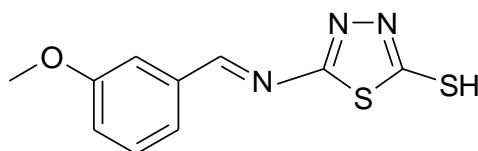
Mw = 133 g/mol

Rdt = 50,83 %

Tf = 264 °C

### II. 3. 1. 2. Synthèse de 5-((3-methoxybenzylidene) amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol

Dans d'un ballon (250 ml), on introduit (0,003 mol, 0,4 g) 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol, (0,003 mol, 0,41 g) 3-méthoxy benzaldéhyde et (3 ml) de HCl concentré comme catalyseur dans (30 ml) éthanol absolu. La réaction est portée à reflux durant 2 h. Après refroidissement un solide se précipite sous forme de poudre jaune. L'imine ainsi obtenu est recristallisé dans l'éthanol.



5-((3-methoxybenzylidene) amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol



**Mw = 251 g/mol**

**Rdt = 78,58 %**

**Tf = 168-270 °C**

### II. 3. 2. Résultats Spectrales

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.  $^1H$  sont enregistrés dans le DMSO sur un appareil spectromètre de résonance magnétique nucléaire de type « AVANCE 300MHz de BRUKER » ; les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm.

**5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol : Mw = 133g/mol; Rt = 50,83 % ; Tf = 264°C.**

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3266,81-3400 (NH<sub>2</sub>); 2765,70 (S-H); 1530,1-1600 (C=N); 1327,43 (C=S).

RMN  $^1H$  (DMSO, 300 MHz,  $\delta$  (ppm)): 13,18 (s, 1H, SH) ; 7,10 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

RMN  $^{13}C$  (DMSO, 300 MHz,  $\delta$  (ppm)): 181,33 (C<sub>1</sub>) ; 161,93 (C<sub>2</sub>).

**5-((3-methoxybenzylidene) amino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol : Mw = 251g/mol ;**

**Rt = 78,58%; Tf = 168-270°C.**

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3249,47 (NH); 3000-3100 (CH<sub>3</sub>); 2944,77 (CH, Ar); 2800 (S-H); 1569,99 (C=N); 1307,5-1375 (C-O, OCH<sub>3</sub>); 1261,22 (C=S).

RMN  $^1H$  (DMSO, 300 MHz,  $\delta$  (ppm)) : 13,19 (s, 1H, SH) ; 9,98 (s, 1H, CH=N) ; 6,98-7,48 (m, 4H, Ar) ; 3,83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) .

Les analyses spectrales (IR, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ ) des produits obtenus sont en bon accord avec les structures proposées. Les points de fusion des thiadiazoles obtenus sont en très bon accord avec ceux reportés dans la littérature [28]. Le spectre IR du 5-amino 1,3,4-thiadiazoles 2-thiol présente deux bandes à  $3266,81\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  attribuées au groupement  $\text{NH}_2$  et une bande vers  $1530,1\text{ à }1600\text{ cm}^{-1}$  correspondants au  $\text{C}=\text{N}$  indiquant la formation probable du noyau thiadiazolique. D'autre part, la présence des bandes d'absorptions caractéristiques des groupements thiol et thione au voisinage de  $2765,70$  et  $1327,43\text{ cm}^{-1}$  indique l'existence, dans le composé final d'un équilibre tautomérique thiol-thione.

Les données tirés à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  mets en évidence deux pics sous forme d'un singulet, le premier situé à  $7,10\text{ ppm}$  correspond aux protons de la fonction amine  $\text{NH}_2$  et la seconde à  $13,18\text{ ppm}$  pour le proton du groupement thiol SH.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé 5-((3-methoxybenzylidene) amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol montre un pic à  $13,19\text{ ppm}$  sous forme d'un singulet caractérisant le groupement thiol SH, un autre singulet à  $9,98\text{ ppm}$  du proton imine ( $\text{CH}=\text{N}$ ), un massif vers  $6,98\text{-}7,48\text{ ppm}$  correspond aux quatre protons du noyau benzénique et les protons du groupement méthoxy ( $\text{OCH}_3$ ) apparaissent à  $3,83\text{ ppm}$ .

Le spectre IR du même composé fait apparaitre une bande à  $3249,47\text{ cm}^{-1}$  correspond au NH de motif thiadiazole, une bande vers  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  caractéristique la présence du groupement méthylique, une bande vers  $1307,5\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$  correspond au substituant méthoxy  $\text{O-CH}_3$  et une autre à  $2944,77\text{ cm}^{-1}$  confirme également la présence du cycle aromatique. Par ailleurs, la formation de l'entité imine est toutefois confirmer par la bande située à  $1569,99\text{ cm}^{-1}$ .

Il est intéressant de signaler la présence des bandes à  $2800 ; 1261,22\text{ cm}^{-1}$  associe à l'équilibre tautomérique thiol-thione.

#### **II. 4. Conclusion**

La méthode de synthèse des hétérocycles 1,3,4-thiadiazoles décrite dans ce chapitre est suffisamment générale pour pouvoir être appliquée à la préparation des inhibiteurs de corrosion qui seront testés dans la suite de ce travail. La facilité du mode opératoire, le faible coût des matières premières ainsi que les rendements élevés obtenus font que d'importantes quantités de produits peuvent être préparées. La diversité des substituant autour du cycle 1,3,4-thiadiazole permet en outre d'envisager l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice de la corrosion.



**REFERENCES 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] S. J. Lafta, Ph.D, Thesis, *Al-Mustansitryah University.*, (1991)
- [4] P. Chabrier, S. H. Renard et K. Smarzewska, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 237 (1949)
- [5] F. Moss et D. R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 982 (1987).
- [6] G. Mazzone, G. Puglisi et F. Bonina, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1399 (1983).
- [7] R. Huisgen, H. J. Sturn et M. Seidel, *Chem. Ber.*, **94**, 1555 (1962).
- [8] A. Zerzouf, A. Keita, M. Salem, E. Essassi, M. Louise Roumestant et P. Viallefont, C. R. Acad. Sci. Paris, t., **2**, Série II c, 435 (1999).
- [9] H. N. Dogan, A. Duran et E. Yemni, *Drug Metabolism and Drug Interactions.*, **15**, 187 (1999)
- [10] T. Singh, C. V. Chandrasekharan, *Tribology. International.*, **26** (1993) 245-250.
- [11] G. Werber, F. Buccheri. M. Gentile et L. Librici, *J. Heterocyclic Chem.*, 14, 853 (1977).
- [12] F. Poorrajab, S. K. Ardestani, S. Emani, M. B. Fardmoghadam, A. Shafiee et A. foroumadi *Eur. J. Med. Chem.*, **44** (2009) 1758-1762.
- [13] A. A. Bekhit, H. M. A. Ashour, Y. S. Abdel Ghany et A. Baraka, *Eur. J. Med. Chem.*, **43** (2008) 456-463.
- [14] K. Zheng, J. He et J. Zhang, *Chinese Chem. Lett.*, **19** (2008) 1281.
- [15] A. A. Aly et R. EL-Sayed, Institute of Chemistry, *Slovak Academy of Sciences.*, **60** (1) (2006) 56.
- [16] G. Wan-cheng, L. Xing-hai, L. Yong-hong, W. Su-hua et L. Zheng-ming, *Chem. Res.*, **24**(1) (2008) 32.
- [17] A. H. K. Sharba, R. H. Al-Bayati, N. Rezki et M. R. Aouad, *Molecules.*, **10** (2005) 1153.
- [18] M. Ohta et H. Koyama, *Chem. Abstr.*, **47** (1953) 23.
- [19] X.-H. Liu, Y.-X. Shi, Y. Ma, C.-Y. Zhang, W.-L. Dong, L. Pan, B.-L. Wang, B.-J. Li, et Z.-M. Li, *Eur. J. Med. Chem.*, **44** (2009) 2782
- [20] V. Petrow, O. Stephenson, A. J. Thomas et A. M. Wild, *Chem. Soc.*, **2** (1952) 1509.
- [21] Mohammad Yusuf, A. Riaz Khan et Bahar Ahmed, *Bioorg. Med. Chem.*, **16** (2008) 8029.
- [22] R. A. Anderson, C. Joyce, M. Davis, J. W. Reagan, M. Clark, G. S. Shelness et L. L. Rudell, *PHARMACIA ET UPJOHN COMPANY.*, **273** (1998) 26747.
- [23] F. Liu, X. Luo, B. Song, P. S. Bhadury, S. Yang, L. Jin, W. Xue et D. Hu, *Bioorg.*

*Med. Chem.*, **16** (2008) 3632

[24] Y. Guan-Ping, W. Bi, G. Si, Y. Yang, H. Aisa et L. Xu, *Struct Chem*, Springer Science Business Media., LLC (2009).

[25] F.C. Liu, Y.F. Zeng, J.R. Li, X.H. Bu, H.J. Zhang et J. Ribas, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 7298.

[26] R. Solmaz, E. Altunbas, G. Kardas, *Materials Chemistry and Physics.*, **125** (2011) 796–801.

[27] R. Solmaz, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3321-3330.

[28] Guha, J. *Am. Chem. Soc.*, **44** (1922) 1510.

---

## *TROISIEME CHAPITRE*

*Etude de l'effet inhibiteur de  
5-ATT et 5-MTT vis-à-vis la  
corrosion d'un acier doux dans  
HCl 1M*

---

### **III. 1. Introduction**

L'acier doux est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries. Un de ses défauts, c'est qu'il subit la corrosion dans différents environnements d'exploitation, mais dans une plus large mesure dans les solutions acides. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leurs sélections dépendent du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [1-7].

Dans le but d'exploiter l'action inhibitrice de nouveaux composés hétérocycles azoté et soufrés, nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'effet d'inhibition de 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (5-ATT) et 5-((3-methoxybenzylidene)amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (5-MTT) vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M avec différentes concentrations en inhibiteurs et sous divers conditions expérimentales en utilisant la méthode gravimétrique.

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

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

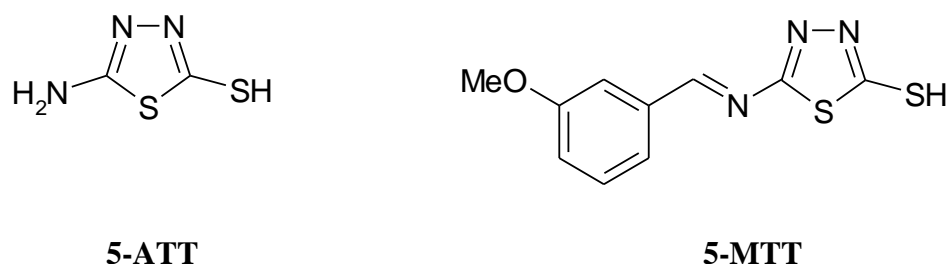
Nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur le pouvoir inhibiteur des hétérocycles vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. L'influence du temps d'immersion sur le pouvoir protecteur a été également étudiée. Par ailleurs, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus de corrosion à partir des isothermes d'adsorption.

## **III. 2. Partie expérimentale**

### **III. 2. 1. Conditions expérimentales**

#### **III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés**

Les composés testés dans cette étude sont des 1,3,4-thiadiazoles synthétisés à savoir, le 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (5-ATT) et 5-((3-methoxybenzylidene)amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (5-MTT) de masse molaire  $M = 133$  et  $251$  g/mol. La structure moléculaire des inhibiteurs est la suivante :



*Figure III. 1 : Structure moléculaire des inhibiteurs*

#### **III. 2. 1. 2 Matériau utilisé**

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition centésimale (%) est la suivante :

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 utilisé comme électrode de travail.

#### **III. 2. 1. 3. Préparation des plaques**

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les échantillons d'acier doux subissent un polissage mécanique à l'aide de papier de verre de granulométrie différente allant de 400 à 1200, suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage à l'éthanol. Ensuite, on sèche les plaques dans l'étuve.

#### **III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive**

Au cours de notre travail nous avons utilisé des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (25%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est de  $10^{-4}$  M à  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

### **III. 3. Résultats et discussions**

#### **III. 3. 1. Etude gravimétrique**

##### **III. 3. 1. 1. Effet de la concentration**

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs des composés testé, consiste à immergé les échantillons d'acier doux de dimension 14,8 x 10,5 x 2 mm dans le HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. 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 :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{s \times t} \left( \frac{mg}{cm^2 \cdot h} \right) \quad (1)$$

Où ( $\Delta m = m_0 - m_1$ ) représentent la perte de poids de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \times 100 \quad (2)$$

Où  $V_{corr}$  et  $V'_{corr}$  représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier doux après 1h d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs testés.

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

Nous remarquons que la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de (95,54, 93.20%) en présence d'une concentration de ( $2 \cdot 10^{-3}M$  et  $4 \cdot 10^{-4}M$ ) en 5-ATT et 5-MTT à une température égale 20°C [8, 9].

**Tableau. III. 1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M à 20°C.**

<b>Inhibiteur</b>	<b>Conc. (Mol/L)</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mg/cm<sup>2</sup>.h)</b>	<b>P (%)</b>
5-ATT	Blanc	3,21	----
	2,5.10 <sup>-4</sup>	0,67	<b>79,02</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	0,55	<b>82,84</b>
	7,5.10 <sup>-4</sup>	0,24	<b>92,60</b>
	2.10 <sup>-3</sup>	0,14	<b>95,54</b>
5-MTT	Blanc	3,21	----
	10 <sup>-4</sup>	1,15	<b>64,22</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0,77	<b>76,08</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,38	<b>88,00</b>
	4.10 <sup>-4</sup>	0,22	<b>93,20</b>

La figure. III. 2, 3 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux immergé dans le HCl 1M avec la concentration des inhibiteurs. La courbe montre clairement que la vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration de 5-ATT et 5-MTT tandis que celle-ci est augmentée en fonction de la température, est par conséquent l'efficacité inhibitrice  $P(\%)$  augmente lorsque la température diminue.

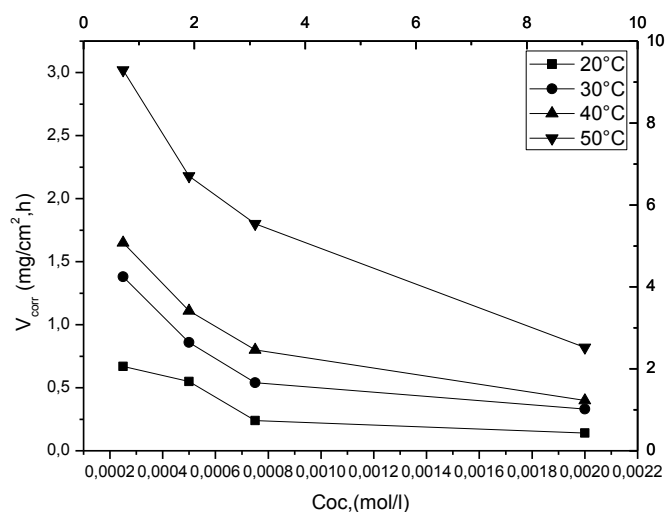


Figure. III. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-ATT à différentes concentrations à  $T= 20, 30, 40$  et  $50^{\circ}\text{C}$

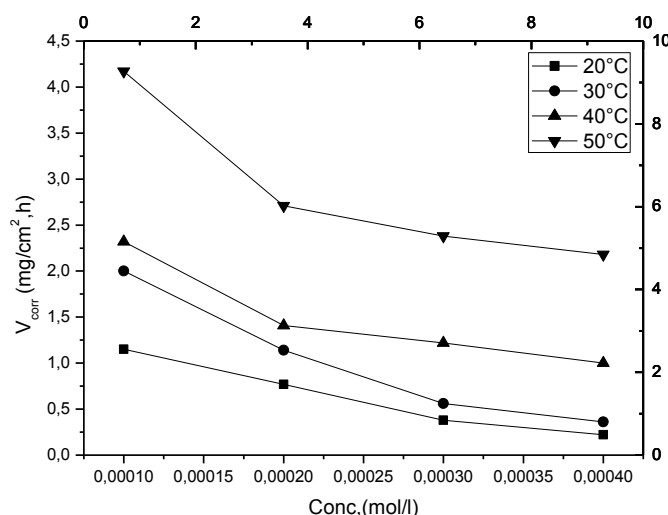


Figure. III. 3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-MTT à différentes concentrations à  $T= 20, 30, 40$  et  $50^{\circ}\text{C}$ .

La Figure. III. 4, 5 donne la variation du pouvoir inhibiteur en fonction de différentes température à partir du quelle on remarque que l'élévation de la température se traduit par une diminution de l'efficacité protectrice des deux hétérocycles pour atteindre une valeur au voisinage de (89.95% et 73.40%) pour le 5-ATT et 5-MTT à une température égale à  $50^{\circ}\text{C}$  [10]. Ces résultats montrent l'influence de la température sur la cinétique des réactions électrochimiques [11, 12].



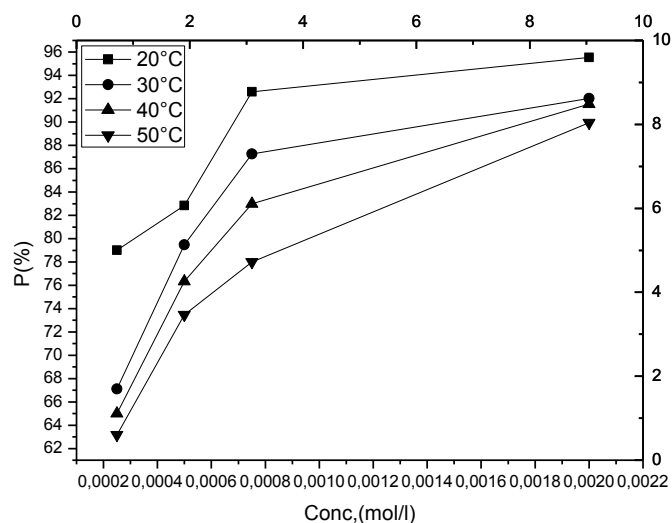


Figure. III. 4. Evolution du taux d'inhibition P (%) de 5-ATT à T= 20, 30, 40 et 50°C

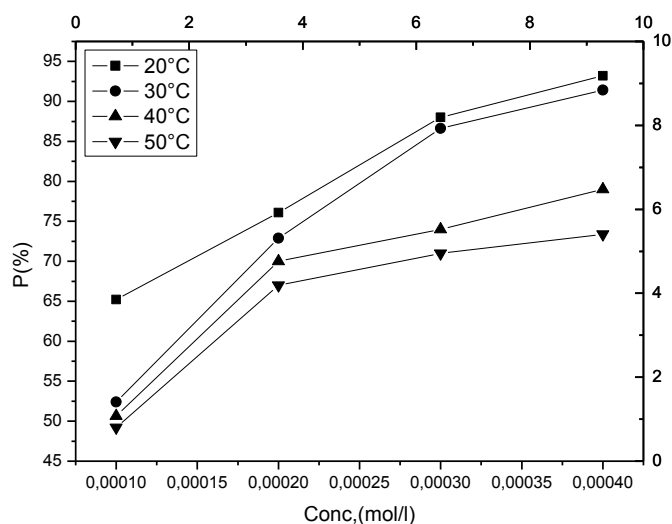


Figure. III. 5. Evolution du taux d'inhibition P (%) de 5-MTT à T= 20, 30, 40 et 50°C

### III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

La figure.III. 6 représente la variation de la perte de masse avec le temps d'immersion, pour la concentration de  $2.10^{-3}$  et  $4.10^{-4}$ M en 5-ATT et 5-MTT. La perte de masse moyenne de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion en absence des inhibiteurs. C'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal dans le milieu considéré tandis que, la présence des inhibiteurs dans le milieu corrosive diminue fortement la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [13].

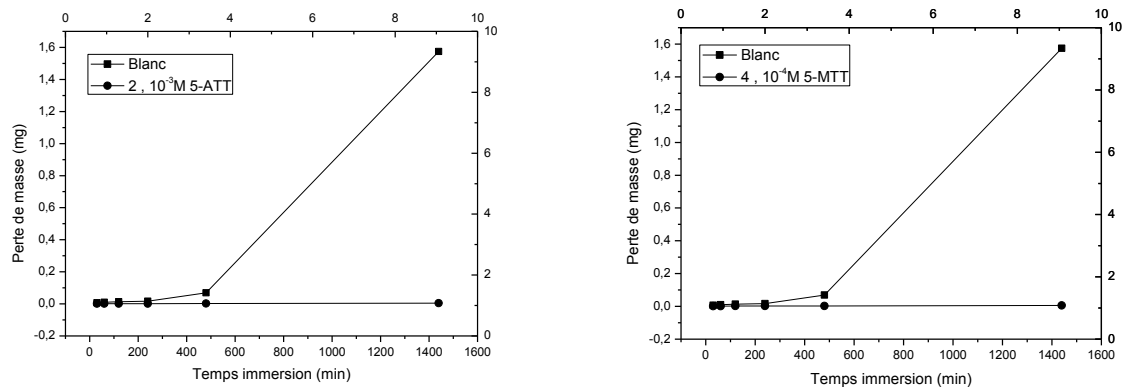


Figure. III. 6. Variation de la perte de masse moyenne  $\Delta m$  de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M à  $T=30^{\circ}\text{C}$ .

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-ATT et 5-MTT dans le HCl 1M.

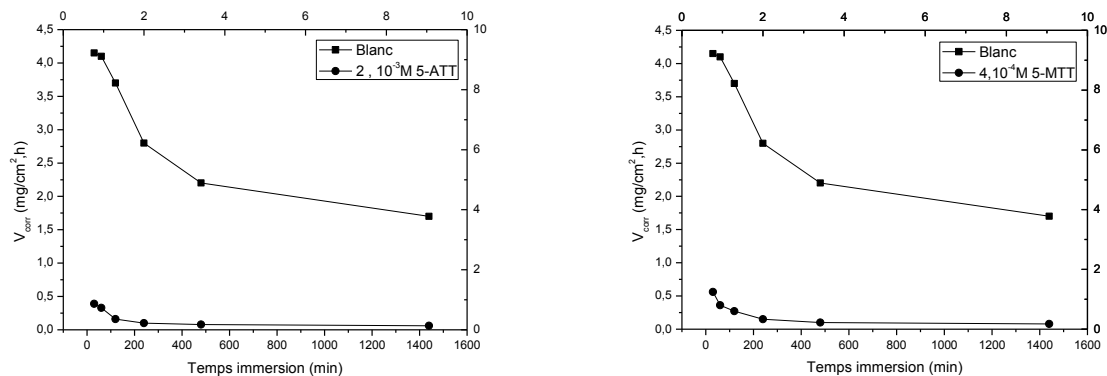


Figure. III. 7. Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M à  $T=30^{\circ}\text{C}$ .

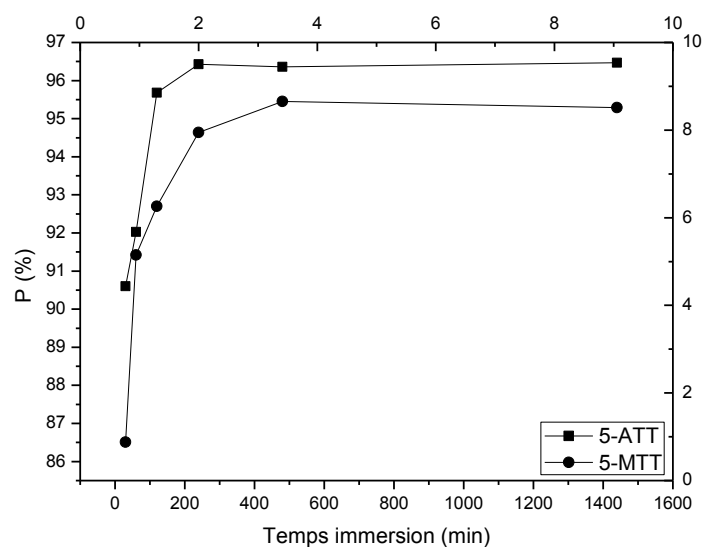
Le tableau. III. 2 montre que les valeurs du pouvoir inhibiteur de 5-ATT et 5-MTT est augmenté avec le temps d'immersion et stabilisée après 1440 min. Cette augmentation de l'effet protecteur des inhibiteurs indique la forte adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice. Alors, Shriver et coll. [14] et Ishtiaque et coll. [15] ont expliqués la diminution de l'inhibition en fonction du temps à la désorption des molécules adsorbés à la surface métallique pour une longue période

d'immersion. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que les dérivés 1,3,4-thiadiazoles testés 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-ATT ( $2.10^{-3}$ ) et 5-MTT ( $4.10^{-4}$ ) à T= 30°C.**

Temps (min)	5-ATT(%)	5-MTT(%)
30	90,60	86,51
60	92,03	91,42
120	95,68	92,70
240	96,43	94,64
480	96,36	95,45
1440	96,47	95,29

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



**Figure. III. 8. Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M à T= 30°C.**

L'analyse de résultat présenté dans cette figure montre que l'efficacité de l'inhibition maximale et de l'ordre de 96,47% a été atteinte à la concentration optimale pour les deux inhibiteurs. Nous pouvons voir également que l'efficacité d'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 1440 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente.

### **III. 3. 1. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux**

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [16]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice de 5-ATT et 5-MTT, 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-ATT.**

Température (K)	Conc. (mol/L)	$V_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	P(%)
293	Blanc	3,21	----
	2,5.10 <sup>-4</sup>	0,67	<b>79,02</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	0,55	<b>82,84</b>
	7,5.10 <sup>-4</sup>	0,24	<b>92,60</b>
	2.10 <sup>-3</sup>	0,14	<b>95,54</b>
303	Blanc	4,20	----
	2,5.10 <sup>-4</sup>	1,38	<b>67,11</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	0,86	<b>79,48</b>
	7,5.10 <sup>-4</sup>	0,54	<b>87,26</b>
	2.10 <sup>-3</sup>	0,33	<b>92,03</b>
313	Blanc	4,70	----
	2,5.10 <sup>-4</sup>	1,65	<b>65,00</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	1,11	<b>76,34</b>
	7,5.10 <sup>-4</sup>	0,80	<b>83,00</b>
	2.10 <sup>-3</sup>	0,40	<b>91,54</b>
323	Blanc	8,20	----
	2,5.10 <sup>-4</sup>	3,02	<b>63,18</b>
	5.10 <sup>-4</sup>	2,18	<b>73,46</b>
	7,5.10 <sup>-4</sup>	1,80	<b>78,00</b>
	2.10 <sup>-3</sup>	0,82	<b>89,95</b>

**Tableau. III. 4. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 5-MTT.**

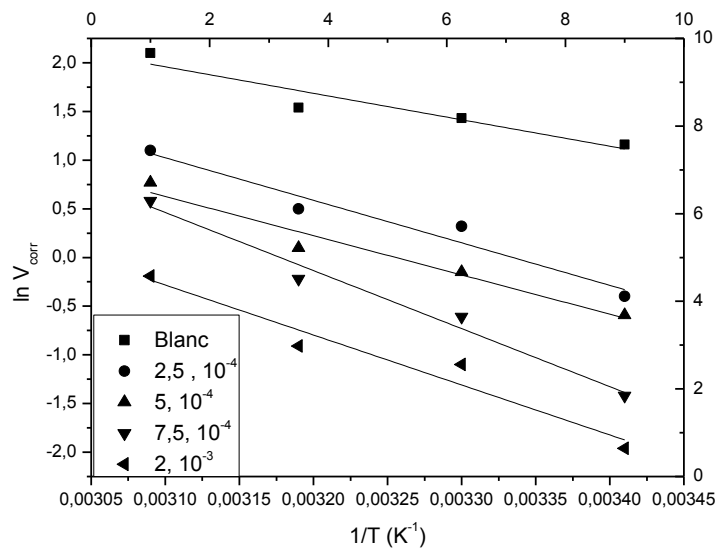
Température (K)	Conc. (mol/L)	$V_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	P(%)
293	Blanc	3,21	----
	10 <sup>-4</sup>	1,15	<b>64,22</b>
	2.10 <sup>-4</sup>	0,77	<b>76,08</b>
	3.10 <sup>-4</sup>	0,38	<b>88,00</b>
	4.10 <sup>-4</sup>	0,22	<b>93,20</b>
303	Blanc	4,20	----
	10 <sup>-4</sup>	2,00	<b>52,40</b>
	2. 10 <sup>-4</sup>	1,14	<b>72,90</b>
	3. 10 <sup>-4</sup>	0,56	<b>86,63</b>
	4. 10 <sup>-4</sup>	0,36	<b>91,42</b>
313	Blanc	4.70	----
	10 <sup>-4</sup>	2,32	<b>50,64</b>
	2. 10 <sup>-4</sup>	1,41	<b>70,00</b>
	3. 10 <sup>-4</sup>	1,22	<b>74,00</b>
	4.10 <sup>-4</sup>	1,00	<b>79,00</b>
323	Blanc	8,20	----
	10 <sup>-4</sup>	4,17	<b>49,20</b>
	2. 10 <sup>-4</sup>	2,71	<b>67,00</b>
	3. 10 <sup>-4</sup>	2,38	<b>71,00</b>
	4.10 <sup>-4</sup>	2,18	<b>73,40</b>

Le tableau. III. 3 et 4 révèle que l'action protectrice des hétérocycles thiadiazoles diminue avec la température. Cependant, l'effet de la température est plus marqué pour les plus faibles concentrations en inhibiteur.

La dépendance de la vitesse de corrosion on fonction de la température est donnée par l'équation d'Arrhenius [17-19]. Cette dernière permettant d'étudier l'effet de la température sur la vitesse de corrosion.

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Dans cette équation ( $V_{corr}$ ) est la vitesse de corrosion (obtenue à partir des mesures de perte de poids), ( $A$ ) est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, ( $E_a$ ) l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, ( $R$ ) la constante des gaz parfait et ( $T$ ) la température absolue [20-23]. Les énergies d'activation apparentes ( $E_a$ ) et le facteur pré-exponentiel ( $A$ ) à des concentrations différentes de 5-ATT et 5-MTT sont déterminées par régression linéaire entre  $\ln V_{corr}$  et  $1/T$  (Figure. III. 9 et 10).



**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-ATT.**

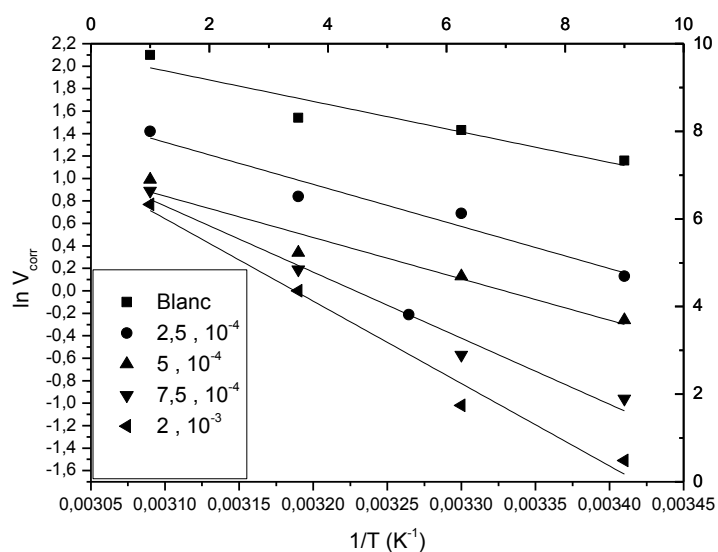


Figure. III. 10. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de 5-MTT.

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 paramètres d'activation pour l'acier doux dans le HCl 1M en l'absence et en présence de 5-ATT et 5-MTT.

	Concentration (mol/L)	Facteur Pré-exponentiel	Coefficient de régression (r)	Ea (kJ/mol)
5-ATT	Blanc	$3,25 \cdot 10^4$	0,95	22,60
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^6$	0,98	36,32
	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,99 \cdot 10^5$	0,98	33,50
	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^8$	0,99	49,57
	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^6$	0,97	42,68
5-MTT	$10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^5$	0,98	31,15
	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^5$	0,97	30,60
	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^8$	0,99	48,92
	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{10}$	0,99	60,99



Les valeurs des énergies d'activation  $E_a$  obtenues en présence des inhibiteurs sont supérieures qu'en absence de ces derniers. Ce comportement est lié au phénomène de physisorption des inhibiteurs à la surface du métal [24-26]. Ces résultats confirment que 5-ATT et 5-MTT est fortement adsorbés à la surface métallique par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [27-30].

### **III. 3. 2. Isothermes d'adsorption**

Il est à signaler que l'inhibition de la corrosion des métaux au moyen des composés organiques est expliquée par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière est sous trois formes très connues : la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Le phénomène d'adsorption peut être mise en œuvre par [31] :

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface à l'aide des méthodes spécifiques (MEB, XPS).

Dans le but d'étudier la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration des inhibiteurs, en supposant que l'adsorption de 5-ATT et 5-MTT suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La vitesse de corrosion de l'acier est proportionnelle à la partie de la surface couverte ( $\theta$ ), et de celle non couverte ( $1-\theta$ ) par l'inhibiteur. Le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation suivante:

$$\theta = \frac{KC}{KC + 1} \quad (4)$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur. Le réaménagement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (5)$$

La figure III. 11, 12 montre que la variation du rapport  $\frac{C}{\theta}$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire à T=20 et 30°C. Ceci indique que l'adsorption du 5-ATT et 5-MTT sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir avec une valeur de la pente égale à 1.

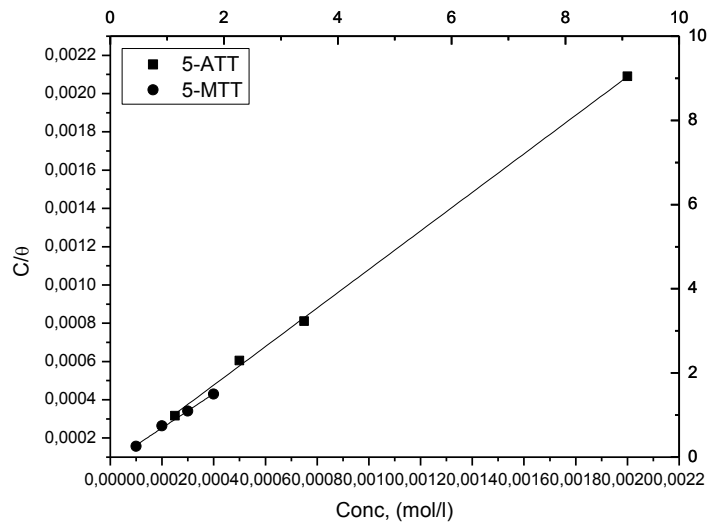


Figure. III. 11. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 5-ATT et 5-MTT à T= 20°C.

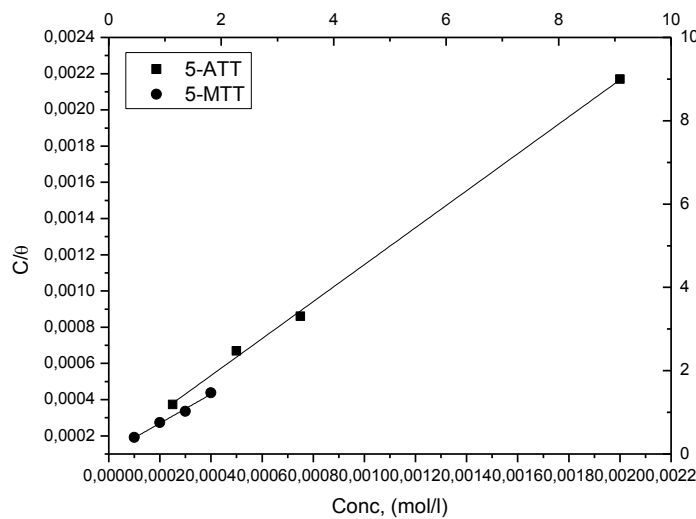


Figure. III. 12. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 5-ATT et 5-MTT à T= 30°C.

Le coefficient de corrélation a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 6). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de  $K$  ont été calculées pour accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ) en utilisant l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad (6)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) [32]. Les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) calculée sont regroupées dans le tableau. III. 6.

**Tableau. III. 6. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à T= 20, 30°C.**

Inhibiteur	T (Kelvin)	K	R	$\Delta G_{ads}(\text{kJ/mol})$
5-ATT	293	$1,36.10^4$	1,01	<b>-33,00</b>
	303	$9,26.10^3$	1,03	<b>-33,13</b>
5-MTT	293	$1,4.10^4$	0,9	<b>-33,06</b>
	303	$9,17.10^3$	0,81	<b>-33,10</b>

Les valeurs négatives de ( $\Delta G_{ads}$ ) obtenues indiquent la forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier ainsi que la spontanéité du processus d'adsorption. On outre, les valeurs de ( $\Delta G_{ads}$ ) supérieure à  $-20 \text{ kJ / mol}$  montrent qu'il y a des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque ( $\Delta G_{ads}$ ) est inférieur à  $-40 \text{ kJ/mole}$ , elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons de coordination (chimisorption) [33, 34]. Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorptions obtenues sont autour de  $-33 \text{ kJ / mol}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  et  $30^{\circ}\text{C}$ . Ceci montre que 5-ATT et 5-MTT est fortement adsorbé sur la surface de l'acier par chimisorption comportant l'échange d'électrons entre l'atome d'azote, l'atome de soufre et le fer [35]. 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-ATT et 5-MTT est due à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à des températures élevées [36].

Enfin, on peut conclure que les deux modes d'adsorption sont possible, l'adsorption physique et la chimisorption [37-39]. Dans le milieu chlorhydrique, le 5-ATT et 5-LTT peut exister sous deux formes protonés (figure. III.13).

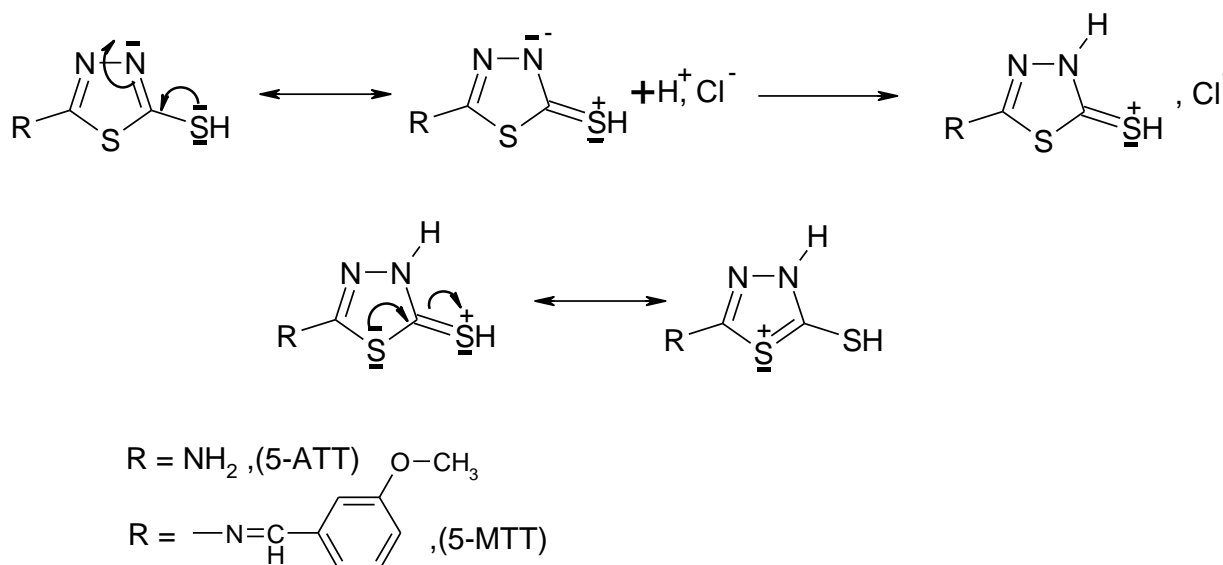


Figure III. 13. Forme cationique de 5-ATT et 5-MTT dans HCl 1M

Les cations obtenus sont stabilisés par l'effet donneur de l'atome de soufre qui devient positifs, favorisant ainsi l'adsorption sur les sites négatifs (physisorption) du métal.

### III. 4. Conclusion

L'étude de l'effet inhibiteur des dérivés thiadiazoles à savoir, 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (5-ATT) et 5-((3-methoxybenzylidene)amino) 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (5-MTT) vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M nous a permis de confirmer la performance de ces derniers et de tirer les conclusions suivantes :

- Le 5-ATT et 5-MTT inhibe la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M, même à faibles concentrations. Par ailleurs, nous avons constaté que le 5-MTT est plus efficace que celui du 5-ATT. Ceci est dû à la présence d'un groupement (anisyl) électro-donneur dans la structure du 5-MTT, favorise ainsi l'adsorption de ce dernier sur l'acier sous étude.
- L'effet inhibiteur de 5-ATT et 5-MTT augmente avec la concentration en inhibiteur.
- L'augmentation de la température affecte l'action inhibitrice. Les données thermodynamiques obtenues montrent un double aspect d'adsorption (chimisorption et physisorption) des hétérocycles sur la surface métallique. En effet, l'énergie d'activation apparente de la corrosion qui est plus élevée dans la présence des inhibiteurs qu'en leurs absences, vérifie le caractère physisorptive des inhibiteurs.
- L'adsorption de 5-ATT, 5-MTT suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les molécules sont adsorbées avec les hétéroatomes formant des liaisons donneur-accepteur avec les centres actifs de la surface du métal en diminuant la vitesse de corrosion.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*,**55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*,**54** (1997) 815.
- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*,**20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 *Ferrara.*, (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 *Ferrara.*, (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanelli, 1<sup>st</sup> International Symposium on E.I.S.,Bombannes, CS, 12, (1989).
- [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] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3413–3420.
- [11] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, AldenPress, Oxford, **495** (1993).
- [12] R. Solmaza, E. Altunba, G. Kardas, *Materials Chemistry and Physics.*,**125** (2011) 796–801.
- [13] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [14] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed.,Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [15] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [16] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [17] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, **39** (1997)1595.
- [18] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion.*, **8** (1989) 9.
- [19] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. 1, p. 257.
- [20] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*,**2** (1974) 103.
- [21] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [22] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [23] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, (1976).
- [24] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Res ChemIntermed.*,DOI 10.1007/s11164-012-0840-2.

- [25] D. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, O. Benali, H. Zarrok, S. Salim Al-Deyab, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0892-3.
- [26] O. Benali, C. Selles, R. Salghi., *ResChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0960-8.
- [27] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res ChemIntermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [28] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, **83** (2002) 199.
- [29] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. AI-Sabagh, *Mater. Che Phys.*, **80** (2003) 169.
- [30] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.*, **199** (2002) 83.
- [31] E. Khamis, *Corrosion.*, **6** (1990) 46.
- [32] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2458 .
- [33] E. Kamis, F. Bellusci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [34] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [35] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [36] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel , L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [37] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1060.
- [38] A.H. Mehaute, G. Grepy, *Solid State Ionics.*, **17** (1989) 910.
- [39] G. Reinhard, U. Rammet, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **831** (1985).

---

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

---

## CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de deux axes principaux :

Le premier est la synthèse de nouveaux composés organiques destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M. Les composés auxquels nous nous sommes intéressés appartiennent à la famille de 1,3,4-thiadiazole, à savoir le 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (5-ATT) et 5-((3-methoxybenzylidene)amino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (5-MTT). Le protocole de préparation qui a été appliqué nous a permis d'obtenir des produits de grande pureté avec de bons rendements.

Le second est consacré à l'étude du pouvoir inhibiteur de deux hétérocycles de la famille de thiadiazole vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique.

Les différents résultats obtenus ont permis de tirer les points suivants :

- L'utilisation de 5-ATT, 5-MTT comme inhibiteurs de la corrosion en milieu HCl 1M nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, nous avons trouvé une efficacité inhibitrice de l'ordre de 91 à 92% à faibles concentrations en inhibiteurs après 1 heure d'immersion à 30°C. L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion en présence des inhibiteurs a aidé à la compréhension du mode d'action de ces inhibiteurs. En effet, l'étude de l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que l'adsorption des composés hétérocycliques à la surface de l'acier se fait aussi par physisorption.
- Les essais gravimétriques effectués montrent que 5-MTT est plus efficace, ainsi, les taux d'inhibitions obtenus pour des concentrations élevées en inhibiteurs sont respectivement: 5-ATT ( $2 \cdot 10^{-3}M$ , 92%), 5-MTT ( $4 \cdot 10^{-4}M$ , 91%).
- L'action de ces composés est basée sur un mécanisme d'action par simple chimisorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs en diminuant la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif considéré.
- Le pouvoir inhibiteur des hétérocycles est suivi dans l'ordre de 5-ATT > 5-MTT, et que ces derniers sont adsorbés à la surface d'acier selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- A partir de l'équation de Langmuir, l'étude de la variation de  $C/\theta$  en fonction de  $C$  (Mol/L) nous a permis d'obtenir des valeurs très négatives des enthalpies libres d'adsorption, ce qui nous permet de dire que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de la plaque est forte et spontanée.



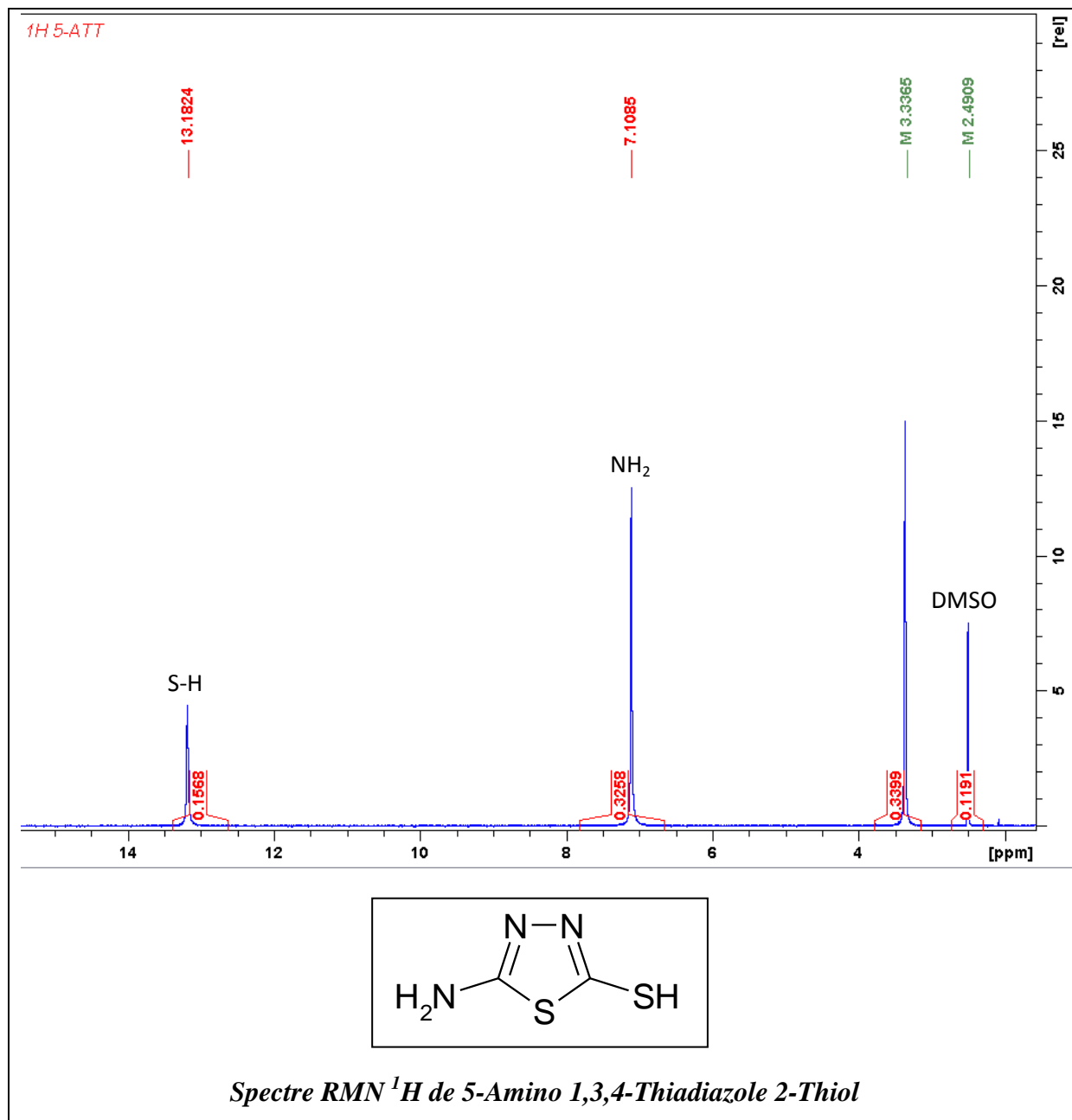
---

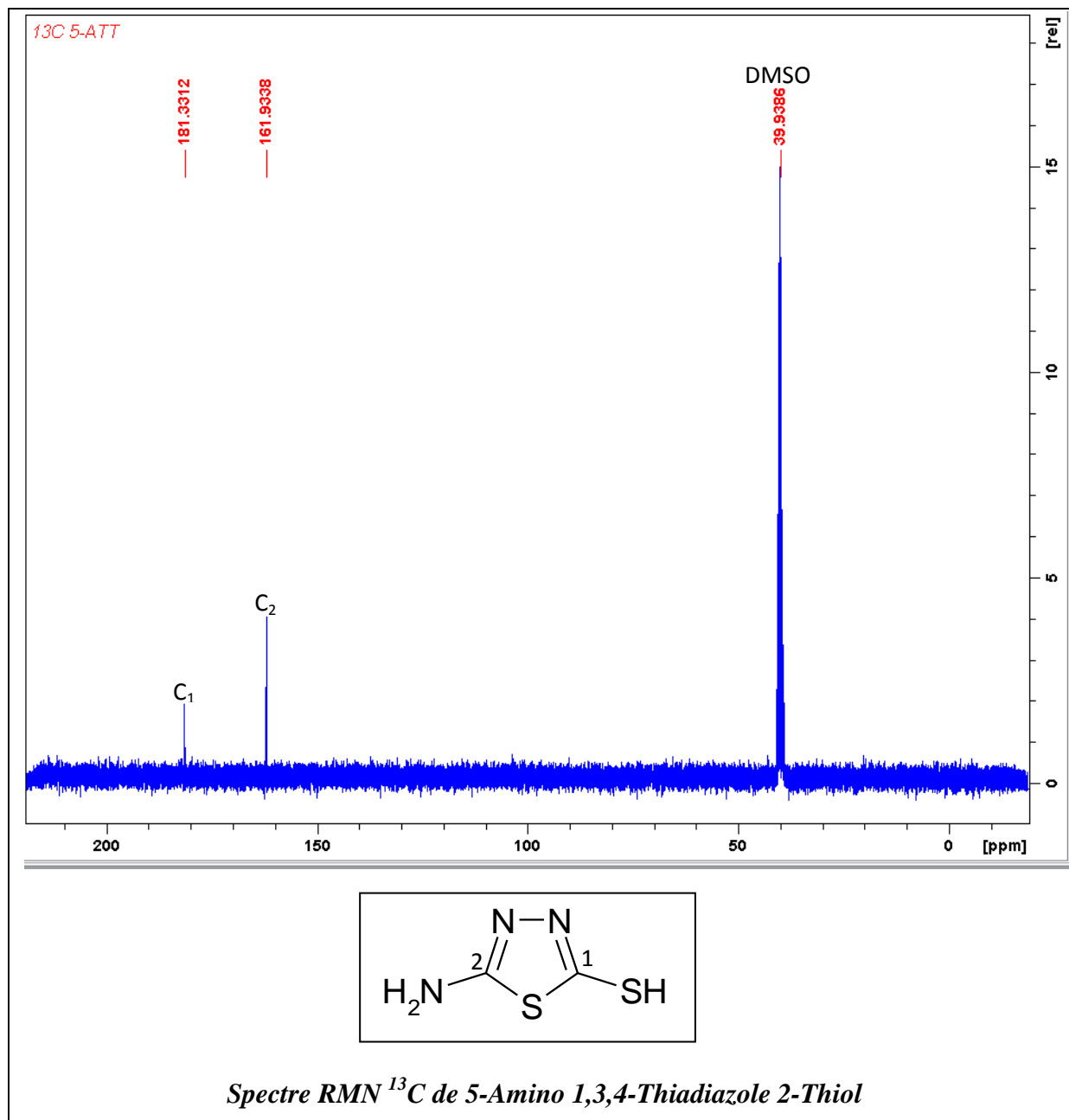
---

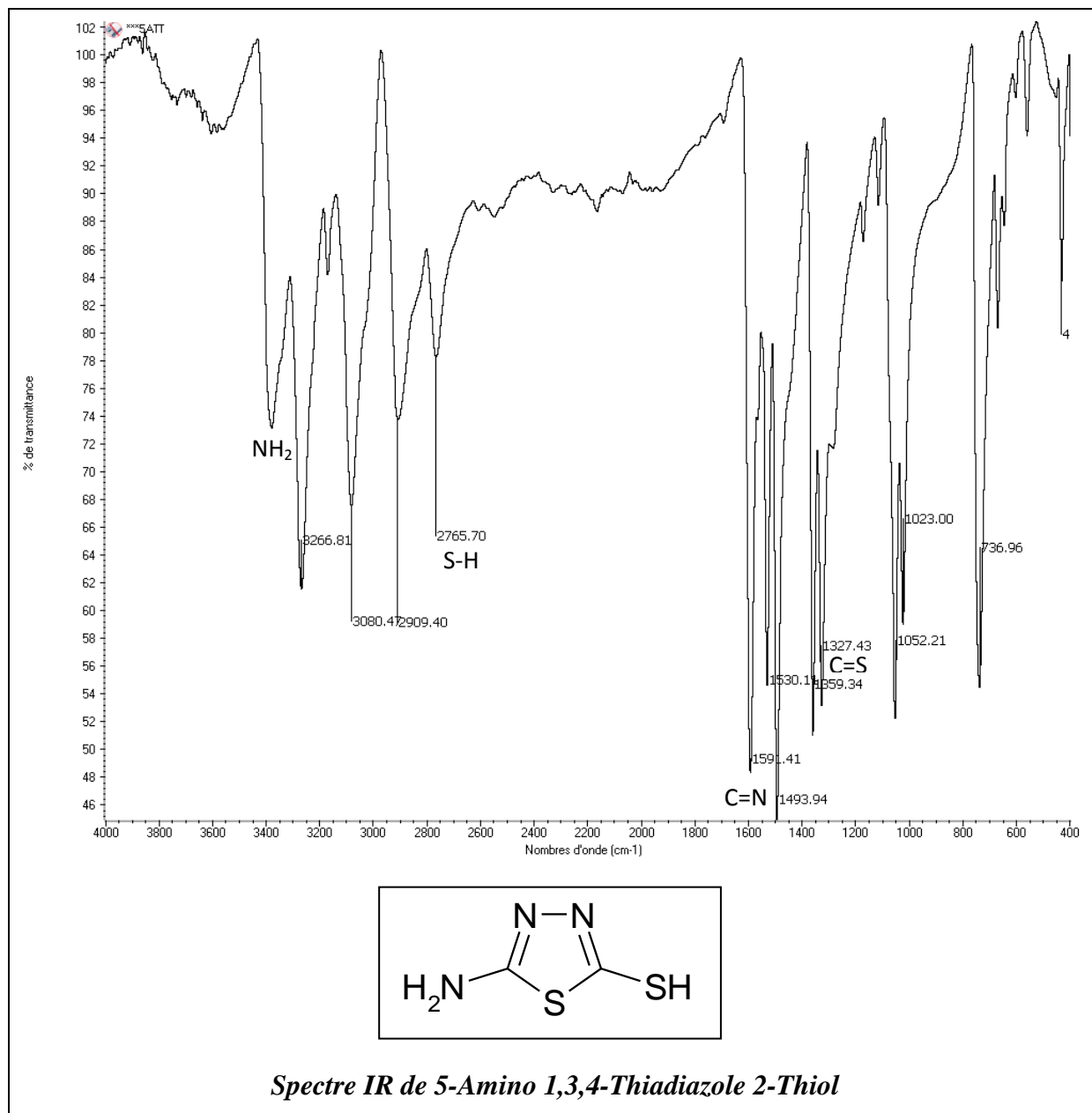
*ANNEX*

---

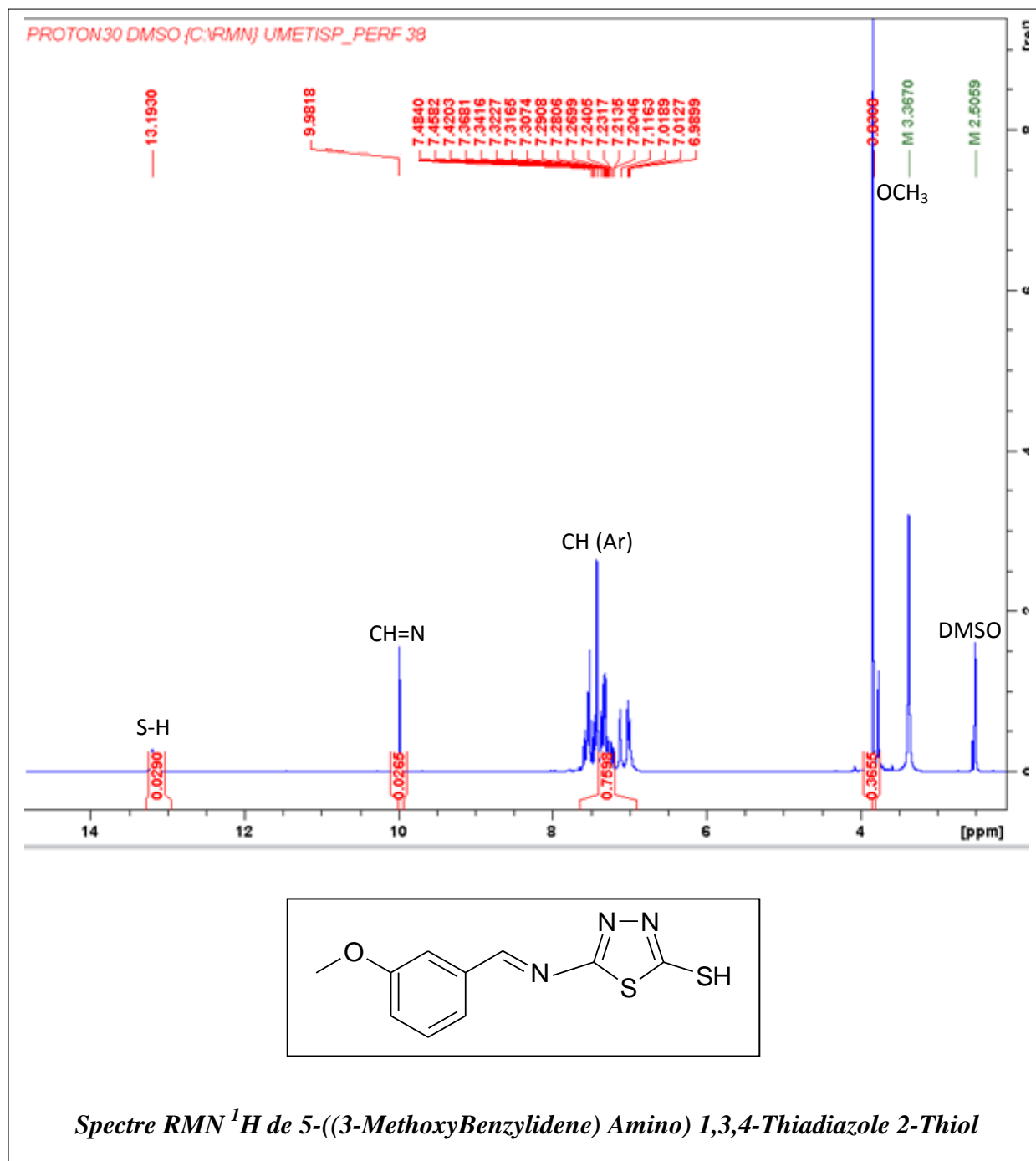
---

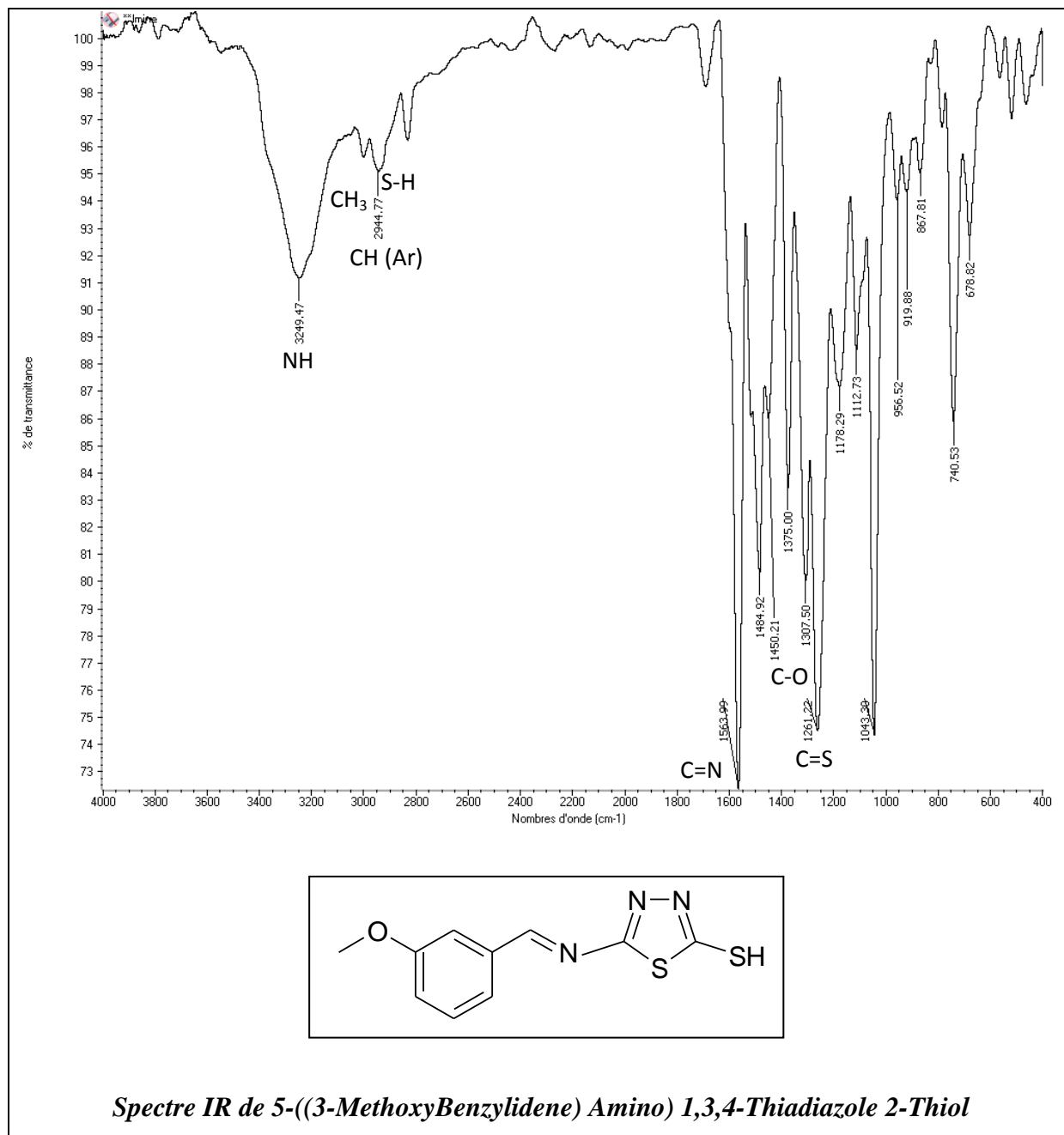






Spectre IR de 5-Amino 1,3,4-Thiadiazole 2-Thiol





# Résumé

Les hétérocycles sont largement utilisés dans des solutions acides pour éviter la corrosion des métaux dans le processus de décapage à l'acide et le nettoyage industriel. Ces composés riches en hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène constituent un intérêt particulier, de part leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés biologiques remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles tels les thiadiazoles sont connus pour leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion en milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire ou stopper la corrosion des métaux exposés aux milieux agressifs.

Ce travail décrit la synthèse et l'évaluation du pouvoir protecteur d'une série de composés organiques hétérocycliques de la famille 1,3,4-thiadiazoles vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique. L'effet de l'addition de ces composés sur la corrosion de cet acier a été étudié en utilisant les mesures de pertes de poids dans un domaine de température de 20 à 50 °C.

**Mots clés :** thiadiazole, Acier doux, Inhibiteur, Corrosion.

## المخلص

المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة تستخدم على نطاق واسع في المحاليل الحمضية لمنع تآكل المعادن في عملية التنظيف الحمضي والتنظيف الصناعي. هذه المركبات الغنية بالذرات الغير متجانسة مثل الكبريت ، النيتروجين والأوكسجين تشكل أهمية خاصة، وذلك لتنوع طرق تركيبها و خواصها البيولوجية الملحوظة. في الواقع، العديد من المركبات الحلقية من نوع ثياديازول معروفة بقدرتها التثبيطية اتجاه تآكل الفولاذ الطري في الوسط الحمضي، و ذلك عند إضافتها بتركيزات منخفضة، تستطيع الحد وربما وقف تآكل المعادن.

هذا العمل يصف تركيب و تقييم القوة التثبيطية لسلسلة من المركبات العضوية الحلقية الغير متجانسة من عائلة ثياديازول اتجاه تآكل الفولاذ الطري في وسط حمض الهيدروكلوريك. وقد تم دراسة تأثير إضافة هذه المركبات على تآكل الفولاذ باستخدام قياسات فقدان الوزن، في مجال درجة حرارة تتراوح من 20 إلى 50 درجة مئوية.

**الكلمات المفتاحية:** ثياديازول ، فولاذ الطري، مثبط، تآكل.

## Abstract

Heterocyclic compounds are widely used in acid solutions to prevent corrosion of metals in the process of acid pickling and industrial cleaning. These compounds rich in heteroatom's such as sulfur, nitrogen and oxygen are of particular interest, due to their various methods of synthesis and their remarkable biological properties. Indeed, many heterocyclic such as thiadiazoles are known for their inhibitory effect towards the corrosion in acidic medium, when added in low concentration, they can reduce or stop the corrosion of metals exposed to aggressive environments.

This work describes the synthesis and evaluation of the protective power of a series of organic compounds of the 1,3,4- thiadiazoles family towards the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium. The effect of the addition of these compounds on the corrosion this mild steel has been studied using weight loss measurements, at temperature range 20-50 °C.

**Keywords:** thiadiazole, Mild steel, Inhibitor, Corrosion.