

N°d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar**  
**Faculté des Sciences**



## **Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

### **Doctorat de 3<sup>ième</sup> Cycle**

**Spécialité : Chimie pour l'environnement**

**Filière : Chimie**

Par :

**ATTOU Asmaa**

Thème :

## **Etude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion d'acier par des composés organiques**

Thèse soutenue le 21/10/2021 devant le jury composé de :

<b>N°</b>	<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
01	<b>Kaid Mhamed</b>	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	<b>Benali Omar</b>	Prof.	Université de Saida- Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	<b>Larabi Lahcène</b>	Prof.	Université de Tlemcen – Abou Bekr Belkaid	Examineur
04	<b>Harek Yahia</b>	Prof.	Université de Tlemcen – Abou Bekr Belkaid	Examineur
05	<b>Ouici Houari Boumediene</b>	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	<b>Guendouzi Abdelkrim</b>	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

# Remerciement

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au département de chimie, faculté des sciences –Université Dr Tahar Moulay-Saïda, en collaboration avec l'UMET « Unité Matériaux Et Transformations » de l'université de Lille et le laboratoire de chimie – Faculté des sciences –Université Chaib Doukali –El jadida –Maroc.

Dans un premier temps, je tiens à remercier sincèrement Monsieur Omar BENALI, Professeur à l'Université Moulay Tahar- de Saïda et Directeur de mes travaux de recherche, pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises dans le domaine de l'électrochimie-corrosion, et sans lui ce travail n'aurait certainement pas eu lieu, son aide s'est révélée précieuse, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je tiens à remercier Monsieur OUCI Houari Boumediene, professeur à l'université Dr Tahar Moulay-Saïda pour avoir accepté de juger mon travail, et d'avoir le fournir les composés organiques utilisés dans ce travail.

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Fouad BENTISS, professeur à l'université Chaib Doukali- Eljadida (Maroc). Je lui exprime toute ma gratitude pour avoir participé à la réalisation de ce travail.

Je remercie les membres de ce jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, à savoir Monsieur Kaid Mhamed (président de jury), professeur à l'université Dr Tahar Moulay –Saïda, Messieurs LARABI Lahcene et HAREK Yahia, professeurs à l'université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, et qui ont accepté de juger ce travail et d'honorer de leur présence le jury de cette thèse.

J'exprime aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Guendouzi Abdelkrim maître de conférences à l'université Dr Tahar Moulay-Saïda pour avoir accepté de juger mon travail, plus spécialement je le remercie pour sa disponibilité et son aide dans la réalisation des calculs théoriques.

# DÉDICACE

*À mon cher père « Ali »*

*À ma chère mère « Fatiha »*

*À mes chers frères « Mohamed El-Amine, Yasser, Younes »*

*À ma très chère sœur « Amina » et À son mari « Ibrahim »*

*À ma petite chérie « Meriem El-batoul Anfal »*

*À mon petit cher « Mohamed El-Amine »*

*À toute ma famille*

*À mes meilleurs amies « Ziani Hanane, Ikhou Djamila, Bouchikhi Noria, Bakhetaoui Naima »  
qui ont partagé avec moi les bons souvenirs durant ce travail.*

*À mes chères Amies « Khadîdja. L., Imene. Z., Karima, B., Sara, B., Zineb, A., Asmaa, Z. »*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À tous ceux qui m'ont encouragé à terminer ce travail*

*À tous ceux qui n'ont aidé de réaliser ce travail*

*Je dédie ce modeste travail*

Asmaa.

**Sommaire****Page****INTRODUCTION GÉNÉRALE****1****Chapitre I**

## Généralités sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion

<b>I. Généralités sur la corrosion</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Définition</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Les modes de corrosion</b>	<b>3</b>
<b>I.2.1. La corrosion chimique</b>	<b>3</b>
<b>I.2.2. La corrosion électrochimique</b>	<b>3</b>
<b>I.2.3. La corrosion bactérienne</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Aspect économique de la corrosion</b>	<b>5</b>
<b>I.4. Prévention et lutte contre la corrosion</b>	<b>5</b>
<b>I.5. Inhibiteurs de la corrosion</b>	<b>5</b>
<b>I.5.1. Définition</b>	<b>5</b>
<b>I.5.2. Propriétés</b>	<b>6</b>
<b>I.6. Classement des inhibiteurs de corrosion</b>	<b>6</b>
<b>I.6.1. Selon la nature</b>	<b>7</b>
<b>I.6.1.1. Les inhibiteurs organiques</b>	<b>7</b>
<b>I.6.1.2. Les inhibiteurs inorganiques</b>	<b>7</b>
<b>I.6.2. Selon leur mécanisme d'action électrochimique</b>	<b>7</b>
<b>I.6.2.1. Les inhibiteurs anodiques</b>	<b>7</b>
<b>I.6.2.2. Les inhibiteurs cathodiques</b>	<b>8</b>
<b>I.6.2.3. L'inhibiteur mixte</b>	<b>8</b>
<b>I.6.3. Selon leur mécanisme d'action interfacial</b>	<b>8</b>
<b>I.6.3.1. Passivation</b>	<b>8</b>
<b>I.6.3.2. Précipitation ou conversion chimique</b>	<b>8</b>
<b>I.6.3.3. Adsorption</b>	<b>9</b>
<b>I.6.3.3.1. L'adsorption physique (physisorption)</b>	<b>9</b>
<b>I.6.3.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)</b>	<b>10</b>

<b>I.7.</b> Les inhibiteurs en milieu acide	<b>10</b>
<b>I.8.</b> Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	<b>11</b>
<b>I.9.</b> Les méthodes d'évaluation de corrosion	<b>12</b>
<b>I.9.1.</b> La méthode de perte de poids	<b>12</b>
<b>I.9.2.</b> Les méthodes électrochimiques	<b>13</b>
<b>I.9.2.1.</b> Méthodes électrochimiques stationnaires	<b>13</b>
<b>I.9.2.2.</b> Méthodes électrochimiques non stationnaires (transitoire)	<b>15</b>
<b>I.9.2.3.</b> La spectroscopie des photoélectrons (XPS)	<b>18</b>
<b>I.10.</b> Méthodes quantiques (théoriques)	<b>18</b>
<b>I.10.1.</b> Les énergies des orbital moléculaire HOMO et LUMO	<b>19</b>
<b>I.10.2.</b> Le gap $\Delta E$	<b>19</b>
<b>I.10.3.</b> Moment dipolaire $\mu$	<b>19</b>
<b>I.10.4.</b> Electronégativité ( $\chi$ )	<b>20</b>
<b>I.10.5.</b> Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ )	<b>20</b>
<b>I.10.6.</b> L'énergie d'ionisation (IE)	<b>20</b>
<b>I.10.7.</b> L'affinité électronique (EA)	<b>20</b>
<b>I.10.8.</b> La dureté chimique $\eta$ et la douceur $\sigma$	<b>20</b>
<b>I.10.9.</b> L'indice d'électrophilicité $\omega$	<b>20</b>
<b>I.11.</b> Revue bibliographique sur les inhibiteurs hétérocycliques en milieux acides	<b>21</b>
<b>I.11.1.</b> Les dérivés Thiadiazoliques	<b>21</b>
<b>I.11.2.</b> Les dérivés Pyrazoliques	<b>31</b>
Référence bibliographique	<b>36</b>

## **Chapitre II**

### Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier XC38 par des dérivés pyrazoliques

<b>II.1.</b> Introduction	<b>44</b>
<b>II.2.</b> Matériel et milieu d'étude	<b>44</b>
<b>II.2.1.</b> Matériau	<b>44</b>
<b>II.2.2.</b> Milieu d'étude	<b>45</b>
<b>II.2.3.</b> Les inhibiteurs	<b>45</b>
<b>II.3.</b> Les Méthodes d'évaluation d'inhibition de la corrsion utilisées	<b>46</b>

<b>II.3.1.</b> Méthode de perte de masse (gravimétrie)	<b>46</b>
<b>II.3.2.</b> Etudes électrochimiques	<b>46</b>
<b>II.3.3.</b> Méthode théorique	<b>47</b>
<b>II.4.</b> Résultats et discussions	<b>48</b>
<b>II.4.1.</b> Etude gravimétrie	<b>48</b>
<b>II.4.1.1.</b> Effet de concentration	<b>48</b>
<b>II.4.1.2.</b> Effet de temps d'immersion	<b>49</b>
<b>II.4.1.3.</b> Effet de température	<b>50</b>
<b>II.4.1.4.</b> Isotherme d'adsorption	<b>56</b>
<b>II.4.2.</b> Mesures électrochimiques	<b>61</b>
<b>II.4.3.</b> Etude théorique	<b>66</b>
<b>II.5.</b> Conclusion	<b>69</b>
Référence bibliographique	<b>70</b>

### **Chapitre III**

Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier XC38 par des dérivés Thiadiazoliques

<b>III.1.</b> Introduction	<b>74</b>
<b>III.2.</b> Matériel et milieu d'étude	<b>74</b>
<b>III.2.1.</b> Matériel	<b>74</b>
<b>III.2.2.</b> Milieu d'étude	<b>74</b>
<b>III.2.3.</b> Les inhibiteurs	<b>74</b>
<b>III.3.</b> Résultats et discussions	<b>75</b>
<b>III.3.1.</b> Etude gravimétrie	<b>75</b>
<b>III.3.1.1.</b> Effet de concentration	<b>75</b>
<b>III.3.1.2.</b> Effet de temps d'immersion	<b>78</b>
<b>III.3.1.3.</b> Effet de température	<b>78</b>
<b>III.3.1.4.</b> Isotherme d'adsorption	<b>81</b>
<b>III.3.2.</b> Mesures électrochimie	<b>83</b>
<b>III.3.3.</b> Etude théorique	<b>86</b>
<b>III.4.</b> Conclusion	<b>88</b>
Référence bibliographique	<b>89</b>

**Chapitre IV**

Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier doux par le 2-amino-5-(2-méthoxy-phényl)-1,3,4-Thiadiazole (5-AMT)

<b>IV.1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Matériel et milieu d'étude</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.1.</b>	<b>Matériau</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.2.</b>	<b>Milieu acide</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.3.</b>	<b>L'inhibiteur</b>	<b>93</b>
<b>IV.3.</b>	<b>Resultants et discussions</b>	<b>93</b>
<b>IV.3.1.</b>	<b>Etude gravimétrique</b>	<b>93</b>
<b>IV.3.1.1.</b>	<b>Effect de concentration</b>	<b>93</b>
<b>IV.3.1.2.</b>	<b>L'effet du temps d'immersion</b>	<b>94</b>
<b>IV.3.1.3.</b>	<b>Effet de température</b>	<b>95</b>
<b>IV.3.1.4.</b>	<b>Isothermes d'adsorption</b>	<b>99</b>
<b>IV.3.2.</b>	<b>Mesures électrochimiques</b>	<b>102</b>
<b>IV.3.3.</b>	<b>Etude théorique</b>	<b>108</b>
<b>IV.3.4.</b>	<b>Analyse de surface par XPS</b>	<b>111</b>
<b>IV.4.</b>	<b>Conclusions</b>	<b>117</b>
	<b>Référence bibliographique</b>	<b>118</b>
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>123</b>

## Liste de tableaux

Page

## Chapitre II

## Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des dérivés pyrazoliques

<b>Tableau II.1.</b>	composition de l'acier XC38.	<b>44</b>
<b>Tableau II.2.</b>	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de P1 et P2 pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.	<b>48</b>
<b>Tableau II.3.</b>	Variation de l'efficacité d'inhibition P1 en fonction du temps d'immersion pour la concentration optimale à 30°C.	<b>49</b>
<b>Tableau II.4.</b>	Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC38 sans et avec P1 (5.10 <sup>-5</sup> M) et P2 (10 <sup>-4</sup> M) dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.	<b>50</b>
<b>Tableau II.5.</b>	Paramètres d'activation de la corrosion de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2.	<b>53</b>
<b>Tableau II.6.</b>	Effet de la température sur les vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition de l'acier XC38 avec et sans P1 et P2 dans HCl 1M.	<b>54</b>
<b>Tableau II.7.</b>	Paramètres d'activation thermodynamique de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2.	<b>56</b>
<b>Tableau II.8.</b>	Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M contenant du P1 et P2 à différentes concentrations à 30°C.	<b>59</b>
<b>Tableau II.9.</b>	Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition correspondante au système : l'acier XC38/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en l'absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2 à 30°C.	<b>63</b>
<b>Tableau II.10.</b>	Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M contenant les concentrations optimales de P1 et P2 à 30°C.	<b>66</b>
<b>Tableau II.11.</b>	Paramètres quanto-chimiques des composés P1 et P2.	<b>68</b>

## Chapitre III

## Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des dérivés Thiadiazoliques

<b>Tableau III.1.</b>	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 5-ATT et DMT pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.	<b>76</b>
<b>Tableau III.2.</b>	Variation de l'efficacité d'inhibition 5-ATT et DMT en fonction du temps d'immersion pour la concentration optimal (10 <sup>-3</sup> M) à 30°C.	<b>78</b>
<b>Tableau III.3.</b>	Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC38 sans et avec 5ATT et DMT (10 <sup>-3</sup> M) dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.	<b>79</b>

<b>Tableau III.4.</b>	Paramètres d'activation thermodynamique de la corrosion l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de concentration optimal (10 <sup>-3</sup> M) de 5-ATT et DMT.	<b>81</b>
<b>Tableau III.5.</b>	Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M contenant du 5-ATT et DMT à différent concentration à 30°C.	<b>82</b>
<b>Tableau III.6.</b>	Paramètres électrochimique et efficacité d'inhibition correspondante au système : l'acier XC38/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en l'absence et en présence de concentrations optimales de 5ATT et DMT à 30°C.	<b>84</b>
<b>Tableau III.7.</b>	Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M contenant les concentrations optimales de 5-ATT et DMT à 30°C.	<b>85</b>
<b>Tableau III. 8.</b>	Paramètres quato-chimiques des composés 5-ATT et DMT.	<b>87</b>

### Chapitre IV

#### Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier doux par le 2-amino-5-(2-méthoxy-phényl)-1,3,4-Thiadiazole (5-AMT)

<b>Tableau IV.1.</b>	Composition massique de l'acier doux.	<b>92</b>
<b>Tableau IV.2.</b>	Vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 5-AMT pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.	<b>93</b>
<b>Tableau IV.3.</b>	Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier doux sans et avec différentes concentrations de 5-AMT dans HCl 1M.	<b>96</b>
<b>Tableau IV.4.</b>	Paramètres d'activation thermodynamiques de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des différents concentration de 5-AMT.	<b>98</b>
<b>Tableau IV.5.</b>	Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M contenant du 5-AMT à différentes concentrations.	<b>100</b>
<b>Tableau IV.6.</b>	Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de corrosion d'acier doux/HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de 5-AMT.	<b>103</b>
<b>Tableau IV.7.</b>	Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M contenant les différentes concentrations de 5-AMT à 30°C.	<b>106</b>
<b>Tableau IV.8.</b>	Résistance de polarisation et efficacité d'inhibition pour le système : l'acier doux / HCl 1M en absence et en présence 5-AMT à 30°C.	<b>107</b>
<b>Tableau IV.9.</b>	Les valeurs de l'efficacités inhibiteurs de système : acier doux /5-AMT ou 5-ATT (5.10 <sup>-4</sup> M) dans HCl 1M à 30°C obtenus par des différentes méthodes d'évaluation.	<b>108</b>
<b>Tableau IV.10.</b>	Paramètres quato-chimiques des composés 5-ATT et 5-AMT.	<b>110</b>

**Tableau IV.11.** Énergies des liaisons (eV), intensité relative et leur contribution pour les principales lignes de cœur observés sur 5-AMT pur et acier doux/HCl 1M/5-ATT. **115**

Liste de Figures

Page

Chapitre I :

Généralités sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion

<b>Figure I.1.</b>	Corrosion du fer en milieu acide.	<b>4</b>
<b>Figure I.2</b>	Classification des inhibiteurs de corrosion.	<b>6</b>
<b>Figure I.3.</b>	Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présences d'inhibiteur.	<b>7</b>
<b>Figure I.4.</b>	Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présences d'inhibiteur.	<b>8</b>
<b>Figure I.5.</b>	Les modes d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique.	<b>10</b>
<b>Figure I.6.</b>	Adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique.	<b>11</b>
<b>Figure I.7.</b>	Processus interfaciales métal/solution.	<b>13</b>
<b>Figure I.8.</b>	Représentation du courbe Tafel.	<b>14</b>
<b>Figure I. 9.</b>	Représentation graphique de l'impédance électrochimique : (a) plan de Nyquist, (b) plan de Bode.	<b>15</b>
<b>Figure I.10.</b>	Diagramme de Nyquist et leur modélisation en circuit électrique équivalent (CEE) pour un système de simple transfert de charge.	<b>17</b>
<b>Figure I.11.</b>	Diagramme de Nyquist et leur modélisation en CEE pour un système avec étape de diffusion.	<b>17</b>
<b>Figure I.12.</b>	Diagramme de Nyquist et leur modélisation en CEE pour un système vérifiant l'hypothèse de Nernst.	<b>18</b>

Chapitre II

Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier XC38 par des dérivés pyrazoliques

<b>Figure II.1.</b>	5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-(4-(diméthyl-amino)-styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (P1).	<b>45</b>
<b>Figure II.2.</b>	5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (P2).	<b>45</b>
<b>Figure II.3.</b>	Droites d'Arrhenius du système : acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de P1 et P2.	<b>52</b>

<b>Figure II.4.</b>	Droites de transition d'Arrhenius du système : acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de P1 et P2.	<b>52</b>
<b>Figure II.5.</b>	Droites d'Arrhenius du système : acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de P1 et P2.	<b>55</b>
<b>Figure II.6.</b>	Droites de transition d'Arrhenius du système : acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de P1 et P2.	<b>55</b>
<b>Figure II.7.</b>	Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M à différentes concentrations en P1.	<b>58</b>
<b>Figure II.8.</b>	Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M et HCl 1M à différentes concentrations en P2.	<b>58</b>
<b>Figure II.9.</b>	Le mécanisme d'adsorption de P1 sur la surface d'acier XC38 dans HCl 1M.	<b>60</b>
<b>Figure II.10.</b>	Le mécanisme d'adsorption de P1 sur la surface d'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.	<b>60</b>
<b>Figure II.11.</b>	Courbes potentiel-temps en circuit ouvert pour l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de P1 et P2.	<b>61</b>
<b>Figure II. 12.</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2 à 30°C.	<b>62</b>
<b>Figure II.13.</b>	Diagrammes de Nyquist du système : acier XC38 / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence de concentration optimale de P1 (5.10 <sup>-5</sup> M) et P2 (10 <sup>-4</sup> M) à 30°C.	<b>64</b>
<b>Figure II.14.</b>	Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist.	<b>64</b>
<b>Figure II.15.</b>	Structure optimisée et distribution électronique HOMO et LUMO du P1 et P2 obtenue à partir de la méthode B3LYP / 6-311 G (d, p).	<b>67</b>

### Chapitre III

#### Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier XC38 par des dérivés Thiadiazoliques

<b>Figure III.1.</b>	5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol (5-ATT).	<b>75</b>
<b>Figure III.2.</b>	2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole (DMT).	<b>75</b>
<b>Figure III.3.</b>	Courbe représente de l'efficacité inhibitrice en présence des différentes concentrations de 5-ATT et DMT aux milieux : (a) HCl 1M, (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.	<b>77</b>
<b>Figure III.4.</b>	Droites d'Arrhenius de corrosion de l'acier XC38 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en absence et en présence de 5-ATT et DMT.	<b>80</b>

<b>Figure III.5.</b>	Droites de transition d'Arrhenius de corrosion de l'acier XC38 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en absence et en présence de 5-ATT et DMT.	<b>80</b>
<b>Figure III.6.</b>	Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M à différentes concentrations en 5-ATT et DMT.	<b>82</b>
<b>Figure III.7.</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de concentration optimale de 5-ATT et DMT à 30°C.	<b>83</b>
<b>Figure III.8.</b>	Diagrammes de Nyquist du système : acier XC38/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en présence et en absence de concentration optimale de 5-ATT et DMT à 30°C.	<b>84</b>
<b>Figure III.9.</b>	Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist.	<b>85</b>
<b>Figure III.10.</b>	Structure optimisée et distribution électronique HOMO et LUMO du 5-ATT et DMT obtenue à partir de la méthode B3LYP / 6-311 G (d, p).	<b>86</b>

## Chapitre IV

### Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier doux par le 2-amino-5-(2-méthoxy-phényl)-1,3,4-Thiadiazole (5-AMT)

<b>Figure IV.1.</b>	2-Amino-5-[2-méthoxy-phényl]-1,3,4-Thiadiazole (5-AMT).	<b>93</b>
<b>Figure IV.2.</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice de 5-AMT en fonction de temps d'immersion à 30°C.	<b>95</b>
<b>Figure IV.3.</b>	Droite d'Arrhenius de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de 5-AMT.	<b>97</b>
<b>Figure IV.4.</b>	Droite de transition d'Arrhenius de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de 5-AMT.	<b>98</b>
<b>Figure IV.5.</b>	Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 5-AMT et à différentes température (30-60 °C)	<b>100</b>
<b>Figure IV.6.</b>	La variation d'énergie libre d'adsorption $\Delta G_{ads}^{\circ}$ en fonction de température T.	<b>102</b>
<b>Figure IV.7.</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans HCl 1M seul (a) et en présence de différentes concentrations en 5-AMT (b).	<b>103</b>
<b>Figure IV.8.</b>	Diagrammes de Nyquist du système : acier doux/HCl 1M en présence et en absence des différentes concentrations de 5-AMT à 30°C.	<b>105</b>
<b>Figure IV.9.</b>	Diagramme de Bode du système : acier doux/HCl 1M en présence et en absence des différentes concentrations de 5-AMT à 30°C.	<b>105</b>

<b>Figure IV.10.</b>	Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist.	<b>106</b>
<b>Figure IV.11.</b>	Structure optimisée et distribution électronique HOMO et LUMO du 5-ATT et 5-AMT obtenue à partir de la méthode B3LYP / 6-31 G (d, p).	<b>109</b>
<b>Figure IV.12.</b>	Spectres XPS : (a) pour 5-AMT pur (b) pour le système : acier doux / HCl 1M /5-AMT.	<b>112</b>
<b>Figure IV.13.</b>	Spectres XPS déconvolués de C 1s, N 1s, O 1s et S 2p pour le 5-AMT pur.	<b>113</b>
<b>Figure IV.14.</b>	Spectres XPS déconvolués de C 1s, N 1s, O 1s, Fe 2p et Cl 2p pour le système : acier doux/ HCl 1M/ 5-AMT.	<b>114</b>

Liste des abréviations

$\theta$	Fraction des sites occupés.
$\beta_a$	Pente de Tafel anodique.
$\beta_c$	Pente de Tafel cathodique.
$\mu$	Moment dipolaire.
$\chi$	Electronégativité.
$\eta$	La dureté chimique.
$\sigma$	la douceur.
$\omega$	L'indice d'électrophilicité.
$\Delta m$	Perte de masse.
$\Delta E$	Le gap (écart énergétique).
$\Delta N$	Fraction d'électron transféré.
$\Delta H_a$	Enthalpie d'activation.
$\Delta S_a$	Entropie d'activation.
$\Delta H_{ads}^\circ$	Enthalpie libre d'activation.
$\Delta S_{ads}^\circ$	Entropie libre d'activation.
$\Delta G_{ads}^\circ$	Energie libre d'activation.
<b>5-AMT</b>	2-amino-5-(2-méthoxyphényl)-1,3,4-Thiadiazole.
<b>5-ATT</b>	5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol.
<b>A</b>	Facteur pré-exponentiel.
<b>C<sub>inh</sub></b>	Concentration en inhibiteur.
<b>C<sub>dl</sub></b>	Capacité de double couche.
<b>CEE</b>	Circuit électrique équivalent.
<b>CPE</b>	Élément de phase constante.
<b>DFT</b>	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b>DMT</b>	2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole.
<b>E</b>	Potentiel.
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potentiel de corrosion.
<b>E<sub>0</sub></b>	Potentiel de charge nulle.
<b>E<sub>OCP</sub></b>	Potentiel à circuit ouvert.
<b>E<sub>a</sub></b>	Energie d'activation.
<b>E<sub>HOMO</sub></b>	Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.
<b>E<sub>LUMO</sub></b>	Energie de la plus basse orbitale moléculaires no-occupée.
<b>EA</b>	Affinité électronique.

<b>EI<sub>w</sub>%</b>	Efficacité inhibitrice par méthode gravimétrique.
<b>EI<sub>Tafel</sub>%</b>	Efficacité inhibitrices par la méthode électrochimie (courbe de Tafel).
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
<b>h</b>	Constante de Planck.
<b>HOMO</b>	La plus haute orbitale moléculaire occupée.
<b>i</b>	Courant.
<b>I<sub>corr</sub></b>	Courant de corrosion en absence d'inhibiteur.
<b>I'<sub>corr</sub></b>	Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.
<b>IE</b>	Energie d'ionisation.
<b>K<sub>ads</sub></b>	Constante d'équilibre d'adsorption.
<b>LUMO</b>	La plus basse orbitale moléculaires no-occupée.
<b>M</b>	Métal.
<b>m<sub>i</sub></b>	Masse initial d'échantillon.
<b>m<sub>f</sub></b>	Masse final d'échantillon.
<b>N<sub>A</sub></b>	Nombre d'Avogadro.
<b>P1</b>	5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-(4-(diméthyl-amino)-styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide.
<b>P2</b>	5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide.
<b>R</b>	Constante de gaz parfait.
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation.
<b>R<sub>e</sub></b>	Résistance d'électrolyte.
<b>R<sub>d</sub></b>	Résistance de diffusion.
<b>R<sub>t</sub></b>	Résistance de transfert de charge.
<b>S</b>	Surface de l'acier.
<b>t</b>	Temps d'immersion.
<b>T</b>	Température.
<b>V<sub>corr</sub></b>	Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.
<b>V'<sub>corr</sub></b>	Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.
<b>Z<sub>F</sub></b>	Impédance Faradique.
<b>Z<sub>w</sub></b>	Impédance de Warburg.



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## INTRODUCTION GENERAL

La corrosion est un phénomène mondial qui cause un grand préjudice à l'économie et à la pollution de l'environnement. Divers installations et équipement industriels sont constitués des matériaux métalliques et des alliages dont les propriétés se détériorent en raison de leur interaction avec leur environnement.

Généralement, les solutions acides en particulier l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont très employées dans l'industrie, notamment dans le décapage ou le nettoyage à l'acide, l'élimination des dépôts localisés, du fait de l'agressivité de ces solutions acides la vitesse de corrosion augmente, ce qui nécessite l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion pour contrôler et limiter l'oxydation du métal puis sa dissolution. Toutefois, le choix d'un inhibiteur doit tenir compte de plusieurs paramètres tels que : la nature du métal, le type d'acide utilisé et sa concentration, la température, la présence des substrats dissous, etc.

Ces dernières années, l'utilisation des inhibiteurs organiques dans les milieux acides est un champ de recherche très actif, ces recherches montrent que l'effet d'inhibition dépend principalement des propriétés structurales des inhibiteurs ce qui fait appel à l'utilisation de la chimie théorique. D'une manière générale, les inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leur structure des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, l'oxygène et des hétérocycles.

L'inhibition de corrosion au moyen de ces composés résulte de leur adsorption sur la surface métallique, ces phénomènes d'adsorption peuvent interférer par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre l'agent corrosif. La nature, la charge de métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte sont des paramètres qui influent sur les deux types d'adsorption.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du pouvoir inhibiteur des composés organiques hétérocycles de type thiadiazole et pyrazole sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide chlorhydrique HCl 1M et l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à l'aide de la méthode de perte de poids et des techniques électrochimiques (courbes de polarisation, impédance électrochimique) ainsi que des calculs théoriques par la méthode de DFT/B3LYP.

## INTRODUCTION GENERAL

---

Ce manuscrit comporte 4 chapitres :

Le premier chapitre présente un aperçu général sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion, une présentation des techniques d'évaluation de corrosion, suivie par une revue bibliographiques liées à l'utilisation des composés hétérocycles de type thiadiazole et pyrazole comme des inhibiteurs de corrosion des aciers en milieux acides.

Le deuxième chapitre présente l'étude du pouvoir inhibiteur de 5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-(4-(diméthyl-amino)-styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**P1**) et 5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**P2**) sur la corrosion de l'acier XC38 en milieux acides HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M .

Le troisième chapitre présente et de la même façon que le chapitre précédent une étude de pouvoir inhibiteur des composés hétérocycles de type Thiadiazole 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole 2-Thiol (5-ATT) et le 2,5 -Dimercapto 1,3,4 Thiadiazole (DMT).

L'étude d'effet de 2-amino-5-(2-méthoxy-phényl)-1,3,4-thiadiazole (5-AMT) sur l'inhibition de corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique HCl 1M est présentée dans le quatrième chapitre.

Cette thèse est clôturée par une conclusion générale.



# Chapitre I

## **Généralités sur la corrosion et l'inhibiteur de la corrosion**



## **I. Généralités sur la corrosion**

Les métaux notamment les aciers sont des matériaux remarquables dans la technologie industrielle grâce à leur large application (partie critique des machines, moyen de transport, centrales électrique et autre constrictio, etc.), leur faible coût et leurs propriétés mécaniques supérieures. Ils contiennent une grande partie de fer qui tend à se corroder dans les milieux aquatiques en particulière dans les solutions acides [1-2].

### **I.1. Définition**

Du point de vue étymologique, le terme “corrosion” vient du mot latin “corroder” qui signifie ronger et attaquer, c’est un phénomène connu depuis longtemps. Plusieurs définitions de ce dernier ont été données et certaines d'entre elles sont :

- Un phénomène indésirable qui détruit l'éclat et la beauté des objets et raccourcit leur durée de vie.
- Un gaspillage de surface qui se produit lorsque les métaux sont exposés à des environnements réactifs.
- Un résultat de l'interaction entre un métal et des environnements qui entraîne sa destruction progressive.
- Un aspect de la décomposition des matériaux par des agents chimiques ou biologiques.
- Une détérioration des matériaux résultant de la réaction avec leur environnement.
- Une attaque destructrice d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement [3].
- Un phénomène dû à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement [4].

### **I.2. Les modes de corrosion**

#### **I.2.1. La corrosion chimique**

C’est une dégradation du surface métallique en contact avec un gaz ou un liquide chimique non électrolyte, le plus souvent, à température élevée, sans échange d’électrons.

#### **I.2.2. La corrosion électrochimique**

C’une dégradation de la surface métallique en présence d’électrolyte (milieu acide tel que l’acide chlorhydrique où l’acide sulfurique). D'une façon générale la définition qui apparait décrire le mieux ce phénomène est celle retenue par la norme ISO : « interaction physico-

chimique entre le métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs ». Cette interaction est généralement de nature électrochimique [5].

Par exemple, la réaction de corrosion du fer est bien définie comme étant une réaction électrochimique qui se divise en deux réactions partielles.

a) L'oxydation du métal (Fe) et une réaction qui entraîne la libération des électrons, c'est une réaction anodique. Elle se fait selon la réaction suivante :



b) Les électrons libérés par la réaction anodique peuvent être capturé par un agent oxydant présent dans la solution acide, ce qui implique sa réduction (proton  $\text{H}^+$ ) selon la réaction cathodique suivante :



Donc on peut constater que la réaction de corrosion nécessite le passage des ions en solution et le transfert des électrons. La réaction globale s'écrit comme suit :

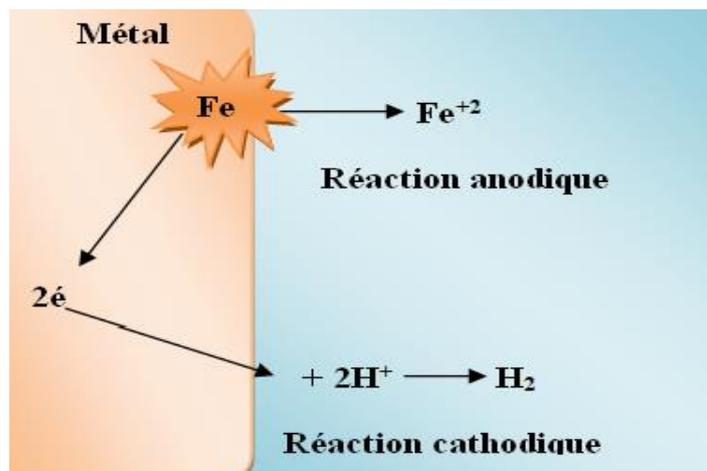


Figure I.1. Corrosion du fer en milieu acide.

### **I.2.3. La corrosion bactérienne**

La corrosion bactérienne rassemble « tous les phénomènes de corrosion où des bactéries agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme » [6].

### **I.3. Aspect économique de la corrosion**

La corrosion est un problème majeur dans notre vie quotidienne, certains la considèrent comme un processus de destruction naturel comme les tremblements de terre ou les volcans [3]. On estime que ce phénomène détruit le quart de production mondiale de l'acier chaque année. Il entraîne une défaillance de divers équipements de l'industrie qui devient la cause de gaspillage de matière et de l'énergie, perte de production, contamination chimique, pollution d'air, du sol et de l'eau, ainsi que la fermeture des usines, des stations, des centrales électriques, des raffineries. Ces problèmes présentent un facteur très important dans les détériorations d'économies.

### **I.4. Prévention et lutte contre la corrosion**

A cause de l'importance des problèmes qui sont posés par ce phénomène indésirable, de nombreuses recherches ont été établies depuis le début du 19<sup>ème</sup> siècle jusqu'à maintenant, ces recherches sont basées sur l'utilisation des inhibiteurs comme première ligne de défense contre la corrosion afin de protéger les métaux dans des processus tels que les bains d'acide sulfurique. Les ingénieurs font des efforts pour comprendre les différents mécanismes mis en jeu dans le but d'améliorer les procédés capables de lutter contre ce fléau. Il est à noter que depuis les années cinquante, les chercheurs ont utilisé les techniques électrochimiques pour évaluer le pouvoir inhibiteur des différents composés.

### **I.5. Inhibiteurs de la corrosion**

#### **I.5.1. Définition**

Les inhibiteurs de la corrosion constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ils sont souvent connus comme la première ligne de défense. Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible quantité (concentration) au milieu corrosif ralentit, retarde ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [7-8].

### I.5.2. Propriétés

Suivant leur définition, un inhibiteur de corrosion doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal en conservant ses propriétés physico-chimique.
- Être efficace à faible concentration.
- Être stable en présence des autres constituants (ne réagit pas avec eux) et aux températures d'utilisation.
- Être compatible avec les normes de non toxicité.

### I.6. Classement des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes classes, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières.

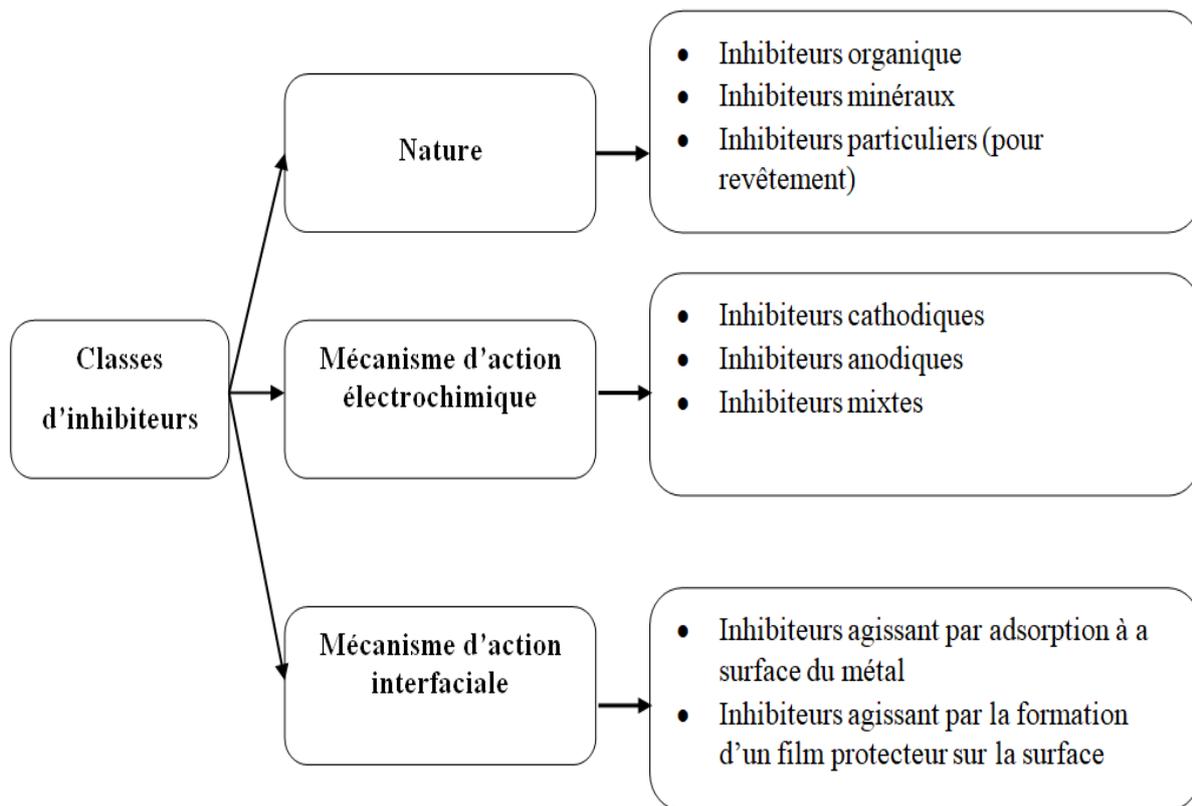


Figure I.2. Classification des inhibiteurs de corrosion.

### I.6.1. Selon la nature

#### I.6.1.1. Les inhibiteurs organiques

Dans les milieux acides, les composés organiques à base d'azote, de soufre, d'oxygène, de phosphore, et leurs dérivés, sont utilisés comme inhibiteurs grâce à leur efficacité dans une large gamme de températures, de leur compatibilité avec les matériaux protégés, leur bonne solubilité et de leur toxicité relativement faible [9].

#### I.6.1.2. Les inhibiteurs inorganiques

Sont largement utilisés dans les milieux neutres ou alcalins et rarement dans les milieux acides, leur utilisation est souvent limitée à cause de leur toxicité. Ils se divisent en deux types :

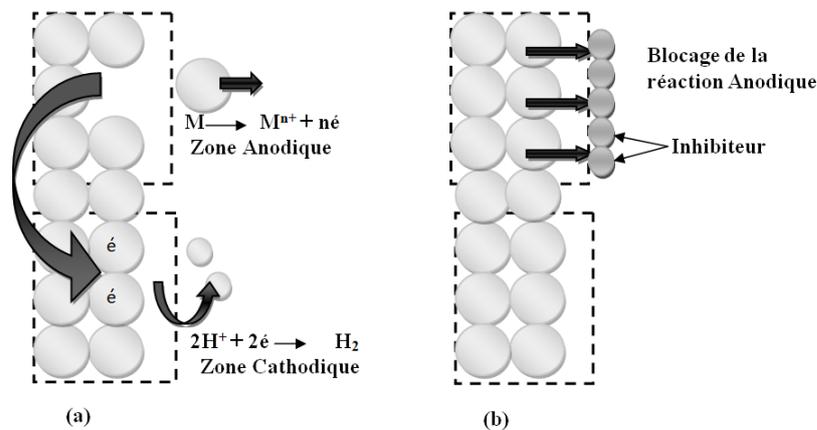
- Anioniques : les oxo-anions de type  $(MO_4^{X-})$ , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates [10].
- Cationiques : les cations sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ .

### I.6.2. Selon leur mécanisme d'action électrochimique

Selon leur réaction, les inhibiteurs peuvent être classés en trois catégories :

#### I.6.2.1. Les inhibiteurs anodiques

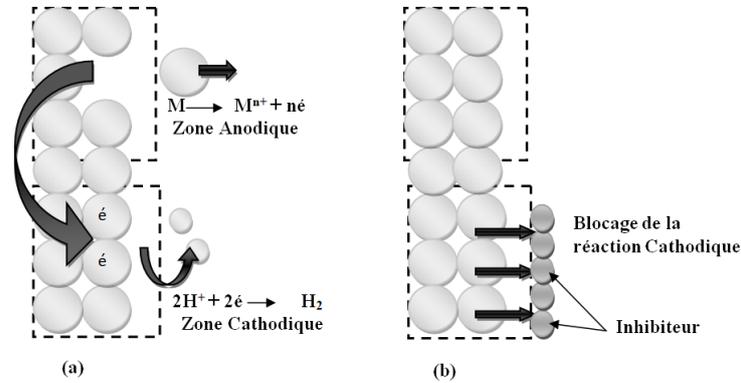
Ces types d'inhibiteurs réagissent avec la surface métallique et bloquent les sites actifs de la surface de métal, ce qui déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs positives et ralentit l'oxydation du métal (figure I.3).



**Figure I.3.** Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur

### I.6.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Ce sont des inhibiteurs qui sont adsorbés sur la surface cathodique afin de bloquer la réaction de réduction de proton  $H^+$  et déplace le potentiel vers les valeurs négatives (figure I.4).



**Figure I.4. Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur**

### I.6.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Ce sont des inhibiteurs qui influencent à la fois les deux vitesses de réaction anodique et cathodique, avec une légère variation de potentiel [9].

## I.6.3. Selon leur mécanisme d'action interfaciale

Selon la classification de mécanisme réactionnel on peut distinguer trois types :

### I.6.3.1. Passivation

C'est la propriété caractéristique des inhibiteurs minéraux oxydant. En général, ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche protectrice d'oxyde/hydroxyde formée naturellement sur la surface de métal. Parmi ces inhibiteurs, l'ion chromate est considéré comme l'inhibiteur passivant par excellence, mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité limite son utilisation.

### I.6.3.2. Précipitation ou conversion chimique

Certains inhibiteurs provoquent la formation d'un film superficiel par précipitation des sels ou de complexes métalliques insolubles à la surface du métal. Généralement les sels comme : les silicates, les phosphores et les polyphosphates précipitent facilement sous forme d'un film

superficiel qui réduit l'accessibilité de l'oxygène à la surface de métal et bloque partiellement la dissolution anodique.

### I.6.3.3. Adsorption

Généralement les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont des inhibiteurs organiques qui possèdent un hétéroatome (l'azote, l'oxygène, le soufre, le phosphore, ...) comme un centre actif pour se fixer sur le métal. En plus ces inhibiteurs présentent des doubles, triples liaisons ou des cycles aromatiques qui sont caractérisés par une forte coordination avec les différents métaux [11-13]. Ce phénomène de surface aura lieu par remplacement des molécules d'eau adsorbées à la surface métallique par des molécules organiques selon la réaction suivante :



où  $\text{Org}_{(sol)}$  : molécules organiques dans la phase aqueuse,  $\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$  : les molécules d'eau adsorbée sur la surface,  $x$  : nombre des molécules d'eau remplacée par une molécule organique adsorbée [10-14].

Ces adsorbats organiques peuvent être adsorbé physiquement ou chimiquement sur la surface métallique [14-15], cette adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que [9-11] :

- Le type d'électrolyte (nature d'acide) et sa concentration.
- La structure d'inhibiteur.
- La nature et la charge de surface.
- Le type de milieu (pH).

La charge de métal est définie par la position du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ). Si le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  est inférieur au potentiel de la charge nulle  $E_0$ , la surface de métal sera chargée négativement et l'adsorption des cations sera favorisée. Dans le cas contraire la surface est chargée positivement et l'adsorption des anions est favorisée [11].

#### I.6.3.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

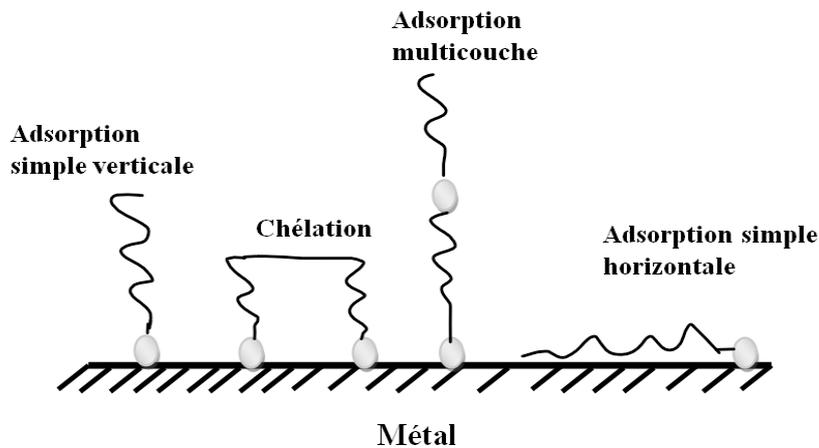
C'est une réaction réversible provoquée par des interactions électrostatiques entre la surface de métal chargée et les molécules de l'inhibiteur [8].

### I.6.3.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

C'est une réaction irréversible, spécifique pour chaque métal **provoqué** par le transfert des électrons et la formation des liaisons chimiques stables entre l'orbitale (d) ou (p) des atomes de métal et les paires isolées d'atomes (N, O, S, P, ...) et/ou les orbitales  $\pi$  des anneaux (cycles) aromatiques.

La capacité d'une adsorption chimique dépend principalement de différents facteurs physico-chimiques comme : le groupe fonctionnel, le facteur stérique, l'aromaticité, la densité électronique, le caractère d'orbitale (d) ou (p) du métal et la structure électronique des inhibiteurs ainsi que leur poids [11]. Les inhibiteurs absorbés forment avec le métal une monocouche ou multicouche comme le montre la figure I.5.

Il est à noter que, les deux types d'adsorption (physique et chimique) forment une couche qui fonctionne comme une barrière et qui bloque les sites actifs de la surface métallique et isole le métal du phénomène de corrosion [9-13,16].

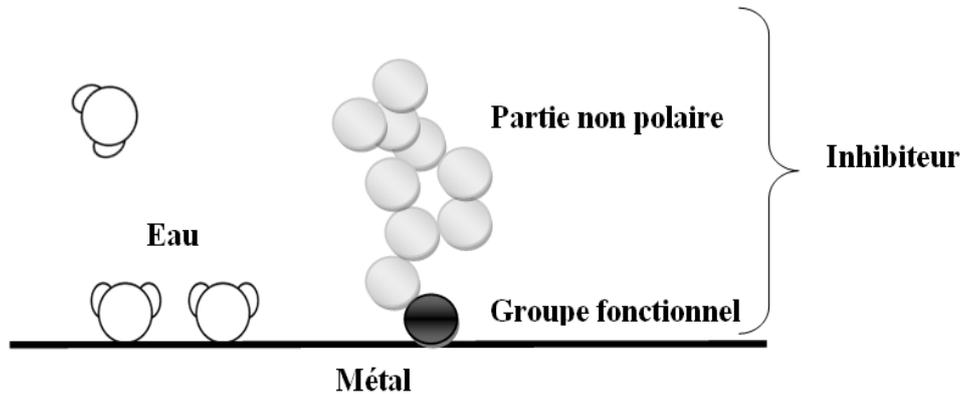


**Figure I.5.** Les modes d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique

## I.7. Les inhibiteurs en milieu acide

Comme cela a été décrit précédemment, la plupart des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des molécules organiques qui agissent par adsorption sur la surface métallique. Ces composés contiennent généralement deux parties, la première partie, polaire hydrophile, constituée de groupement fonctionnel (centre actif avec de hétéroatomes tels que : N, O, S, P, ...). La deuxième, non polaire hydrophobe et relativement volumineuse constituant

généralement de carbone et d'hydrogène. Les molécules organiques sont liées directement via leur groupement fonctionnel en déplaçant les molécules d'eau de la surface métallique, et l'extrémité non polaire bloque partiellement la surface active ce qui repousse les espèces corrosives.



**Figure I.6.** Adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique

Selon plusieurs chercheurs, il existe une règle empirique selon laquelle la tendance d'efficacité de l'inhibiteur augmente avec la diminution de l'électronégativité des hétéroatomes de centre active; l'ordre d'efficacité inhibitrice varie comme suit :  $O < N < S < P$  [9,15]. Ainsi les recherches montrent que l'inhibiteur organique qui contient à la fois l'azote et le soufre dans sa structure moléculaire est plus efficace comparativement à ceux qui contiennent qu'un seul de ces atomes [17-23]. D'autre part, l'augmentation d'une chaîne aliphatique augmente la taille, le poids et l'efficacité d'inhibiteur [9].

### **I.8. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par plusieurs isothermes d'adsorption [24] telles que les isothermes de Langmuir, de Temkin, de Freundlich, de Frumkin, etc.

D'une manière générale, le meilleur ajustement des résultats est obtenu avec l'utilisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, qui suppose l'existence d'un nombre fixe de sites à la surface métallique. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, il néglige les interactions entre les particules adsorbées [4].

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur  $(0 < \theta < 1)$ .

La relation de Langmuir est donnée sous sa forme linéaire :

$$C_{inh}/\theta = 1/b + C_{inh} \quad (6)$$

où  $b$  est le coefficient d'adsorption.

## **I.9. Les méthodes d'évaluation de corrosion**

Durant les dernières décennies une quantité considérable de méthodes expérimentales ont été adoptées pour évaluer la performance (efficacité) et le mécanisme d'inhibition des composés organiques.

### **I.9.1. La méthode de perte de poids**

Appelée aussi technique pondérale ou gravimétrie, c'est une simple méthode qui ne nécessite pas un appareillage important mais elle ne permet pas l'accès aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de 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 :

$$V_{corr} = \Delta m / S.t \quad (7)$$

où,  $\Delta m = m_i - m_f$  : la perte de masse en mg avec  $m_i$  est la masse de l'échantillon avant l'immersion et  $m_f$  est la masse de l'échantillon après immersion.

$S$  : la surface d'échantillon en  $cm^2$ .

$t$  : le temps d'immersion en heure.

$V_{corr}$  : la vitesse de corrosion en  $(mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$ .

L'efficacité d'inhibition dans ce cas est calculée par la relation suivante :

$$EI_w \% = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \times 100 \quad (8)$$

où  $V_{corr}$  et  $V'_{corr}$  sont respectivement les valeurs de vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion.

## I.9.2. Les méthodes électrochimiques

Généralement, tout métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque a une tendance à libérer un ou plusieurs électrons. Les cations formés passent en solution sous forme d'ions solvatés  $M^{+n}$ . Une répartition des charges va être établie au niveau de l'interface métal/solution créant ainsi une double couche électrique. Celle-ci peut être considérée comme un condensateur électrique qui est décrit en électrochimie par la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ). Les méthodes électrochimiques ont pour but d'étudier et d'expliquer les divers processus responsables de la corrosion et l'inhibition se produisant à l'interface métal/solution, et de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation du métal (Figure I.7).

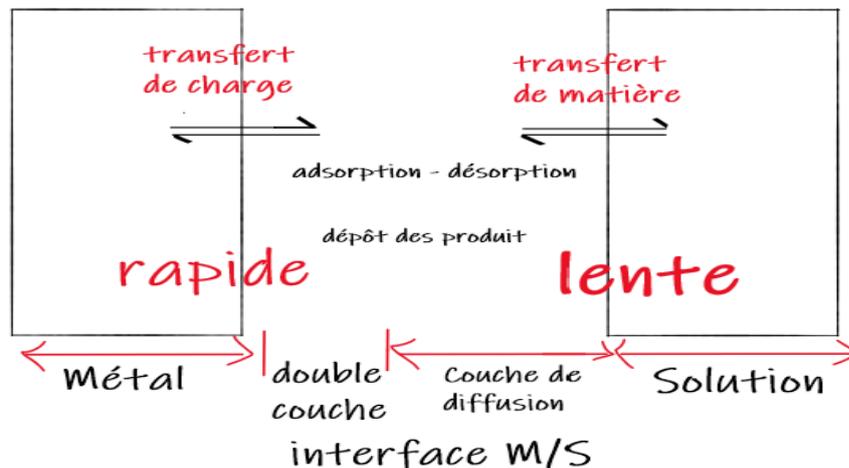


Figure I.7. Processus interfaciales métal/solution.

### I.9.2.1. Méthodes électrochimiques stationnaires

C'est une simple technique basée sur la polarisation des systèmes électrochimiques. Elle permet d'établir une relation entre le potentiel  $E$  et le courant  $i$ . Sa relation peut être faite de deux façons :

- Soit en mode potentiostatique, où on contrôle le potentiel et on mesure le courant résultant  $i = f(E)$ .
- Soit en mode galvanostatique, où on contrôle le courant et on mesure le potentiel résultant  $E = f(i)$ .

A l'aide d'un potentiostat on applique des différents potentiels et on mesure le courant qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail (métal en solution) et le contre-électrode, ce qui nous permet de tracer la courbe de polarisation  $i = f(E)$  et

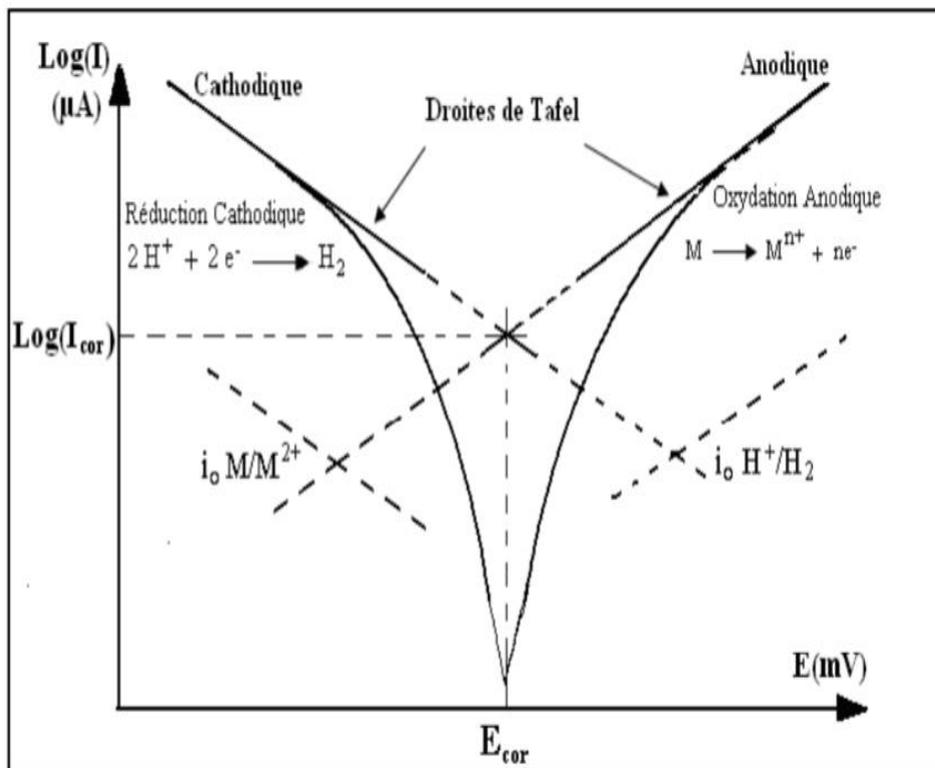
qui est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique des étapes les plus lentes du processus globale à l'interface métal/solution.

Les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'une solution agressive sont : la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel anodique et cathodique ( $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ). Tous ces paramètres peuvent être obtenus expérimentalement par le tracé de courbe de Tafel (figure I.8).

L'efficacité d'inhibition ( $EI_{Tafel}$  (%)) dans ce cas est déterminée à partir des valeurs des densités de courant et peut être obtenu par la relation suivante :

$$EI_{Tafel} (\%) = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \quad (9)$$

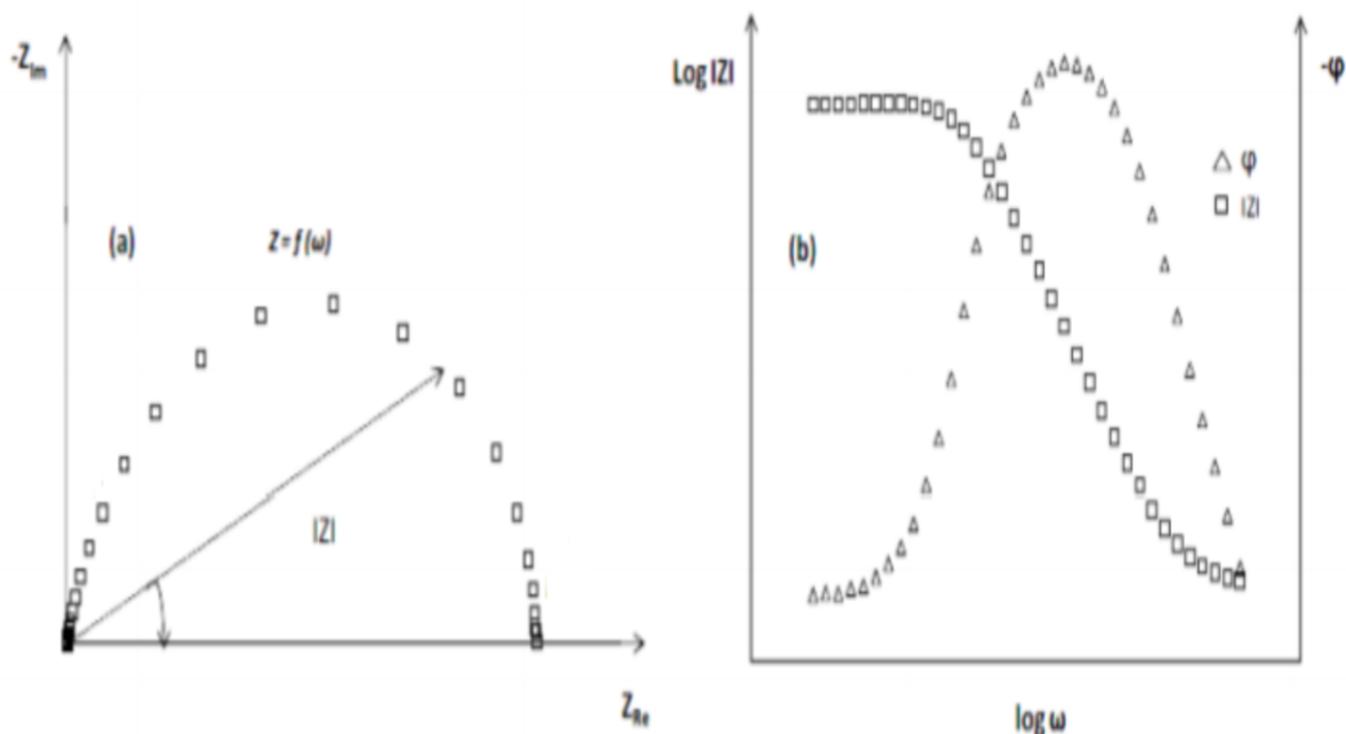
où,  $I_{corr}$  et  $I'_{corr}$  sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.



**Figure I.8.** Représentation du courbe Tafel.

### I.9.2.2. Méthodes électrochimiques non stationnaires (transitoires)

C'est la méthode d'impédance électrochimique, qui est une technique courante basée sur l'application d'un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude on suit ensuite la réponse sinusoïdale du courant (ou de potentiel) pour les différentes fréquences de signal de perturbation. Cette réponse est déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au signal appliqué. On utilise un instrument de courant alternatif et un logiciel approprié disponible pour analyser les données. La représentation graphique de cette méthode se fait de deux façons. Soit selon le plan de Bode, qui représente deux courbes le logarithme du module de l'impédance et le déphasage en fonction de logarithme de fréquence ou selon le plan de Nyquist, qui est une représentation de la partie imaginaire ( $-Z_{im}$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z_{Re}$ ).



**Figure I. 9.** Représentation graphique de l'impédance électrochimique : (a) plan de Nyquist, (b) plan de Bode.

Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface de l'électrode de travail (métal en solution) lors l'application de fréquence sinusoïdale peut être modélisé par un composant électrique tel que :

- ❖ **Résistance d'électrolyte  $R_e$**  : Dépend principalement de la nature, le type, la concentration des ions présents dans la solution.
- ❖ **Capacité de double couche  $C_{dl}$**  : Correspond à la région interfaciale métal /solution formée par l'adsorption des ions provenant de la solution sur la surface d'électrode. Elle est modélisée dans le plan de Nyquist par un demi-cercle parfait.
- ❖ **Élément de phase constante CPE** : Dans la réalité la présence d'hétérogénéités de surface, la modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité à constante de temps, nommée élément constante de phase (CPE).
- ❖ **Résistance de transfert de charge  $R_t$**  : Dans le cas d'une électrode plongée dans une solution électrolyte contenant des espèces Ox/Red, le transfert des charges entre ces espèces est bien observé lors de l'application du potentiel d'électrode.  
L'obtention des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte, et l'accès aux paramètres physique décrivant l'état du système comme ( $C_{dl}$  ou CPE : capacité de double couche,  $R_t$  : la résistance de transfert de charge) se font par l'interprétation de diagramme de Nyquist et leur modélisation en circuit électrique.

- **Cas d'un système avec un simple transfert de charge :**

Pour une adsorption simple, le diagramme de Nyquist représente une seule boucle capacitive de diamètre égale à la résistance de transfert de charge  $R_t$  qui, modélisé par un circuit électrique équivalent (circuit de Randles) contient trois paramètres  $R_e$ ,  $C_{dl}$ ,  $R_t$ . Dans le cas réel, le tracé de Nyquist présente des demi-cercles efforcés (aplatis) qui se réfèrent généralement à la dispersion de fréquence qui a été attribuée à différents phénomènes physiques tels que la rugosité et l'hétérogénéité de surface métallique [25]. La capacité de double couche  $C_{dl}$  dans ce cas est remplacée par l'élément de phase constante CPE.

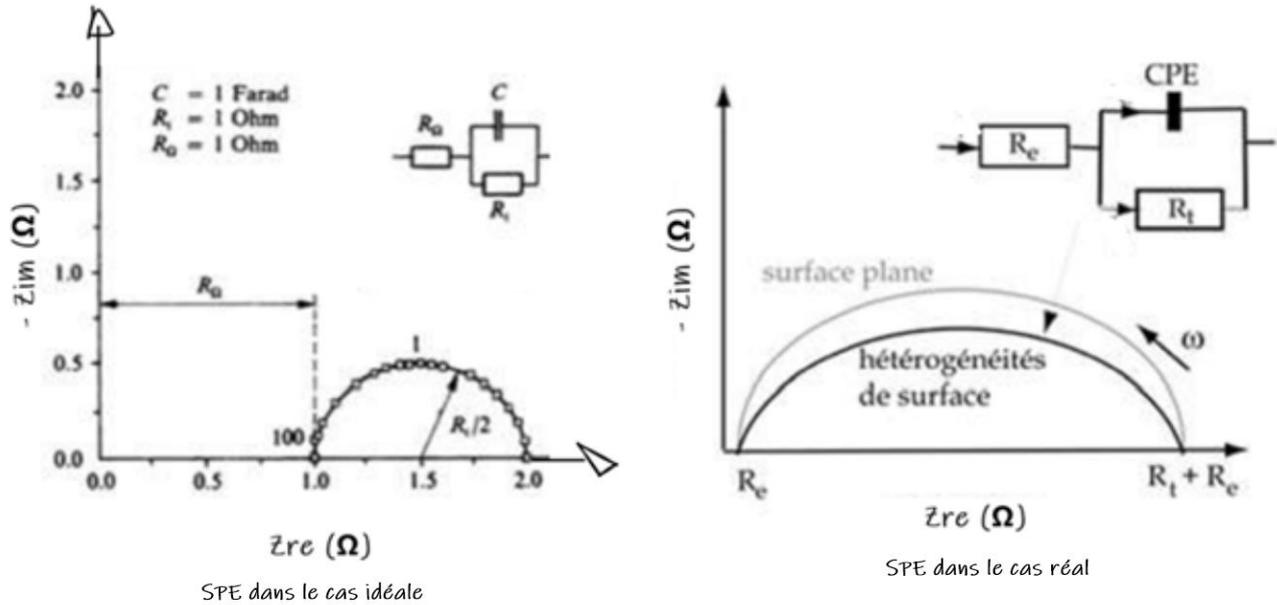


Figure I.10. Diagramme de Nyquist et leur modélisation en circuit électrique équivalent (CEE) pour un système de simple transfert de charge.

- Cas d'un système avec une étape de diffusion :

Dans le cas d'une cinétique mixte d'activation (transfert de charge) – diffusion, on est conduit au CEE de Randles qui comporte une résistance d'électrolyte  $R_e$ , un élément de phase constant CPE, une impédance Faradique ( $Z_F$ ) composé d'une résistance de transfert de charge  $R_t$  et une résistance de diffusion dite impédance de Warburg ( $Z_W$ ). Dans le cas d'une diffusion naturelle cette dernière est représentée par une droite de  $45^\circ$  dans le plan de Nyquist.

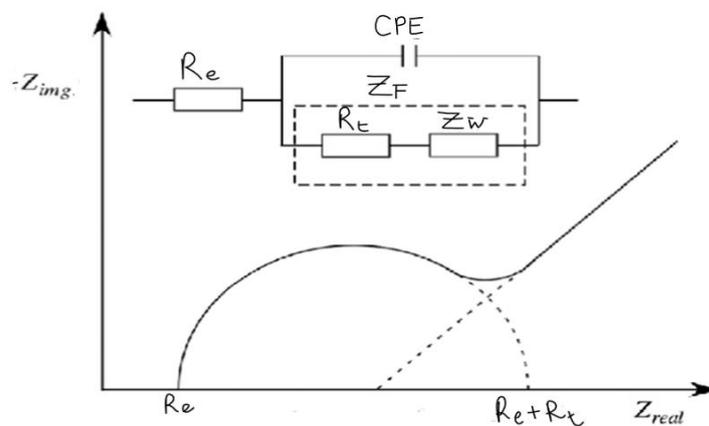
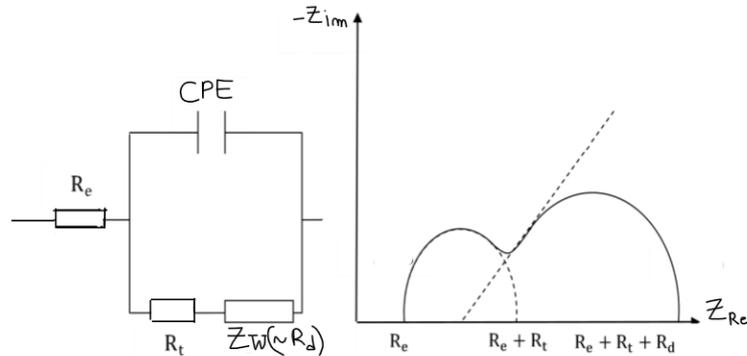


Figure I.11. Diagramme de Nyquist et son modélisation en CEE pour un système avec étape de diffusion naturelle.

L'hypothèse de Nernst aura lieu quand la couche de diffusion est fixée, la somme de  $R_e + R_t + R_d$  (résistance de diffusion) représente la résistance de polarisation.



**Figure I.12.** Diagramme de Nyquist et leur modélisation en CEE pour un système vérifiant l'hypothèse de Nernst.

### I.9.2.3. La spectroscopie des photoélectrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) 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 sur une profondeur varie de 1 nm à 10 nm. Elle peut être donc considérée comme une méthode qualitative et semi-quantitative

## I.10. Méthodes quantiques (théoriques)

Le développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion est une question d'une grande urgence commerciale et d'un intérêt scientifique pour diverses industries [26]. Les inhibiteurs actuellement utilisés sont des inhibiteurs qui existent déjà avec une modification structurale. Les techniques expérimentales utilisables sont souvent très coûteuses et prennent assez de temps, ce qui provoqué un besoin d'une approche systématique pour caractériser les interactions entre les inhibiteurs organiques et le métal [27]. Dans ce contexte, l'utilisation des méthodes de chimie quantique aura lieu. Elles se sont avérées être un outil très important dans l'étude du mécanisme et du comportement d'inhibition.

A cet effet, plusieurs chercheurs [28-31] ont introduit des méthodes quantiques dans l'étude de l'inhibition de corrosion, et ils ont prouvé que ces méthodes jouent un rôle très important dans l'établissement d'une relation entre la structure moléculaire et l'efficacité d'inhibiteur.

Depuis les années 1990, les chercheurs se sont intéressés de développer les méthodes quantiques pour bien corrélérer les propriétés moléculaires et le pouvoir inhibiteur de ces composés [27,32-33]. Parmi les méthodes de chimie quantique utilisée pour l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion on cite « La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ». Cette dernière s'est montrée très prometteuse et semble être adéquate pour signaler les changements dans la structure électronique responsable de l'action inhibitrice [34]. La « DFT » a été récemment utilisée pour analyser les caractéristiques du mécanisme inhibiteur / surface et pour décrire la nature structurale de l'inhibiteur dans le processus de corrosion en calculant les paramètres électriques de la structure moléculaire [34-38].

Parmi les paramètres globaux fréquemment utilisés on DFT, on cite :

### **I.10.1. Les énergies des orbitale moléculaire HOMO et LUMO**

La réactivité d'un inhibiteur dépend fortement de l'énergie de ses orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO). L'énergie orbitale moléculaire la plus élevée occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ), spécifie la capacité de la molécule à donner des électrons. Plus la valeur d' $E_{\text{HOMO}}$  est élevée, plus la molécule est capable de donner des électrons, c'est-à-dire que l'augmentation des valeurs d' $E_{\text{HOMO}}$  facilitera la contribution des électrons à la surface du métal. L'énergie orbitale moléculaire inoccupée la plus basse ( $E_{\text{LUMO}}$ ) spécifie la capacité de la molécule d'accepter des électrons. Les orbitales métalliques remplies donneront leurs électrons à  $E_{\text{LUMO}}$  avec la valeur la plus basse [27]. Plus l'énergie LUMO est faible, plus l'acceptation des électrons de la surface métallique est facile.

### **I.10.2. Le gap $\Delta E$**

C'est l'écart  $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ , il fournit un indice de stabilité du composé formé sur la surface métallique [39]. Ainsi, il est un aspect important dans la description de l'activité moléculaire. Généralement, une faible valeur de gap indique une bonne efficacité de l'inhibiteur de corrosion [40].

### **I.10.3. Moment dipolaire $\mu$**

C'est un paramètre très important, il est défini comme le produit de la charge sur les atomes et de la distance entre les atomes liés. Les travaux de recherche indiquent que plus les valeurs du

moment dipolaire sont élevées plus d'adsorption sur la surface métallique est facile donc l'efficacité inhibitrice augmente [40-41].

#### **I.10.4. Electronégativité ( $\chi$ ) :**

C'est la fonction de la force d'attraction d'un électron, une faible valeur d'électronégativité signifie une grande efficacité d'inhibitrice [40].

#### **I.10.5. Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ )**

La valeur de  $\Delta N$  (le nombre d'électrons transférés) indique l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Les études montrent que si  $\Delta N$  est élevé l'efficacité d'inhibition augmente, tout comme sa capacité à donner des électrons aux surfaces métalliques [42-43].

#### **I.10.6. L'énergie d'ionisation (IE)**

C'est un indice de stabilité et de réactivité, associé à l'énergie de l'orbitale HOMO avec un changement de signe. Elle est définie comme étant l'énergie essentielle pour éliminer un électron d'un atome. Une réactivité élevée des molécules c'est-à-dire à faible énergie d'ionisation provoque une très bonne performance inhibitrice [44-45].

#### **I.10.7. L'affinité électronique (EA)**

C'est l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à une molécule neutre, associé à l'énergie de l'orbitale LUMO avec un changement de signe [46]. Les valeurs supérieures de EA signifient moins de stabilité et donne une efficacité très élevée [47].

#### **I.10.8. La dureté $\eta$ et la douceur chimique $\sigma$**

La dureté  $\eta$  mesure la stabilité et la réactivité moléculaire [45,48], elle implique la résistance des atomes à un transfert de charge dans une réaction chimique. La douceur définit la capacité des molécules à recevoir des électrons.

#### **I.10.9. L'indice d'électrophilicité $\omega$**

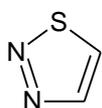
C'est un paramètre qui mesure la capacité des molécules inhibitrices à accepter les électrons des surfaces métalliques. La petite valeur d'indice d'électrophilicité indique une efficacité inhibitrice élevée.

## I.11. Revue bibliographique sur les inhibiteurs hétérocycliques en milieux acides

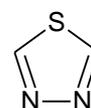
Plusieurs recherches et ouvrages montrent que les composés hétérocycliques agissent comme d'excellents inhibiteurs de corrosion des aciers dans les milieux acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Parmi ces divers composés on note :

### I.11.1. Les dérivés thiadiazoliques

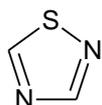
C'est un hétérocycle à cinq atomes dont l'un est un atome de soufre (S) et deux atomes d'azote (N). Il existe quatre isomères de position de thiadiazole.



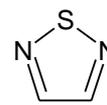
**1,2,3-thiadiazole**



**1,3,4-thiadiazole**

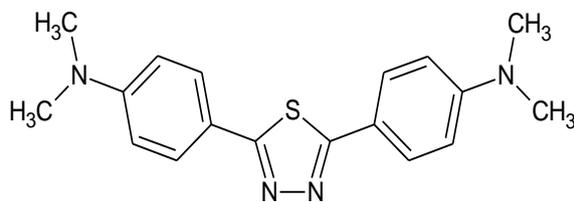


**1,2,4-thiadiazole**

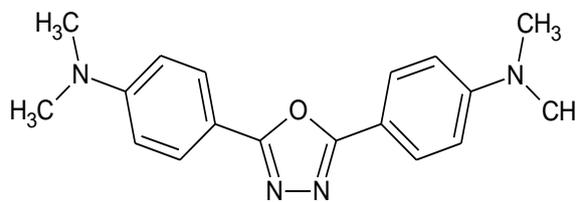


**1,2,5-thiadiazole**

F. Bentiss et coll. [49] ont étudié l'effet inhibiteur de 2,5-bis-(4-(diméthyl-amino-phényl)-1,3,4-thiadiazole (DAPT) sur l'inhibition de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Cet inhibiteur agit comme un inhibiteur mixte dans HCl et un inhibiteur cathodique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec un excellent pouvoir inhibiteur dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



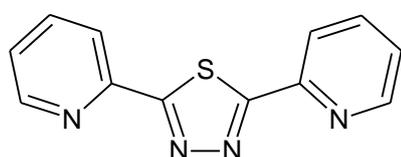
**2,5-bis-(4-(diméthyl-amino-phényl)-  
1,3,4-thiadiazole (DAPT)**



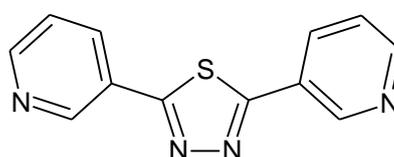
**2,5-bis-(2-diméthyl-amino-phényl)-  
1,3,4-oxadiazole (DAPO)**

Dans un autre travail, F. Bentiss et coll. [50] ont comparé l'effet inhibiteur de DAPT avec un autre inhibiteur 2,5-bis-(2-diméthyl-amino-phényl)-1,3,4-oxadiazole (DAPO) dans 1M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les résultats obtenus relèvent que DAPT est plus efficace que DAPO dans les deux milieux acides. Une étude quantique par la méthode semi empirique AM1 a confirmé les résultats expérimentaux.

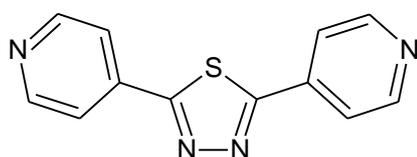
Une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion 2,5-bis-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (n PHT) de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M HCl et l'acide sulfurique 0,5M a été étudiée par M. El Azhar et coll. [51]. Les résultats obtenus relèvent que ces inhibiteurs sont de type mixte et plus efficace dans HCl par rapport au H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



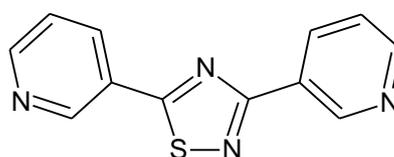
**2,5-bis-(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole  
(2PHT)**



**2,5-bis-(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole  
(3PHT)**



**2,5-bis-(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole  
(4PHT)**

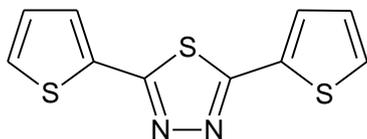


**2,5-bis-(3-pyridyl)-1,2,4-thiadiazole  
(4PTH)**

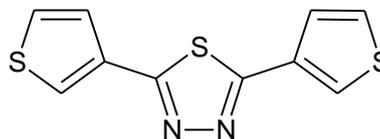
Une étude comparative de l'effet des isomères des 1,2,3 et 1,3,4 thiadiazole (3PHT et 3PTH) substitué par le 3-pyridyl sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M est effectuée par F. Bentiss et coll. [52]. Les deux inhibiteurs sont de type mixte dans HCl et agissent essentiellement comme inhibiteurs cathodiques dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Ils sont plus efficaces dans HCl 1M que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M dans l'ordre 3PTH > 3PHT. Ce résultat est dû à la position de l'atome de soufre sur le cycle thiadiazole.

M. Lebrini et coll. [53] ont étudié l'effet du pouvoir inhibiteur du 4PTH dans HCl 1M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HClO<sub>4</sub> 1M et confirment les résultats décrits précédemment.

L'inhibition de corrosion de l'acier doux par 2,5-bis-(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (n TTH) dans l'acide chlorhydrique HCl 1M a été étudiée par M. Lebrini et coll. [54] et F. Bentiss et coll. [55], et dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par M. Lebrini et coll. [56].



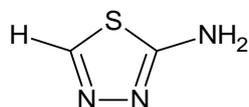
**2,5-bis-(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole  
(2TTH)**



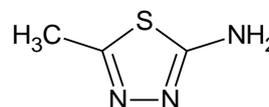
**2,5-bis-(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole  
(3TTH)**

Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique et la méthode d'impédance électrochimique, montrent que 3-MTH est un excellent inhibiteur dans les deux milieux acides mais il est plus efficace dans HCl que dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les deux inhibiteurs sont de type mixte et sont absorbés chimiquement sur la surface métallique. La différence entre les efficacités de l'inhibition de 3-TTH et 2-TTH est attribué, à la position de l'atome de soufre dans le substituant thienyl.

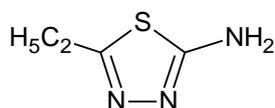
M.A. Quraishi et coll. [57] ont évaluée le pouvoir inhibiteur de quatre hétérocycle notamment 2-Amino-1,3,4-thiadiazole (AT), 5-méthyl-2-Amino-1,3,4-thiadiazole (MAT), 5-éthyl-2-Amino-1,3,4-thiadiazole (EAT) et 5-propyl-2-Amino-1,3,4-thiadiazole (PAT) sur la corrosion de l'acier doux dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M par la méthode de perte de poids et des mesures électrochimiques.



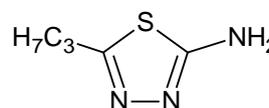
**2-Amino-1,3,4-thiadiazole (AT)**



**5-méthyl-2-Amino-1,3,4-thiadiazole (MAT)**



**5-éthyl-2-Amino-1,3,4-thiadiazole (EAT)**

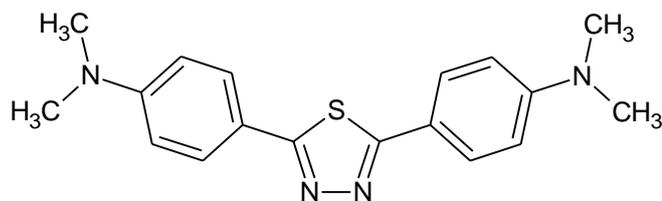


**5-propyl-2-Amino-1,3,4-thiadiazole (PAT)**

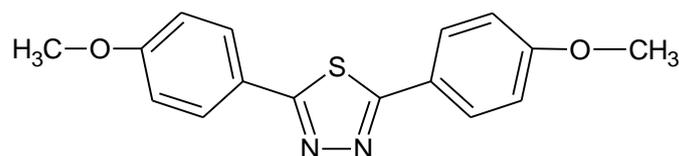
Les résultats montrent que tous ces composés sont des inhibiteurs de type mixte, qui provoquent le blocage des sites actifs sur le métal avec un ordre d'efficacité qui varie dans l'ordre PAT>EAT>MAT>AT. La présence de groupement propyl dans PAT augmente la densité des électrons sur les atomes de soufre et l'azote et provoque ainsi un effet de résonance ce qui facilite l'adsorption de PAT sur la surface métallique. Par contre, la diminution du nombre d'atome de carbone diminue l'effet inhibiteur de ces composés.

I. B. Obot et coll. [42] ont confirmé les résultats précédents par le calcul des paramètres quanto-chimique par la méthode de DFT –B3LYP/6-31G(d).

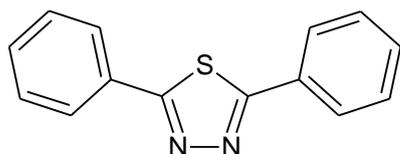
L'influence inhibiteur des dérivés thiadiazole sur la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1M a été étudié par F. Bentiss et coll. [58] en utilisant les méthodes électrochimiques. Les résultats montrent l'effet de substituant sur la capacité d'adsorption de ces dérivés sur la surface métallique.



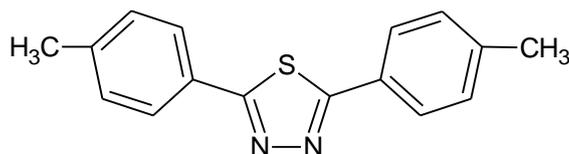
**2,5-Bis-(4-diméthyl-amino-phényl)-1,3,4-thiadiazole  
(4DPATH)**



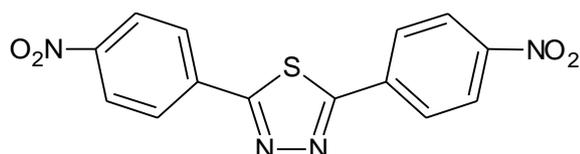
**2,5-Bis-(4-Méthoxy-phényl)-1,3,4-thiadiazole  
(4MTH)**



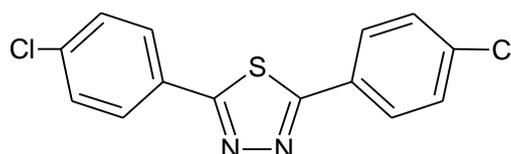
**2,5-Bis-(phényl)-1,3,4-thiadiazole  
(DPTH)**



**2,5-Bis-(4-méthyl-phényl)-1,3,4-thiadiazole  
(4MTPH)**



**2,5-Bis-(4-nitro-phényl)-1,3,4-thiadiazole  
(4-NPTH)**

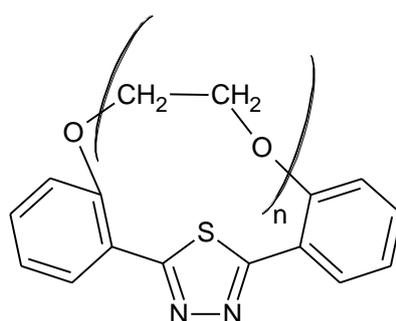


**2,5-Bis-(4-chloro-phényl)-1,3,4-thiadiazole  
(4-CPTH)**

L'efficacité de ces dérivés varie dans l'ordre :

4MTH > 4DATH > 4MPHT > DPTH > 4NPHT > 4CPHT. En effet, il semble que le remplacement de l'atome d'hydrogène en position para dans le substituant phényle de la molécule (DPTH) par un groupement donneur (peut libérer des électrons) comme :  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ , entraîne une amélioration de l'effet inhibiteur par contre le remplacement par un groupement attracteur ( $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) le rend moins efficace.

M. Lebrini et coll. [59] ont étudié le comportement inhibiteur de composés polyéthers macrocycliques (n-MCTH) contenant un groupement 1,2,3-thiadiazole sur l'inhibition de corrosion de l'acier en milieu d'acide chlorhydrique HCl 1M.



#### Polyéthers macrocycliques n-MCTH n=1, 2, 3, 4,5

Les résultats obtenus montrent que les n-MCTH agissent comme des bons inhibiteurs contre la corrosion de l'acier en HCl 1M par la formation d'un film chimisorbé attribué à la force entre l'orbitale vacante de la surface métallique et le doublet non liant des atomes d'oxygène ce qui signifie l'augmentation de l'action inhibitrice suivant l'ordre :

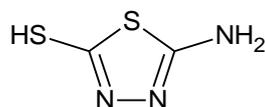
5-MCTH > 4-MCTH > 3-MCTH > 2-MCTH > 1-MCTH.

Les mêmes résultats ont été obtenus par F. Bentiss et coll. [60] dans l'étude du comportement inhibiteur de n-MCTH sur la corrosion de l'acier C38 dans l'acide sulfurique.

A. Mahsoun et coll. ont étudié les paramètres électroniques de 1-MCTH et 2-MCTH par la méthode quantique DFT (B3LYP/6-31G (d,p)) [61]. Ces résultats ont confirmé les résultats expérimentaux d'écrites précédemment (2-MCTH > 1-MCTH).

R. Solmaz et coll. [62] ont étudié le pouvoir inhibiteur de 5-Amino-2-Mercapto-1,2,4-thiadiazole (5AMT) sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 0,5M par les méthodes de perte de masse et électrochimiques. Les résultats ont montré que cet inhibiteur est très efficace et il

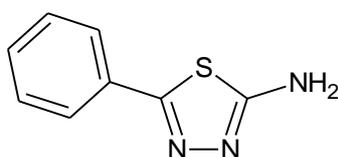
atteint 93,8% d'inhibition pour une concentration  $10^{-2}$  M. Cet inhibiteur de type mixte est absorbé plus physiquement et tend vers un mécanisme chimique avec le temps d'immersion.



### 5-Amino-2-Mercapto-1,2,4- thiadiazole (5AMT)

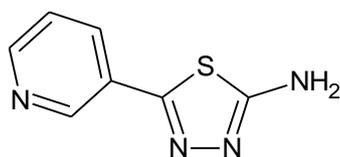
Le même inhibiteur a été testé par H. Ouici et coll. [23] sur le pouvoir inhibiteur de l'acier doux dans 1M HCl. L'efficacité a atteint 92.03% pour une concentration de  $2.10^{-3}$ M. Il a été confirmé que le 5AMT peut être adsorbé sur la surface métallique par deux types d'interaction chimique et physique avec une tendance plus vers une physisorption.

Y. Tang et coll. [63] ont étudié l'efficacité d'inhibition de corrosion de l'acier doux par 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole (2APT) et qui s'est avéré que c'est un inhibiteur plus efficace dans  $H_2SO_4$  0,5M que dans HCl 1M. L'ajout de l'inhibiteur modifié simultanément la réaction de dissolution métallique et le dégagement d'hydrogène.

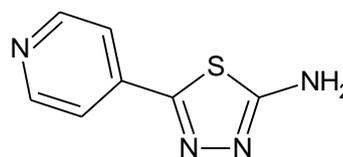


### 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole (2APT)

Tang et coll. [64] ont remplacé le groupement phényle par un groupement (n-pyridyle), cette modification n'a aucune influence sur l'efficacité d'inhibition de corrosion de l'acier doux dans 0,5M  $H_2SO_4$ .



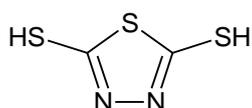
2-amino-5-(3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole  
(3APTD)



2-amino-5-(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole  
(4APTD)

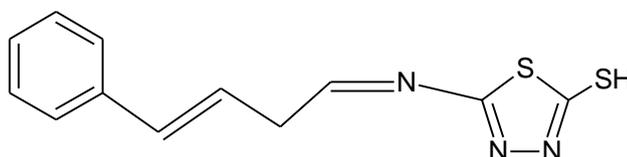
Le 4APTD présente une performance légèrement meilleure que le 3APTD, en raison de la plus grande distance entre l'atome d'azote du substituant pyridyl et le cycle thiadiazole. Donc la molécule 4APTD a une distribution de nuage d'électron plus uniforme que celle sur la molécule 3APTD.

Le changement de groupe amine dans la molécule 5-Amino-2-Mercapto-1,2,4-thiadiazole (5AMT) par un groupe de mercapto a été effectué par Wea Chen et coll. [65]. Cette étude a montré que ce composé agit comme un bon inhibiteur de corrosion de l'acier dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de type mixte mais avec une capacité cathodique prédominante.



### 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMT)

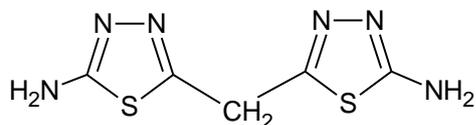
L'effet d'inhibition de corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,5M par le 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2thiol (PDTT) a été étudié par R. Solmaz et coll. [66], cet inhibiteur est adsorbé chimiquement sur la surface métallique et inhibe à la fois la dissolution de métal et le dégagement de hydrogène (inhibiteur de type mixte).



### 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2thiol (PDTT)

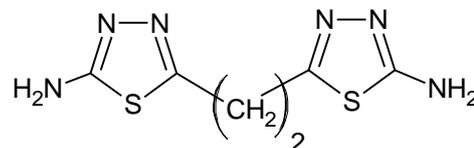
L'effet de dérivés bis-thiadiazole sur l'inhibition de corrosion de l'acier doux dans 1M HCl a été réalisé par A. Kumar et coll. [67]. Les résultats gravimétriques et électrochimiques montrent que le 5,5'-(1,4-phenylene)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine) APT-2 présente une meilleure efficacité par rapport au 5,5'-methylenebis(1,3,4-thiadiazol-2-amine) APT en raison de la présence d'une chaîne aliphatique plus grande. Dans le cas de 5,5'-(butane-1,4-diyl)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine) APT-4 la longueur de la chaîne aliphatique est plus grande par conséquent l'APT-4 devrait présenter une meilleure efficacité que APT et APT-2 mais ce n'est pas le cas réel, la diminution de l'efficacité de APT-4 est dû à l'existence de deux anneaux thiadiazole presque diagonaux l'un par rapport à l'autre et donc la planéité de la molécule inhibitrice

diminue. Le 5,5'-(1,4-phenylene)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine) PAT a montré une efficacité d'inhibition plus élevée car il contient un cycle benzénique.



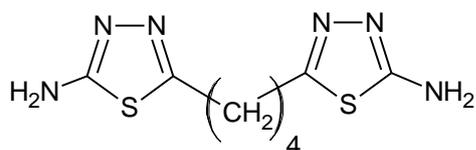
**5,5'-(methylene)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine)**

**APT**



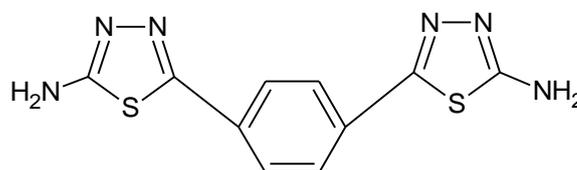
**5,5'-(1,4-phenylene)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine)**

**APT-2**



**5,5'-(butane-1,4-diyl)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine)**

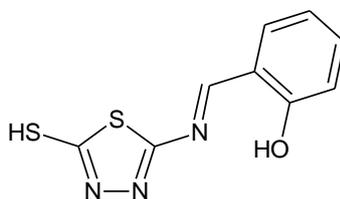
**APT-4**



**5,5'-(1,4-phenylene)bis(1,3,4-thiadiazol-2-amine)**

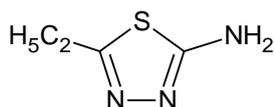
**PAT**

R. Solmaz et coll. [68] ont effectué une étude sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M par le 2-((5-Mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) méthyl) phénol (MTMP). Les résultats obtenus par la méthode de perte de poids et les méthodes électrochimiques ont montré que cet inhibiteur s'adsorbe chimiquement sur la surface et réduit la dissolution métallique et le dégagement d'hydrogène et atteint une efficacité de 92% pour 1mM.

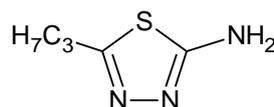


**2-((5-Mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) méthyl) phénol (MTMP)**

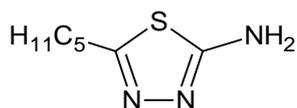
M. Palomar-Pardavé et coll. [69] ont étudiée l'efficacité de corrosion de système acier/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M par le 2 Amino-5-Alkyl1,3,4 thiadiazole avec différent substituant Alkyl comme :



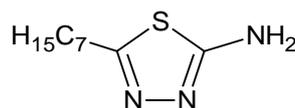
**2-Amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole**  
**(IC-2)**



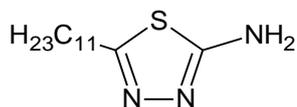
**2-Amino-5-(n-propyl)-1,3,4-thiadiazole**  
**(IC-3)**



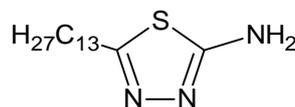
**2-Amino-5-(n-pentyl)-1,3,4-thiadiazole**  
**(IC-5)**



**2-Amino-5-heptyl-1,3,4-thiadiazole**  
**(IC-7)**



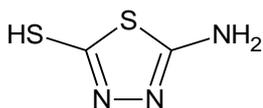
**2-Amino-5-undecyl-1,3,4-thiadiazole**  
**(IC-11)**



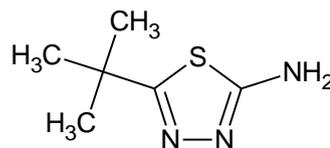
**2-Amino-5-tridecyl-1,3,4-thiadiazole**  
**(IC-13)**

Les résultats obtenus de l'étude d'impédance électrochimique ont montré que l'étude faite précédemment par Quraishi et coll. Et qui suggèrent fortement que ces composés peuvent être classés comme des inhibiteurs de type mixte, avec une efficacité variant dans l'ordre IC-2 < IC-3 < IC-13 < IC-5 < IC-7 < IC-11. Ces résultats montrent clairement le rôle de la longueur de la chaîne alkyle sur l'efficacité inhibitrice à l'exception de l'inhibition de IC-13 qui a été plus faible. Cette diminution a été expliquée par la flexibilité et la possibilité que la chaîne alkyl se plie sur elle-même.

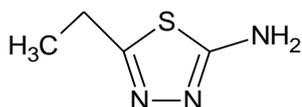
De la même façon, A.S. Fouda et coll. [70] ont évalué l'efficacité de quatre dérivés thiadiazoliques (5-Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (5-ATT), 2-Amino-5-tetra-butyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (2ATTT), 2-Amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole (2AET) et 2-Amino-1,3,4-thiadiazole (2AT)) sur la corrosion d'un acier au carbone dans HCl 1M en 2014 [55].



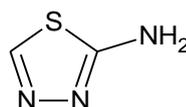
**5-Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol  
(5-ATT)**



**2-Amino-5-tetra-butyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (2ATTT)**



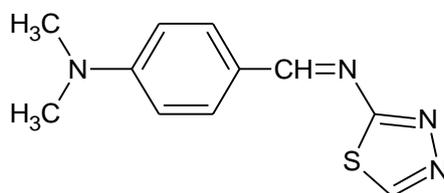
**2-Amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole  
(2AET)**



**2-Amino-1,3,4-thiadiazole  
(2AT)**

Ces dérivés contiennent des groupements polaires tels que l'atome de soufre et l'azote et qui réagissent comme des bons inhibiteurs de type mixte en milieu acide avec la formation de film adsorbé physiquement sur la surface métallique. L'efficacité de l'inhibiteur la plus élevée a été observé pour le composé 5-ATT, car il y a un atome de soufre supplémentaires qui réagit avec sa paire d'électron libre. La diminution de la longueur de la chaîne alkyl diminue l'efficacité inhibitrice dans l'ordre 2ATTT > 2AET > 2AT.

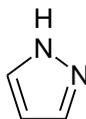
Le pouvoir inhibiteur du 4-diméthylamino-benzylidène-1,3,4 thiadiazol-2-yl-amine (DBTA) sur la corrosion d'acier doux dans HCl 1M par les méthodes expérimentales (gravimétrique, électrochimique) et théorique (méthode de DFT-B3LYP/6-31G) a été traité par T.A. Salman et coll. [71]. Les résultats obtenus ont montré que le DBTA est fortement adsorbé sur la surface métallique par des liaisons chimiques et qu'il réduit les réaction anodique et cathodique.



**4-Diméthylamino-benzylidène-1,3,4 thiadiazol-2-yl-amine  
(DBTA)**

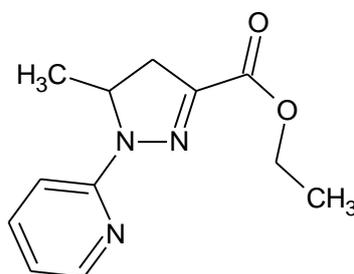
### I.11.2. Les dérivés pyrazoliques

Les dérivés pyrazoliques sont des hétérocycles aromatiques caractérisé par une structure de cycle à cinq atome avec trois atome de carbone est deux atomes d'azote adjacents.

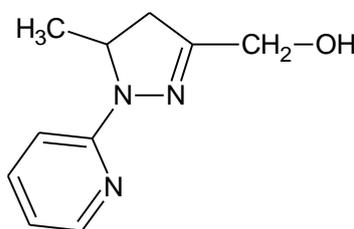


**Pyrazole**

K. Tabbji et coll. [72] ont étudié le pouvoir inhibiteur de deux composés pyrazoliques : le 5-méthyl-4-pyridin-2-yl-1H-pyrazol-3-yl)-méthanol (5MPPM) et le 5-méthyl-4-pyridin-2-yl-1H-pyrazol-3-carboxylate (5MPPC), dans un milieu acide HCl 1M pour la corrosion de l'acier doux. Les méthodes utilisées relèvent que 5MPPM et le 5MPPC agissent comme de bons inhibiteurs dans ce milieu agressif avec une petit différence d'ordre 5MPPM > 5MPPC qui est attribué à la présence de groupement donneur dans le composé 5MPPM (le groupement -OH) par rapport au groupement attracteur dans le composé 5MPPC (le groupement -COOR).

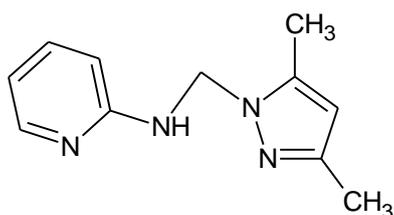


**5-méthyl-4-pyridin-2-yl-1H-pyrazol-3-carboxylate  
(5MPPC)**

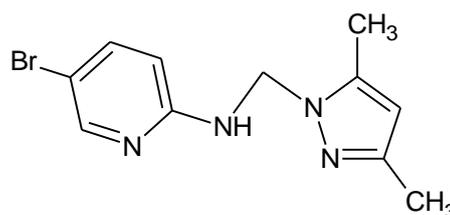


**5-méthyl-4-pyridin-2-yl-1H-pyrazol-3-yl)-méthanol  
(5MPPM)**

M.B. Cisse et coll. [73] ont évalué l'effet de deux composés à savoir le [N-((3,5diméthyl-1H-pyrazol) méthyl) pyridine-2-amine (TB5) et le 5-Bromo- N-((3,5diméthyl-1H-pyrazol) méthyl) pyridine-2-amine (TB6)] sur l'inhibition de l'acier doux dans HCl 1M par la méthode de perte de poids et les méthodes électrochimiques. L'étude comparative des deux composés montrent que se sont des bons inhibiteurs de type mixte avec un ordre TB6>TB5. Cette différence dans l'efficacité inhibitrice est due dans ce cas au remplacement d'un hydrogène par un atome volumineux du brome. Ceci rend l'inhibiteur plus efficace et facilite son adsorption sur la surface métallique.

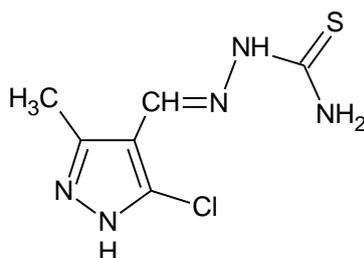


**N-((3,5diméthyl-1H-pyrazol) méthyl)  
pyridine-2-amine (TB5)**



**5-Bromo- N-((3,5diméthyl-1H-pyrazol)  
méthyl) pyridine-2-amine (TB6)**

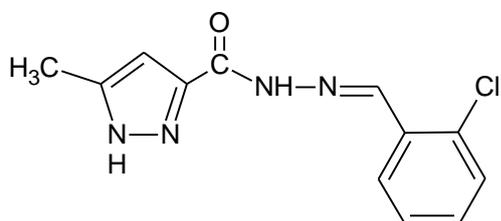
R. S. Abdel Hamed et coll. [74] ont montré que le 5-chloro-1-phényl-3-méthyl pyrazole-4-méthine-thiosemicarbazone (5CPMPT) agit comme un inhibiteur de type mixte avec une prédominance cathodique lors de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.



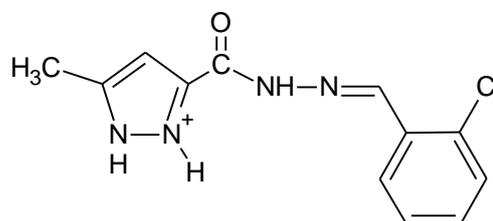
**5-chloro-1-phényl-3-méthyl pyrazole-4-méthine-thiosemicarbazone (5CPMPT)**

H. Elmsellm et coll. [75] ont examiné l'efficacité de 5-méthyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide (MPC) et sa forme protonée p-MPC sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide HCl 1M. Les résultats obtenus ont montré que la forme protonée de cette molécule est plus efficace. Les énergies HOMO, LUMO, l'écart énergétique  $\Delta E$  et le moment dipolaire des deux

composés obtenus par la méthode DFT-B3LYP/6-31G(d,p) ont confirmé les résultats expérimentaux.



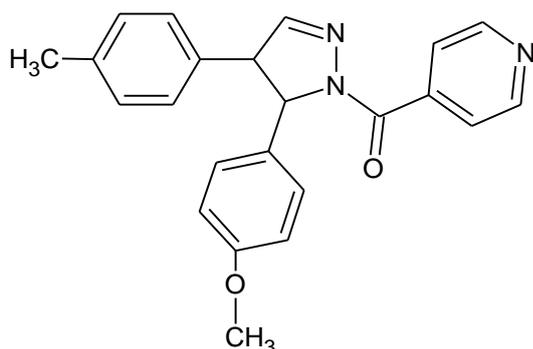
**5-méthyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide  
(MPC)**



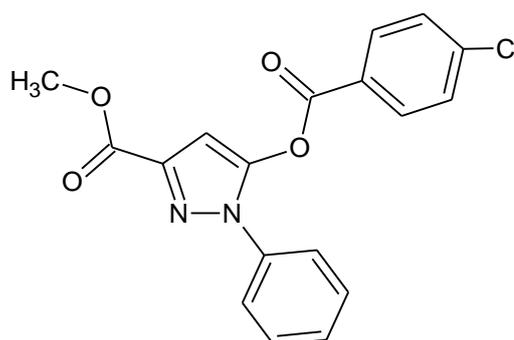
**5-méthyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide protonée  
(p-MPC)**

M. Yadar et coll. [76] ont étudié le pouvoir inhibiteur du [méthyle 5-(4-chlorobenzolyoxy)-1-phényl-1H-pyrazole-3-carboxylate (MCPPC) et du 5-(4-méthoxyphényl)-3-(4-méthylphényl) 4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl-(pyridin-4-yl)méthanone (MMDPPH) vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M. Ces inhibiteurs sont de types mixtes et se trouvant sous forme neutre ou protonée et qui implique deux type d'adsorption : chimisorption et physisorption sur la surface métallique avec un ordre d'efficacité MCPPC < MMDPPM.

Les valeurs des paramètres électroniques de MCPPC et MMDPPH obtenus par la méthode de DFT-B3LYP/6-31G(d,p) ont confirmé les résultats expérimentaux.

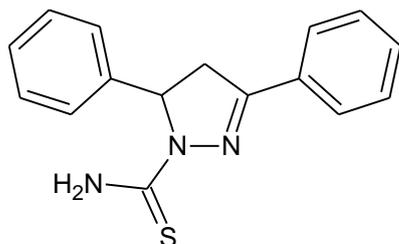


**5-(4-chlorobenzoyloxy)-1-phényl-1H-pyrazole-3-carboxylate (MCPPC)**

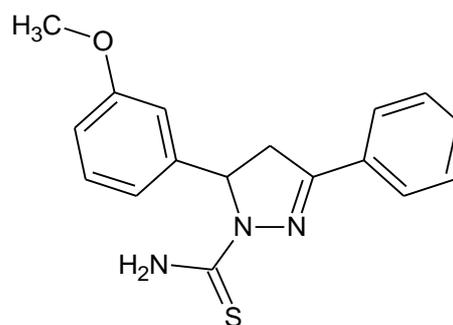


**5-(4-méthoxyphényl)-3-(4-méthylphényl)4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl-(pyridin-4-yl)méthanone  
(MMDPPH)**

H. Ouici et coll. [77] ont montré par la méthode gravimétrique que les inhibiteurs notamment : le 3,5-diphényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1- carbothioamide (DPC) et le 5-(3-méthoxy-phényl)-3-phényl-4,5 dihydro-1H-pyrazole-1- carbothioamide (DPCM) s'adsorbent fortement sur la surface d'acier doux dans HCl 1M par des interactions physiques et chimiques. Ces résultats ont été confirmés par la méthode de DFT-B3LYP/6-31G (d,p), grâce aux valeurs élevées de moment dipolaire et des valeurs de  $E_{HOMO}$ .

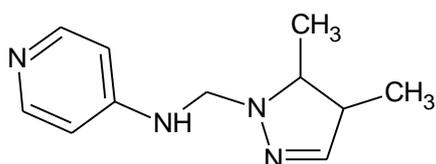


**3,5-diphényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DPC)**

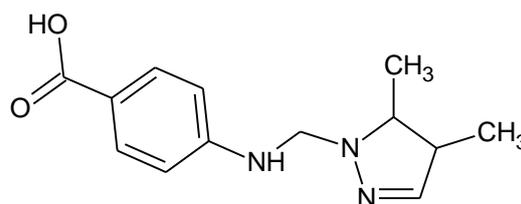


**5-(3-méthoxy-phényl)-3-phényl-4,5 dihydro-1H-pyrazole-1- carbothioamide (DPCM)**

F. El Hajjaj et coll. [78] ont effectué une étude d'inhibition de deux composés pyrazoliques sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M à savoir le N -((3,5diméthyl -1H-pyrazole-1-yl) méthyl) pyridine-4-amine (P1) et 4-(((3,5diméthyl-1H-pyrazole-1H-yl) méthyl) amino) acide benzoïque (P2). Les résultats obtenus ont montré que ces deux composés agissent comme des bons inhibiteurs du type mixte avec une adsorption chimique sur la surface métallique dans ce milieu agressif. Une petite différence de pouvoir inhibiteur a été remarqué et attribué à la présence de groupe acide carboxylique dans la position para par rapport au groupe amine (P2>P1).

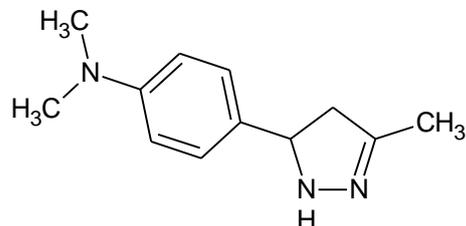
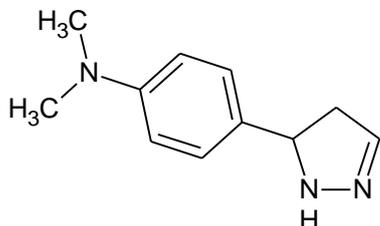


**N -((3,5diméthyl -1H-pyrazole-1-yl) méthyl) pyridine-4-amine (P1)**



**4-(((3,5diméthyl-1H-pyrazole-1H-yl) méthyl) amino) acide benzoïque (P2).**

R. Chadli et coll. [79] ont étudié le pouvoir inhibiteur de deux composé pyrazoliques le 4- (4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl)-N, N-dimethylaniline (D) et le N, N-diméthyl-4-(3-méthyl4, 5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl) aniline (D10) sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.

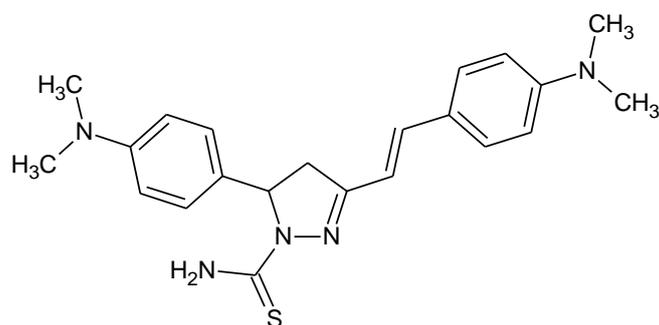


**4- (4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl)-N, N-dimethylaniline (D)**

**N, N-diméthyl-4-(3-méthyl4, 5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl) aniline (D10)**

Les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques ont montré que les composés D et D10 sont des bons inhibiteurs et de type mixte. La présence de l'effet électronique inductif donneur sur le substituant  $-CH_3$  dans la molécule D10 diminué légèrement l'effet inhibiteur par rapport au composé D. Ce résultat est confirmé par les calculs de chimie quantique (méthode de DFT).

Une étude expérimentale et quantique (DFT) du pouvoir inhibiteur de (E)-5-4-(diméthylamino) styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DDPC) sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M a été effectué par F. Boudjellal et coll. [80]. Les résultats obtenus ont montré une forte adsorption sur la surface métallique provoquant avec un blocage des deux réactions anodique et cathodique.



**(E)-5-4-(diméthylamino) styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DDPC)**

**Référence bibliographique :**

- [1] Jawad, Q., S. Zinad, D., Dawood Salim, R., A AL-Amiery, A., Sumer Gaaz, T., Takriff, M. S., H. Kadhum, A.A. (2019). Synthesis, Characterization, and Corrosion Inhibition Potential of Novel Thiosemicarbazone on Mild Steel in Sulfuric Acid Environment. *Coatings*, 9 (11), 729.
- [2] Ahmed, M. H. O., Al-Amiery, A. A., Al-Majedy, Y. K., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Gaaz, T. S. (2018). Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid. *Results in Physics*, 8, 728-7A33.
- [3] Ahmad, Z. (2006). Principles of corrosion engineering and corrosion control. Elsevier Science & Technology books.
- [4] Landot, D. (1993). Corrosion et chimie de surface de matériaux. Presses polytechnique et universitaires romandes.
- [5] Abdulwali, N. (2016). Inhibition de la corrosion de l'acide doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles. Thèse de doctorat.
- [6] Chantereau, J. (1980) Corrosion bactérienne. Technique et documentation, 151-170.
- [7] Adamu, M., Umoru, L. E., Oluremi Ige, O. (2014). Effect of Toluene and Dioctylphthalate on the Rebar corrosion of Medium carbon Steel in Seawater and Cassava Fluid. *Journal of Minerals and Materials characterization and Engineering*, 2, 1-7.
- [8] Bommersbach, P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse de doctorat.
- [9] Brycki, B. E., Kowalczyk, I.H., Szulc, A., Kaczerewska, O., Pakiet, M. (2017). Organic corrosion inhibitors. Books.
- [10] Cherrak, K., Benhiba, F., Sebbar, N. K., Essassi, E.M., Taleb, M., Zarrouk, A., Dafali, A. (2019). Corrosion inhibition of mild steel by new Benzothiazine derivative in a hydrochloric acid solution: Experimental evaluation and theoretical calculations. *Chemical Data Collections*, 100252.
- [11] Yüce, A. O., Solmaz, R., Kardas, G. (2012). Investigation of inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on mild steel corrosion in HCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 131 (3), 615-620.
- [12] Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O. (2008). Inhibitory effect and adsorption characteristics of 2,3-diaminonaphthalene at aluminum/ hydrochloric acid interface: experimental and theoretical study. *Surface Review and Letters*, 15 (06), 903-910.
- [13] Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E. E., Love, I., Alemu, H. (2009). Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium. *Corrosion Sciences*, 51 (1), 35-47.

- [14] Özcan, M., Karadag, F., Dehri, I. (2008). Investigation of adsorption characteristics of methionine at mild steel/sulfuric acid interface: An experimental and theoretical study. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 316 (1-3), 55-61.
- [15] Guo, L., Obot, I. B., Zheng, X., Shen, X., Qiang, Y., Kaya, S., Kaya, C. (2017). Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms. *Applied Surface Science*, 406, 301-306.
- [16] Ouici, H. B., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Jama, C., Zarrouk, A., Bentiss, F. (2017). Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 125-134.
- [17] Abboud, Y., Abouriiche, A., Saffaj, T., Berrada, M., Charrouf, M., Bennamara, A., Al Himidi, N., Hannache, H. (2007). 2,3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 105(1), 1-5.
- [18] Caliskan, N., Akbas, E. (2011). The inhibition effect of some pyrimidine derivatives on austenitic stainless steel in acidic media. *Materials Chemistry and Physics*. 126(3), 983-988.
- [19] Tang, L., Li, X., Li, L., Mu, G., Liu, G. (2006). The effect of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the corrosion of cold rolled steel in acid media. *Materials Chemistry and Physics*, 97(2-3), 301-307.
- [20] Dehri, I., Özcan, M. (2006). The effect of temperature on the corrosion of mild steel in acidic media in the presence of some Sulphur-containing organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 98(2-3), 316-323.
- [21] Aljourni, J., Golozar, M. A., Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2), 320-325.
- [22] Johan, S., Joseph, B., Aravindakshan, K. K., Joseph, A. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid by 4-(N, N-dimethylaminobenzilidine)-3-mercapto-6-methyl-1,2,4-triazin(4H)-5-one (DAMMT). *Materials Chemistry and Physics*, 122(2-3), 374-379.
- [23] Hosseini, S. M. A., Salari, M., Jamalizadeh, E., Khezripoor, S., Seifi, M. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid by some newly synthesized organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 119(1-2), 100-105.
- [24] Loto, R. T., Loto, C. A., Popoola, A. P. I. (2014). Corrosion Inhibition of 2-Amino-5 Ethyl-1, 3, 4-Thiadiazole on Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Canadian Journal of Pure and Applied Sciences*, 8 (3), 3091-3103.

- [25] Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., Kardas, G. (2011). Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 53 (9), 2902-2913.
- [26] Obot, I. B., Macdonald, D. D., Gasem, Z. M. (2015). Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part 1 : An Overview. *Corrosion Science*, 99, 1-30.
- [27] Sastri, V. S., Permaredi, J.R. (1997). Molecular orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion inhibitors. *Corrosion*, 53(8), 617-622.
- [28] Vosta, J., Eliášek, J. (1971). Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry. *Corrosion Science*, 11 (4), 223-229.
- [29] Costa, J. M., Lluch, J. M. (1984). The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 24 (11-12), 929-933.
- [30] Fouda, A. S., El-Morsy, M. A., El-Barbary, A. A. Lamloum, L. E. (2016). Study on corrosion inhibition efficiency of some quinazoline derivatives on stainless steel 304 in hydrochloric acid solutions. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 5 (2), 112-131.
- [31] Sayós, R., González, M., Costa, J. (1986). On the use of quantum chemical methods as an additional tool in studying corrosion inhibitor substances. *Corrosion Science*, 26 (11), 927-934.
- [32] Rauscher, A., Kutsan, G., Lukacs, Z. (1993). Studies on the mechanisms of corrosion inhibition by acetylenic compounds in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 35 (5-8), 1425-1430.
- [33] Wang, D., Li, S., Ying, Y., Wang, M., Xiao, H., Chen, Z. (1999). Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives. *Corrosion Science*, 41 (10), 1911-1919.
- [34] Anusuya, N., Sounthari, P., Saranya, J., Parameswari, K., Chitra, S. (2015). Corrosion inhibition effect of hydroxy pyrazoline derivatives on mild steel in sulphuric acid solution together with Quantum chemical studies. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (6), 1606-1623.
- [35] Musa, A. Y., Ahmoda, W., Al-Amiery, A. A., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B. (2013). Quantum chemical calculation for the inhibitory effect of compounds. *Journal of Structural Chemistry*, 54 (2), 301-308.
- [36] Hassan, A. T., Hussein, R. K., Abou-krissha, M., Attia, M. I. (2020). Density Functional Theory Investigation of Some Pyridine Dicarboxylic Acids Derivatives as Corrosion Inhibitor. *International Journal of Electrochemical Science*, 15, 4274-4286.
- [37] Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Touir, R., Warad, I., Bentiss, F., Abou El Makarim, H., Benchat, N. (2012). Quantum chemical study of some triazoles as inhibitors of corrosion of copper in acid media. *Research on Chemical Intermediates*, 39 (3), 1279-1289.

- [38] Ferigita, K. S. M., & Kandemirli, F. (2020). Theoretical Studies on The Corrosion Inhibition of Stainless Steel by Organic Inhibitors in Phosphate Industries in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2-aminomethylphenol) and 2- (aminomethyl)benzenethiol. *Journal of Global Scientific Research*, 1,289-294.
- [39] Ouici, H. B., Benali, O., Guendouzi, A. (2015). Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media Using Newly Synthesized Heterocyclic Organic Molecules: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure. *International Congress in Advances in Applied Physics and Materials Science*, 1653, 020086.
- [40] Radhi, A. (2020). HOMO-LUMO Energies and Geometrical Structures Effect on Corrosion Inhibition for Organic Compounds Predict by DFT and PM3 Methods. *NeuroQuantology* ,18 (1), 37-45.
- [41] Khenadeki, M. A. (2013). Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique. *Mémoire de Magister*.
- [42] Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O. (2009). HSAB descriptors of thiadiazole derivatives calculated by DFT: possible relationship as mild steel corrosion inhibitors. *Der Pharma Chemica*, 1 (1), 106-123.
- [43] Faska, Z., Znini, M., Majidi, L. (2018). Etudes théorique du comportement de la pulegone et de l'epoxypulegone en phase gazeuse vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide. *International Journal of Innovation and Applied Studies* ,22 (2), 2028-9324.
- [44] Sandip, K. R., Nazmul, I., Dulal, C.G. (2011). Modeling of the Chemico-Physical Process of Protonation of Molecules Entailing Some Quantum Chemical Descriptors. *Journal of Quantum Information Science*, 1, 87-95.
- [45] Eddy, N. O. (2011). Experimental and theoretical studies on some amino acids and their potential activity as inhibitors for the corrosion of mild steel, Part2. *Journal of Advances Research*, 2 (1), 2010.08.005.
- [46] Ebenso, E. E., Kabanda, M. M., Murulana, L. C., Singh, A. K., Shukla, S. K. (2012). Electrochemical and Quantum Chemical Investigation of Some Azine and Thiazine Dyes as Potential Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (39), 12940-12958.
- [47] Ebenso, E. E., Isabirye, D. A., Eddy, N. O. (2010). Adsorption and Quantum chemical studies on the inhibition Potentials of Some Thiosemicarbazides for the Corrosion of Mild Steel in acidic medium. *International journal of Molecular Science*, 11, 2473-2498.

- [48] Ramaya, K., Mohan, R., Joseph, A. (2014). Adsorption and electrochemical studies on the synergistic interaction of alkyl benzimidazoles and ethylene acid. *Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers*, 45(6), 3021-3032.
- [49] Bentiss, F., Traisnel, M., Lagrenée, M. (2001). Influence of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(1), 41-48.
- [50] Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., Hildebrand, H. F., Lagrenée, M. (2004). 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 46 (11), 2781-2792.
- [51] El Azhar, M., Mernari, B., Traisnel, M., Bentiss, F., Lagrenée, M. (2001). Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5-Bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media. *Corrosion science*, 43(12), 2229-2238.
- [52] Bentiss, F., Lebrini, M., Vezin, H., Lagrenée, M. (2004). Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Materials Chemistry and Physics*, 87(1), 18-23.
- [53] Lebrini, M., Bentiss, F., Vezin, H., Lagrenée, M. (2006). The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure–activity correlation. *Corrosion Science*, 48 (5), 1279-1291.
- [54] Lebrini, M., Lagrenée, M., Vezin, H., Gengembre, L., Bentiss, F. (2005). Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, 47 (2), 485-505.
- [55] Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrenée, M. (2005). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/ 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system. *Corrosion Science*, 47(12), 2915-2931.
- [56] Lebrini, M., Lagrenée, M., Traisnel, M., Gengembre, L., Vezin, H., Bentiss, F. (2007). Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies. *Applied Surface Science*, 253 (23), 9267-9276.
- [57] Quraishi, M. A., & Khan, S. (2006). Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid solution by thiadiazoles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (5), 539-544.
- [58] Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrenée, M., Traisnel, M., Elfarouk, A., Vezin, H. (2007). The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach. *Electrochimica Acta*, 52 (24), 6865-6872.

- [59] Lebrini, M., Lagrenée, M., Vezin, H., Traisnel, M., Bentiss, F. (2007). Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds. *Corrosion Science*, 49 (5), 2254-2269.
- [60] Bentiss, F., Lebrini, M., Vezin, H., Chai, F., Traisnel, M., Lagrenée, M. (2009). Enhanced corrosion resistance of carbon steel in normal sulfuric acid medium by some macrocyclic polyether compounds containing a 1,3,4-thiadiazole moiety: AC impedance and computational studies. *Corrosion Science*, 51 (9), 2165-2173.
- [61] Mahsoun, A., Sadik, K., Belghiti, M. E., Bahadur, I., Aboulmouhajir, A. (2018). Toward a Theoretical Understanding of the Corrosion Inhibitive Performance on Iron Surface by Some Macrocyclic Polyether Compounds Containing 1, 3, 4-thiadiazole Entity. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 8396-8427.
- [62] Solmaz, R., Kardas, G., Yazici, B., Erbil, M. (2008). Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312 (1), 7-17.
- [63] Tang, Y., Yang, X., Yang, W., Chen, Y., Wan, R. (2010). Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole. *Corrosion Science*, 52 (1), 242-249.
- [64] Tang, Y., Yang, X., Yang, W., Wan, R., Chen, Y. Yin, X. (2010). A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Polarization, EIS and molecular dynamics simulations. *Corrosion Science*, 52(5), 1801-1808.
- [65] Chen, W., Luo, H. Q., Li, N. B. (2011). Inhibition effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution. *Corrosion science*, 53 (10), 3356-3365.
- [66] Solmaz, R. (2010). Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)- 1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52(10), 3321-3330.
- [67] Singh, A. K., Quraishi, M. A. (2010). The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52 (4), 1373-1385.
- [68] Solmaz, R., Altunbas, E., Kardas, G. (2011). Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3, 4-thiadiazol-2-ylimino) methyl) phenol Schiff base on mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 125, 796-801.
- [69] Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Herrera-Hernández, H., Abreu-Quijano, M. A., Likhanova, N. V., Urchurtu, J., Juárez-García, J.M. (2012). Influence of the alkyl chain length of 2 amino 5 alkyl 1,3,4 thiadiazole compounds on the corrosion inhibition of steel immersed in sulfuric acid solutions. *Corrosion Science*, 54, 231-243

- [70] Fouda, A. S., Shalabi, K., Ezzat, R. (2015). Evaluation of some thiadiazole derivatives as acid corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(4), 1022-1039.
- [71] Salman, T. A., Zinad, D. S., Jaber, S.H., Al-Ghezi, M., Mahal, A., Takriff, M. S., Al-Amiery, A. A. (2019). Effect of 1,3,4-Thiadiazole Scaffold on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium: An Experimental and Computational Study. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5 (48).
- [72] Tabbji, K., Oudda, H., Hammouti, B., Benkaddour, M., El Kadadi, M., Ramdani, A. (2005). Inhibition effect of two organic compounds pyridine–pyrazole type in acidic corrosion of steel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 259 (1-3), 143-149.
- [73] Cisse, M. B., Zerga, B., El Kalali, F., Touhami, M.E., Sfaira, M., Taleb, M., Benjelloun, A.T. (2011). Two Dipodal Pyridin-Pyrazol Derivatives as Efficient Inhibitors of Mild Steel Corrosion in HCl Solution -Part I: Electrochemical Study. *Surface Review and Letters*, 18 (06), 303-313.
- [74] Abdel Hameed, R. S., Al-Shafey, H. I., Abul Magd, A. S., Shehata, H. A. (2012). Pyrazole Derivatives as Corrosion Inhibitor for C- Steel in Hydrochloric Acid Medium. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3 (2), 294-305.
- [75] Elmesllem, H., Karrouchi, K., Aouniti, A., Hammouti, B., Radi, S., Taoufik, J., Ansar, M., Dahmani, M., Steli, H., El-Mahi, B. (2015). Theoretical prediction and experimental study of 5-methyl-1H-pyrazole-3- carbohydrazide as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl. *Dcr Pharma Chemica*, 7 (10), 237-245.
- [76] Yadav, M., Sinha, R. R., Sarkar, T. K., Tiwari, N. (2015). Corrosion inhibition effect of pyrazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29 (16), 1690-1713.
- [77] Ouici, H. B., Benali, O., Guendouzi, A. (2016). Experimental and quantum chemical studies on the corrosion inhibition effect of synthesized pyrazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid. *Research on Chemical Intermediates*, 42(9), 7085-7109.
- [78] A. Jawad, Q., S. Zinad, D., Dawood Salim, R., A Al-Amiery, A., Sumer Gaaz, T., Takriff, M.S.M, H. Kadhum, A. A. (2019). Synthesis, Characterization, and Corrosion Inhibition Potential of Novel Thiosemicarbazone on Mild Steel in Sulfuric Acid Environment. *Coatings*, 9 (11), 729.
- [79] Chadli, R., Elazouzi, M., Khelladi, I., Elhorri, A. M., Kajima Mulangi, J., Hammouti, B. Aouiniti, A. (2020). Synthesis and comparative study between two pyrazoles in inhibition against the corrosion of steel in 1 M hydrochloric acid. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 38 (2), 125-138.

[80] Boudjellal, F., Ouici, H. B., Guendouzi, A., Benali O., Sehmi, A. (2019). Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle



# Chapitre II

Etude de l'inhibition de la  
corrosion de l'acier XC38 par  
deux dérivés pyrazoliques en  
milieux HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
0,5M



## **II.1. Introduction**

A cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur coût relativement bas, les aciers au carbone sont des matériaux très utilisés dans l'industrie. Les pièces couramment usinées sont en grande majorité fabriquées à partir de métaux ferreux. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant du coup, vulnérables face à la corrosion. Ainsi, l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces matériaux, s'est avéré un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux, dans les forages pétroliers et pour le nettoyage des équipements industriels.

La grande partie des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore et l'oxygène, ... [1]. Les données existantes révèlent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend essentiellement de la nature et la charge superficielle du métal, du type de l'électrolyte agressif et de la structure chimique des inhibiteurs. Plusieurs chercheurs [2-5] recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique.

Notre travail consiste à étudier l'effet d'inhibition de la corrosion de deux composés contenant de l'azote et le soufre, le substrat étant un acier XC38 dans deux milieux agressifs (l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique). Nous nous proposons également d'étudier l'effet de la structure chimique de ces composés sur leur efficacité inhibitrice.

## **II.2. Matériel et milieu d'étude**

### **II.2.1. Matériau**

Au cours de cette étude, nous avons utilisé l'acier XC38 dont la composition massique est indiqué dans le tableau II.1. Les échantillons d'acier XC38 ont été traité par un polissage manuel à l'aide d'un papier JEMAR de grains 220 jusqu'à 1200, rincer avec l'eau distillée et dégraissé avec de l'acétone, sécher à la température ambiante par l'air chaud.

**Tableau II.1. Composition de l'acier XC38**

Elément	% C	%Si	%Mn	% S	% Cr	%Ti	%Ni	%Co	%Cu	Fe
Composition	0.37	0.23	0.68	0.016	0.07	0,011	0,059	0,009	0,16	reste

### II.2.2. Milieux d'études

Grace à l'intérêt d'utilisation des solutions acides dans l'industrie, nous effectuons ce travail dans deux milieux acides : acide chlorhydrique HCl 1M et l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

Ces deux solutions ont été préparé par dilution de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) et d'acide sulfurique (98%), respectivement.

### II.2.3. Les inhibiteurs

Les composés organiques que nous avons utilisés comme inhibiteurs de corrosion, ont été synthétisés, purifiés et identifiés selon la méthode décrite dans un travail publié par notre équipe de recherche [7].

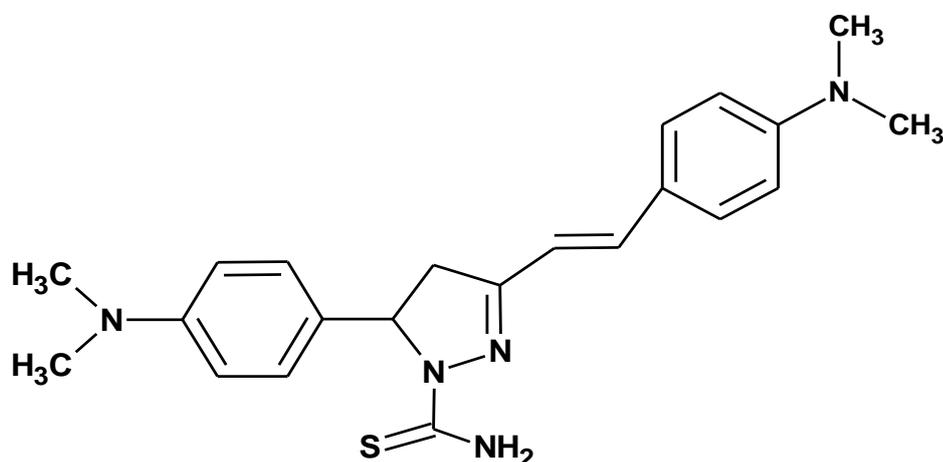


Figure II.1. 5-(4-(diméthyl-amino)-phényle)-3-(4-(diméthyl-amino)-styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (P1)

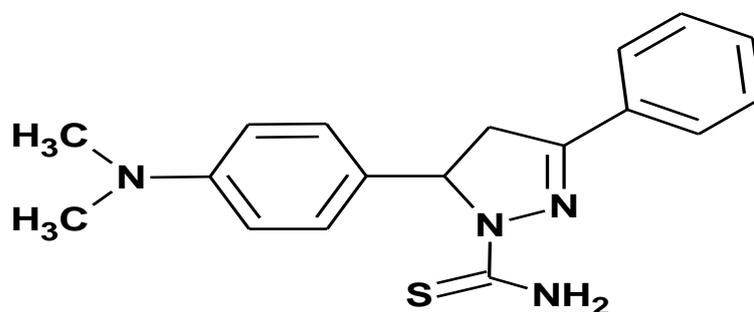


Figure II.2. 5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (P2)

### II.3. Les Méthodes d'évaluation d'inhibition de la corrosion utilisées

#### II.3.1. Méthode de perte de masse (gravimétrique)

C'est une simple méthode basée sur le calcul de perte de masse lors de l'immersion d'acier XC38 dans les solutions acides HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M sans et avec addition des différentes concentrations d'inhibiteur P1 et P2. Chaque essai a été réalisé dans un récipient en verre contenant 50 ml de solution acide avec une immersion complète de l'échantillon (de dimension 1,5 cm, 1,5 cm, 0,5 cm) à une position inclinée. Après un temps « t » d'immersion, l'échantillon a été prélevé, rincé à l'eau distillée, dégraissé à l'acétone, séché et pesé. La perte de poids  $\Delta m$  a été utilisée pour calculer la vitesse de corrosion à partir de l'équation (1) [6] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (1)$$

Avec :  $V_{\text{corr}}$  : Vitesse de corrosion en (mg/cm<sup>3</sup>.h).

$\Delta m$  : la perte de masse en mg ( $\Delta m = m_i - m_f$ ).

où  $m_i$  : la masse avant immersion,  $m_f$  : la masse après immersion.

t : le temps d'immersion en heure.

Ainsi, l'efficacité d'inhibition peut être obtenu par l'expression (2) suivante :

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

où  $V_{\text{corr}}$  et  $V'_{\text{corr}}$  sont les valeurs de vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

#### II.3.2. Etudes électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre (CEC / TH-Radiomètre) d'une capacité de 500 ml. Une électrode en platine et une électrode au calomel saturé (SCE) ont été utilisées comme contre-électrode et comme électrode de référence et l'acier XC38 comme électrode de travail avec une surface réactive de 1 cm<sup>2</sup>. Les courbes courant-potential potentiodynamique ont été enregistrées en changeant automatiquement le potentiel d'électrode de -700 à -250 mV avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées à des potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) sur une gamme de fréquences de 10 kHz à 100 mHz, avec une perturbation d'amplitude du signal de 10

mV. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat PGZ301 piloté par un ordinateur avec un logiciel Voltmaster 4 et Zview pour le traitement des données E.I.S.

### II.3.3. Méthode théorique

Les calculs théoriques ont été utilisés pour éclairer les résultats trouvés dans la partie expérimentale. Pour cet objectif, nous avons utilisé la DFT avec niveau B3LYP et la base 6-311G (d, p) à l'aide de logiciel Gaussian 09W [8].

Les descripteurs électroniques, tels que : l'énergie d'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO), l'énergie orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), l'écart d'énergie  $\Delta E$  (le gap), le moment dipolaire ( $\mu$ ), le potentiel d'ionisation (IE), l'affinité électronique (EA), la dureté globale ( $\eta$ ), la douceur ( $\sigma$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) ont été calculés et évalués.

Ces paramètres sont calculés selon les formules suivantes [9-10] :

$$\mathbf{IE} = - \mathbf{E}_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

$$\mathbf{EA} = -\mathbf{E}_{\text{LUMO}} \quad (4)$$

$$\mathbf{\eta} = \frac{(\mathbf{IE} - \mathbf{EA})}{2} \quad (5)$$

$$\mathbf{\sigma} = \frac{1}{\mathbf{\eta}} \quad (6)$$

$$\mathbf{\chi} = \frac{(\mathbf{IE} + \mathbf{EA})}{2} \quad (7)$$

$$\mathbf{\omega} = \frac{\mathbf{\chi}^2}{2\mathbf{\eta}} \quad (8)$$

$$\mathbf{\Delta N} = \frac{\mathbf{\chi}_{\text{Fe}} - \mathbf{\chi}_{\text{inh}}}{2 \times (\mathbf{\eta}_{\text{Fe}} + \mathbf{\eta}_{\text{inh}})} \quad (9)$$

**Avec :  $\chi_{\text{Fe}} = 7\text{eV}$  et  $\eta_{\text{Fe}} = 0\text{ eV}$**

## II.4. Résultats et discussions

### II.4.1. Etude gravimétrique

#### II.4.1.1. Effet de concentration

Dans cette 1<sup>ère</sup> partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier XC38 en milieux HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en l'absence et en présence de différentes concentrations des deux composés. La durée d'immersion a été de 1h à une température de 30°C.

Le tableau II.2. donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (EI<sub>w</sub>%). La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

**Tableau II.2. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de P1et P2 pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

		<b>C<sub>inh</sub></b> <b>(M)</b>	<b>V<sub>corr</sub></b> <b>(mg.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>EI<sub>w</sub></b> <b>(%)</b>
<b>HCl</b> <b>1M</b>	Blanc	////	0.980	----
	P1	1.10 <sup>-6</sup>	0.45	54.08
		5.10 <sup>-6</sup>	0.305	68.88
		1.10 <sup>-5</sup>	0.251	78.57
		5.10 <sup>-5</sup>	0.165	83.16
		1.10 <sup>-4</sup>	0.13	86.73
	P2	1.10 <sup>-6</sup>	0.26	73.47
		1.10 <sup>-5</sup>	0.195	80.10
		1.10 <sup>-4</sup>	0.165	83.16
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> <b>0.5 M</b>	Blanc	////	6.43	----
	P1	1.10 <sup>-6</sup>	2.835	55.95
		5.10 <sup>-6</sup>	1.75	72.80
		1.10 <sup>-5</sup>	1.39	78.39
		5.10 <sup>-5</sup>	0.245	96.19
		1.10 <sup>-6</sup>	3.67	43.58
	P2	1.10 <sup>-5</sup>	1.87	70.94
		1.10 <sup>-4</sup>	0.165	97.44

D'après ce tableau, nous constatons que les efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de concentration en inhibiteurs dans les deux acides, cela est dû au remplacement progressif des molécules d'eau par adsorption des composés P1 et P2 sur la surface métallique et la formation d'un film adhérent, qui diminue l'épaisseur de la double couche formée entre la surface métallique et les molécules inhibitrices [11,12]. L'analyse des résultats montre clairement que les deux inhibiteurs sont efficaces dans les deux milieux HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec un ordre P1>P2. L'avantage qui présente la molécule P1 est attribué à la présence de groupement donneur tel que les doubles liaisons d'entité éthylénique et la fonction amine dans le groupe phényle [13]. Il faut noter dans ce contexte que les deux molécules présentent des efficacités élevées même à faible concentration EI<sub>w</sub>(%) dépasse les 50% à une concentration 10<sup>-6</sup>M.

#### **II.4.1.2. Effet de temps d'immersion**

Afin de montrer la stabilité de l'inhibiteur en fonction du temps, des mesures de perte de poids ont été réalisés dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en l'absence et en présence de concentration optimal d'inhibiteur P1 (5.10<sup>-5</sup>M) pour diverses périodes d'immersion à la température 30°C. Le tableau II.3. présente les efficacités d'inhibition en fonctions des différents temps d'immersion.

**Tableau II.3. Variation de l'efficacité d'inhibition P1 en fonction du temps d'immersion pour la concentration optimale à 30 °C**

<b>temps (h)</b>	<b>EI<sub>w</sub> (%)</b>
1	95.64
2	86.56
4	92.98
8	94.95
24	79.58

A partir de ce tableau, nous voyons que l'efficacité d'inhibition diminue légèrement après 2 h d'immersion puis elle reprenne la progression mais on remarque une chute remarquable après une immersion de 8 h. Ce constat nous laisse penser que l'utilisation de cet inhibiteur est préférable pour les faibles temps d'immersion. Ce phénomène peut s'expliquer par la relaxation du film formé par les molécules inhibitrices avec le temps d'immersion [14].

### **II.4.1.3. Effet de température**

La variation de la température est un facteur cinétique très important. La variation de température peut modifier la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice, la stabilité de l'inhibiteur et le mécanisme de réaction de l'inhibiteur mis en jeu [15-17].

Dans cette étude, nous réalisons des mesures de perte de poids en absence et en présence des inhibiteurs P1 et P2 dans une gamme de température 25-40°C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.4.

**Tableau II.4. Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC38 sans et avec P1 (5.10<sup>-5</sup> M) et P2 (10<sup>-4</sup> M) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.**

	<b>T</b> (°C)	<b>V<sub>corr</sub></b> (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	<b>EI<sub>w</sub></b> (%)
Blanc	25	3.14	----
	30	6.43	----
	35	9.58	----
	40	12.62	----
P1 (5.10 <sup>-5</sup> M)	25	0.04	87.12
	30	0.24	96.19
	35	0.86	90.98
	40	0.89	92.95
P2 (10 <sup>-4</sup> M)	25	0.12	96.18
	30	0.16	97.33
	35	0.34	96.40
	40	0.62	95.07

D'après ce tableau on remarque clairement que les valeurs des vitesses de corrosion augmentent avec l'augmentation des températures que ce soit en absence ou en présence des deux inhibiteurs.

Par contre, on remarque une fluctuation dans les valeurs des efficacités inhibitrices. Alors, pour bien comprendre le mécanisme d'action des inhibiteurs, on doit calculer les énergies d'activation ( $E_a$ ).

Ces dernières peuvent être calculer par l'utilisation de l'équation d'Arrhenius [18-21] :

$$V_{\text{corr}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

L'équation (10) est écrite sous sa forme linéaire :

$$\text{Ln}V_{\text{corr}} = \text{Ln}A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

où :  $E_a$  représente l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $A$  est un facteur pré-exponentiel,  $T$  est la température absolue en kelvin et  $V_{\text{corr}}$  est la vitesse de corrosion.

D'après la littérature lorsque l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur augmente par rapport à l'énergie d'activation en absence d'inhibiteur la physisorption est favorisée [22,23].

Dans le cas contraire  $E_{a(\text{inh})} < E_{a(\text{blanc})}$  l'inhibiteur s'adsorbe par des liaisons chimique (chimisorption) [11, 24].

En plus, pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a$  et l'entropie d'activation  $\Delta S_a$  on utilise l'équation de transition d'Arrhenius :

$$V_{\text{corr}} = \frac{T}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (12)$$

La forme linéarisé de l'équation (12) est :

$$\text{Ln}\left(\frac{V_{\text{corr}}}{T}\right) = \text{Ln}\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (13)$$

où,  $h$  : est la constante de Planck,  $N$  : est le nombre d'Avogadro.

Les représentations graphiques de  $\text{Ln}(V_{\text{corr}}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et  $\text{Ln}\left(\frac{V_{\text{corr}}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  de corrosion d'acier XC38 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M en absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2, sont illustrées dans les figures II.3 et II.4.

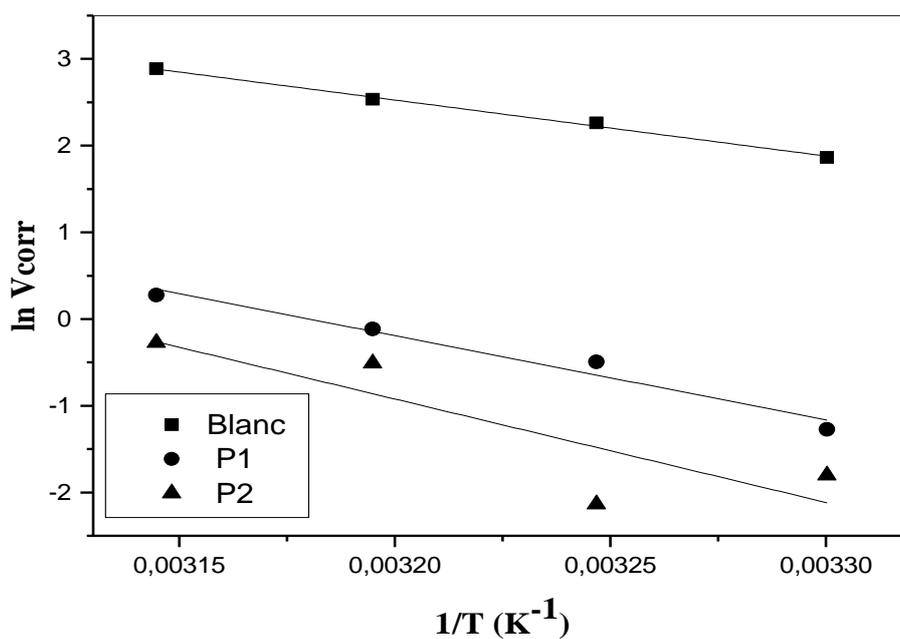


Figure II.3. Droites d'Arrhenius du système : acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en absence et en présence de P1 et P2.

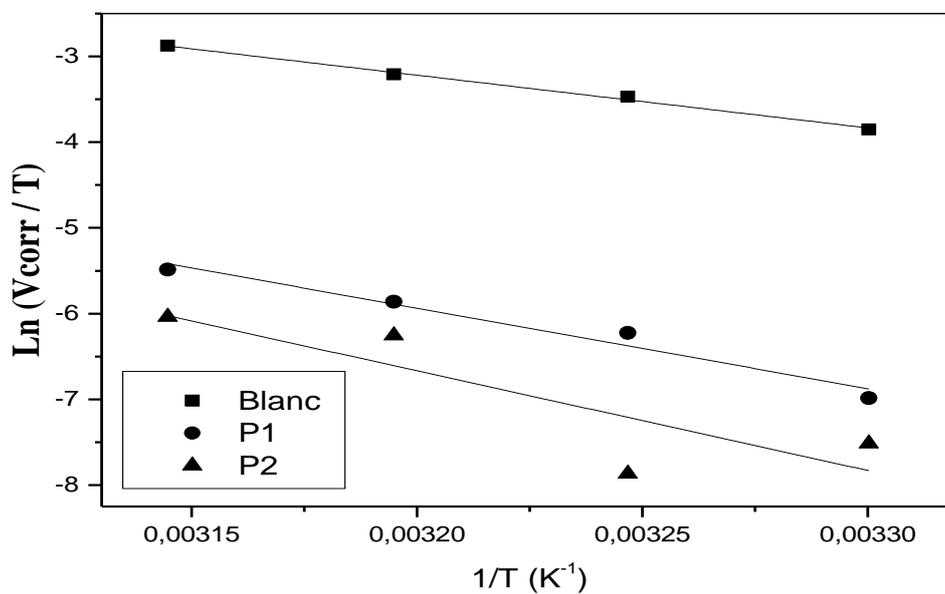


Figure II. 4. Droites de transition d'Arrhenius du système : acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en absence et en présence de P1 et P2.

Les valeurs des paramètres d'activation thermodynamiques ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$ ,  $\Delta S_a$ ) et  $\ln A$  calculées à partir de la pente de droites représentées dans les figures II.3 et II.4 sont regroupés dans le tableau II.5.

**Tableau II.5. Paramètres d'activation de la corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5M en absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2.**

	<b>Ln A</b>	<b><math>E_a</math> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta H_a</math> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta S_a</math> (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>
$H_2SO_4$ 0.5M	23.19	53.69	51.11	-60.75
P1 ( $5.10^{-5}$ M)	30.82	80.56	78.01	2.72
P2 ( $10^{-4}$ M)	37.25	99.18	96.60	56.14

D'après les résultats illustrés dans ce tableau, il est bien marqué que les valeurs de  $E_a$  et le facteur pré-exponentiel ont augmenté en présence d'inhibiteur par rapport au blanc, qui confirme une tendance physisorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38. Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H_a$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [25]. La valeur de l'entropie d'activation  $\Delta S_a$  en l'absence de l'inhibiteur est négative, ce qui implique que l'étape déterminant de la vitesse du complexe activé est l'association plutôt que l'étape de dissociation. En présence de l'inhibiteur  $\Delta S_a$  change de signe, et devient positif, ce qui implique que le processus d'adsorption s'accompagne d'une augmentation de l'entropie, qui est la force motrice de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier XC38 [26].

Les mêmes mesures que précédemment en fonction de la température, ont été réalisées dans HCl 1M en présence de concentrations optimales des deux composés P1 et P2. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6. Effet de la température sur les vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition de l'acier XC38 avec et sans P1 et P2 dans HCl 1M.**

	T (°C)	V <sub>corr</sub> (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	EI <sub>w</sub> (%)
Blanc	25	0.980	----
	30	1.051	----
	35	1.140	----
	40	1.420	----
P1 (5.10 <sup>-5</sup> M)	25	0.130	86.73
	30	0.180	82.87
	35	0.252	77.89
	40	0.355	75.00
P2 (10 <sup>-4</sup> M)	25	0.165	83.16
	30	0.320	69.55
	35	0.630	44.73
	40	0.760	46.47

A partir de ces résultats, on remarque clairement que l'augmentation de la température est accompagnée qu'il y a une augmentation dans les valeurs des vitesses de corrosion. Les valeurs des efficacités inhibitrices varient dans le sens inverse.

Les graphes de  $\ln(V_{\text{corr}}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et  $\ln\left(\frac{V_{\text{corr}}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de concentration optimale des deux composés P1 et P2 sont représentés dans les figures II.5 et II. 6.

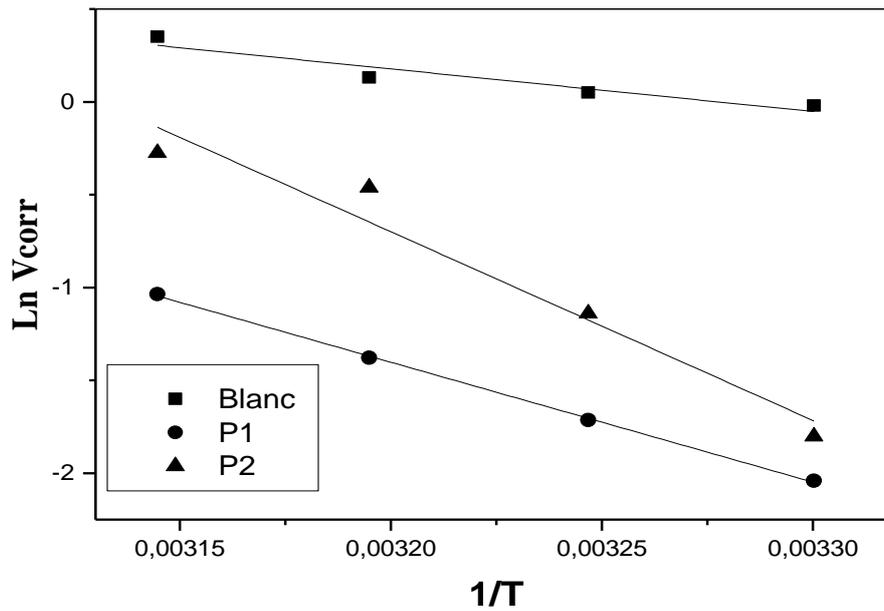


Figure II.5. Droites d'Arrhenius du systèmes : acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de P1 et P2.

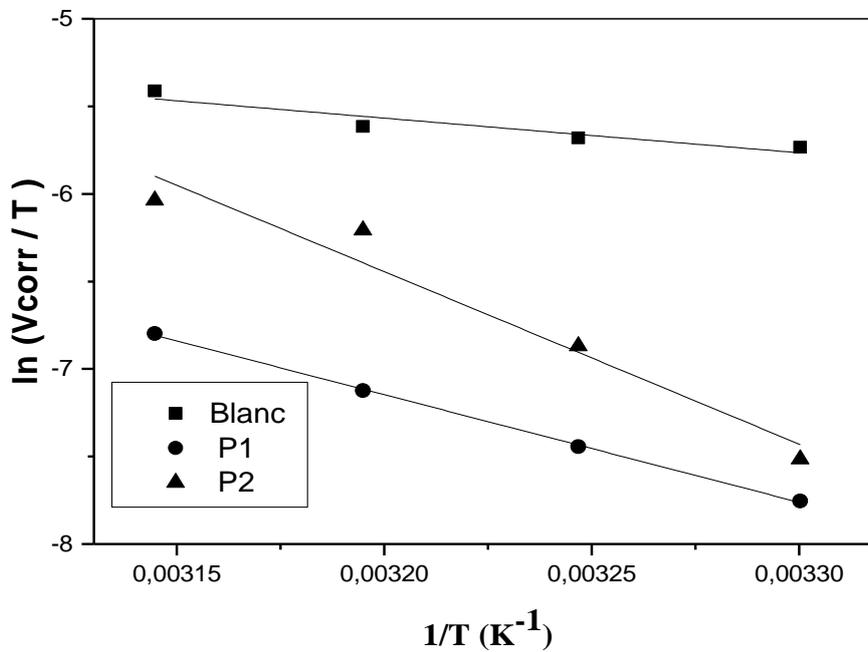


Figure II. 6. Droites de transition d'Arrhenius du système : acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de P1 et P2.

Le tableau II.7. Regroupe les valeurs des énergies d'activation,  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$  ainsi que  $\ln A$  en absence et en présence de P1 et P2 aux concentrations optimales.

**Tableau II.7. Paramètres d'activation thermodynamique de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2.**

	<b>Ln A</b>	<b>E<sub>a</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>ΔH<sub>a</sub></b> <b>(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>ΔS<sub>a</sub></b> <b>(J.mol<sup>-1</sup>)</b>
HCl 1M	7.51	19.05	16.47	-191.13
P1 (5.10 <sup>-5</sup> M)	19.25	53.66	51.08	93.51
P2 (5.10 <sup>-5</sup> M)	31.82	84.50	81.92	11.02

L'analyse de ce tableau montre que les valeurs de  $E_a$  déterminées dans HCl 1 M contenant P1 et P2 supérieures à celle de la solution sans inhibiteur. L'augmentation de l'énergie d'activation apparente peut être interprétée comme une adsorption physique.

L'examen de ces données a révélé que les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$ ) pour la réaction de dissolution de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence des deux inhibiteurs sont supérieurs à ceux de l'absence d'inhibiteurs. Les signes positifs de  $\Delta H_a$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier suggérant que la dissolution de l'acier est lente en présence d'inhibiteurs [25]. Les valeurs de  $\Delta S_a$  étaient négatives en l'absence d'inhibiteurs, ce qui implique que le complexe activé représente l'étape déterminant de la vitesse par l'association plutôt que l'étape de dissociation. Cela signifie qu'une diminution du désordre s'est produite lors du passage des réactifs au complexe activé [27].

#### **II.4.1.4. Isotherme d'adsorption**

Généralement l'inhibition de corrosion d'acier par des composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique, c'est-à-dire l'efficacité d'un inhibiteur dépend principalement à son capacité d'adsorption. Dans cette étude, les valeurs de taux de recouvrement  $\theta$  pour différentes concentrations des inhibiteurs dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M et HCl 1M ont été évaluées à partir de la méthode gravimétrique en utilisant la relation [26] :

$$\theta = \frac{EI_V (\%)}{100} \quad (14)$$

L'établissement de l'isotherme d'adsorption donne plus d'informations sur le mécanisme d'adsorption et les types d'interaction impliqués entre les inhibiteurs et la surface de l'acier. Le meilleur ajustement aux données expérimentales a été obtenu par l'équation isotherme d'adsorption de Langmuir [7] :

$$\frac{C_{ihn}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (15)$$

où  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre d'adsorption et  $C_{inh}$  est la concentration de l'inhibiteur.

D'autre part, La constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.55} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad (16)$$

L'interprétation des valeurs de  $\Delta G_{ads}^\circ$  enseigne sur le mode d'adsorption, différents travaux de recherches montrent que les valeurs allant jusqu'à -20 KJ/mol favorise l'adsorption physique, tandis que des valeurs plus négatives que -40 KJ/mol impliquent un partage ou un transfert d'électrons entre les sites actifs de l'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes du métal pour former une liaison de coordination (liaison de covalence), il s'agit d'une chimisorption [28-29].

Les courbes  $\frac{C_{ihn}}{\theta} = f(C_{inh})$  des systèmes étudiés sont représenté dans les figures II.7 et II.8.

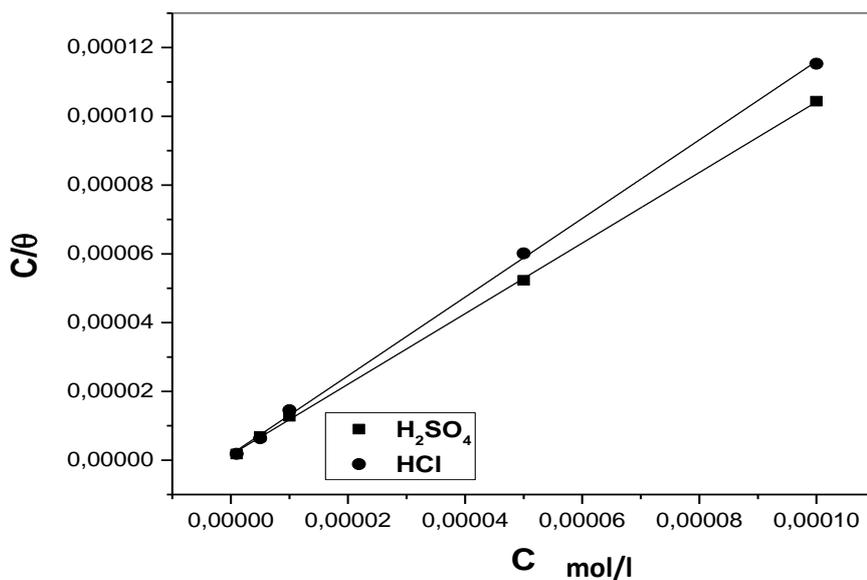


Figure II.7. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M et HCl 1M à différentes concentrations en P1.

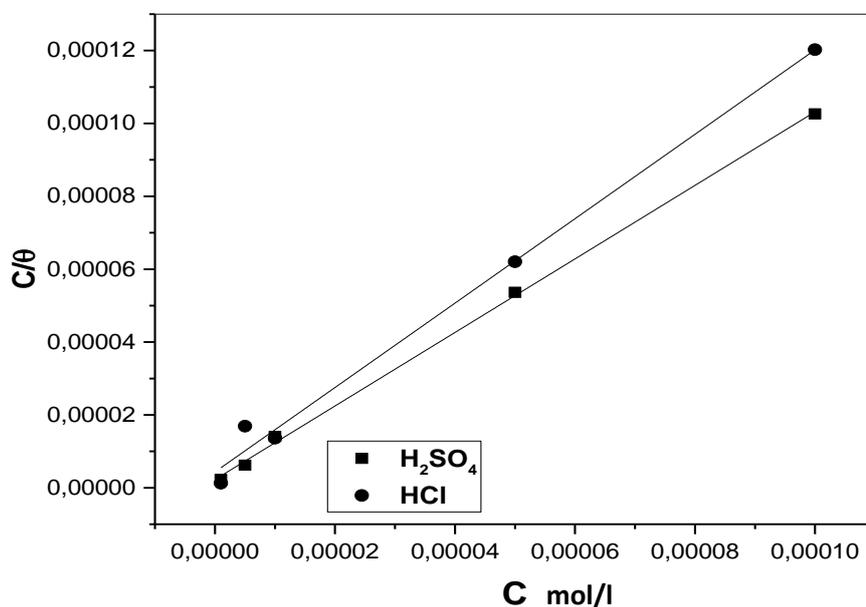


Figure II.8. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M et HCl 1M à différentes concentrations en P2.

L'analyse de ces courbes montre que la variation du rapport  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteurs est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption du P1 et P2 sur le substrat métallique dans les deux milieux ( $H_2SO_4$  0.5M et HCl 1M) obéit au modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) proche de 1 ( $>0,99$ ), confirme la validité du modèle choisi.

Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$  et l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^\circ$  calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont illustrées dans le tableau II.8.

**Tableau II.8. Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 dans  $H_2SO_4$  0.5M et HCl 1M contenant du P1 et P2 à différentes concentrations à 30°C.**

		$R^2$	Pente	$K_{ads}$ ( $L.mol^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}^\circ$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
P1	$H_2SO_4$	0,999	1.02	$6.50 \times 10^5$	-43.84
	HCl	0.999	1.14	$6.01 \times 10^5$	-43.64
P2	$H_2SO_4$	0,999	1.01	$4.41 \times 10^5$	-42.86
	HCl	0.996	1.16	$2.30 \times 10^5$	-41.22

Dans la présente étude, une grande valeur de  $K_{ads}$  a été trouvée pour P1 et P2 dans les deux acides, indiquant une forte adsorption de molécules inhibitrices à la surface de l'acier XC38.

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^\circ$  implique deux types d'interactions : une physisorption prédominante et des chimisorption faibles [30]. Cependant, et en particulier lorsque des espèces chargées sont adsorbées, il est difficile de faire la distinction entre chimisorption et physisorption uniquement sur la base de ces critères. Il est à noter que la possibilité d'interactions coulombiennes entre les cations adsorbés (forme protoné de P1 et P2) et les anions spécifiquement adsorbés ( $SO_4^{2-}$  et  $Cl^-$ ) peut augmenter l'énergie de Gibbs même si aucune liaison chimique n'apparaît [7]. De plus, l'adsorption des deux composés sur des sites anodiques par des paires isolées d'électrons d'azote et d'atomes de soufre et par des électrons  $\pi$  du groupe phényle réduira alors la dissolution anodique de l'acier XC38 [7,30]. A partir de ces résultats, le processus d'adsorption de P1 sur la surface de l'acier peut être présenté comme suit dans le cas de HCl 1M et  $H_2SO_4$  0,5M par exemple (Figures II.9 et II.10).

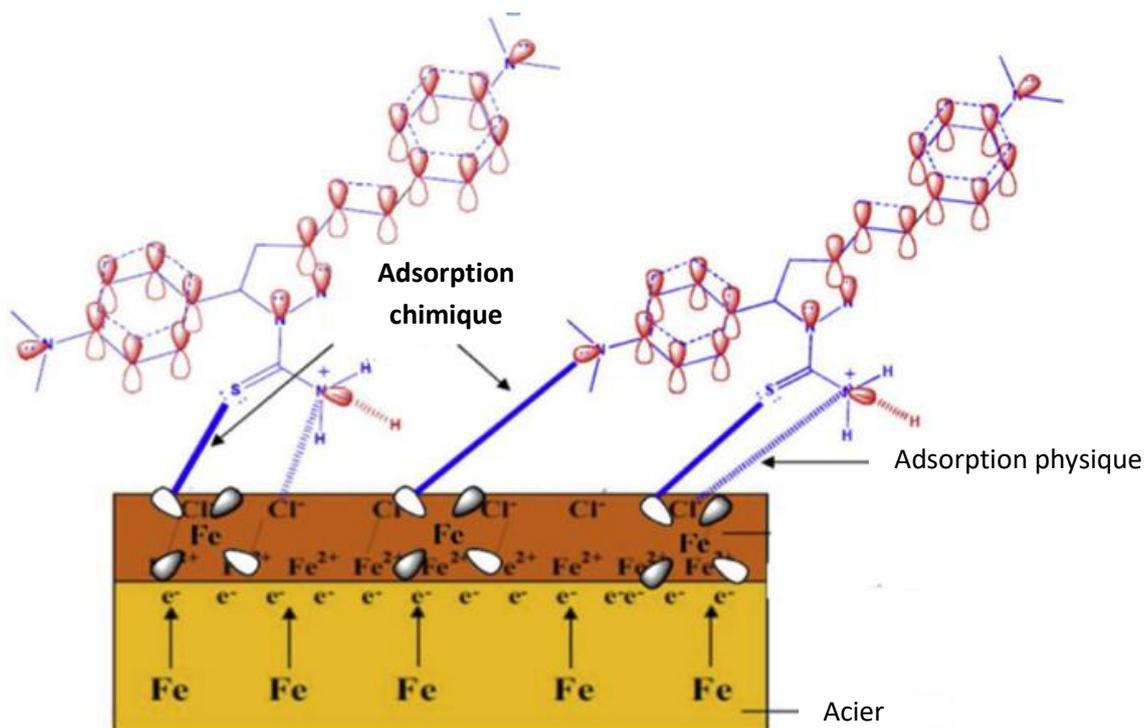


Figure II.9. Le mécanisme d'adsorption de P1 sur la surface d'acier XC38 dans HCl 1M.

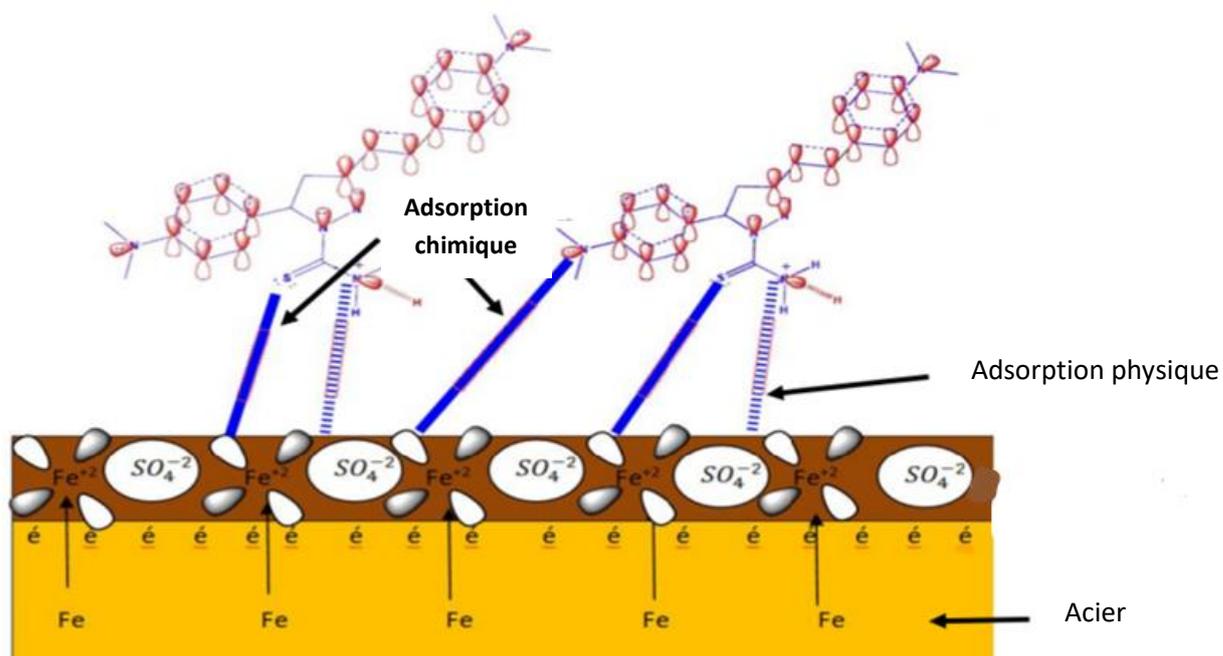


Figure II.10. Le mécanisme d'adsorption de P1 sur la surface d'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

#### II.4.2. Mesures électrochimiques

La variation du potentiel à circuit ouvert ( $E_{OCP}$ ) de l'électrode de travail XC38 avec un temps d'immersion ( $t$ ) dans  $H_2SO_4$  0,5 M en absence et en présence du composé P1 ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) et P2 ( $10^{-4}$  M) à  $30^\circ C$  est présenté dans la figure II.11.

Dans tous les cas, le potentiel initial est légèrement déplacé avec le temps, et reste progressivement à une valeur constante. Pendant ce temps, on peut observer qu'après une immersion de 720 s, seuls les changements négligeables de l' $E_{OCP}$  sont mesurés. Par conséquent, l'état d'équilibre a été atteint après 1200 s pour les tests électrochimiques. La valeur  $E_{OCP}$  à 1800s dans  $H_2SO_4$  0,5M sans inhibiteur est de -0,495 (V vs CSE). Le potentiel constant se déplace positif vers les valeurs anodiques après avoir ajouté P2 et se déplace négatif vers les valeurs cathodiques après avoir ajouté P1 aux solutions agressives.

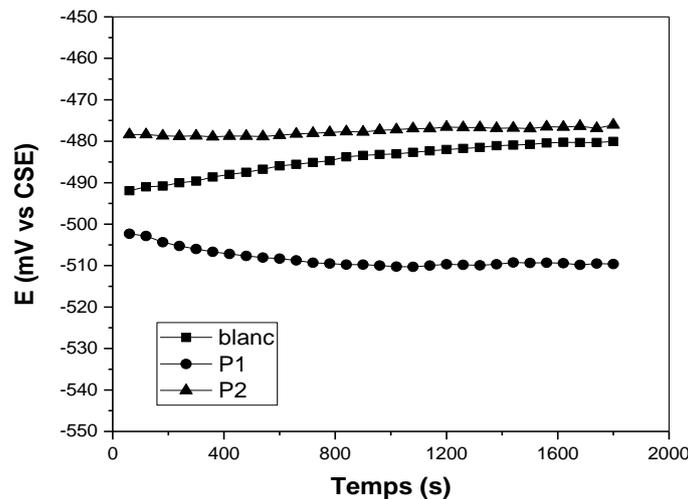


Figure II. 11. Courbes potentiel-temps en circuit ouvert pour l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0.5M en l'absence et en présence de P1 et P2.

Pour bien comprendre l'effet des inhibiteurs sur les réactions électrochimiques dans le processus de corrosion telles que la dissolution anodique de l'acier XC38 et la réduction cathodique dans  $H_2SO_4$  0,5M, des mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées en l'absence et en présence de la concentration optimale de P1 ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) et P2 ( $10^{-4}$  M) à  $30^\circ C$  (figure II.12).

Les valeurs de la densité de courant  $i_{\text{corr}}$  ont été déterminées par extrapolation des branches cathodiques et utilisées pour calculer l'efficacité inhibitrice  $EI_{\text{Tafel}}$  (%) comme suit [26] :

$$EI_{\text{Tafel}} (\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{cor}}} \times 100 \quad (17)$$

où  $i_{\text{corr}}$  et  $i'_{\text{corr}}$  sont les densités de courant de corrosion d'acier XC38 sans et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

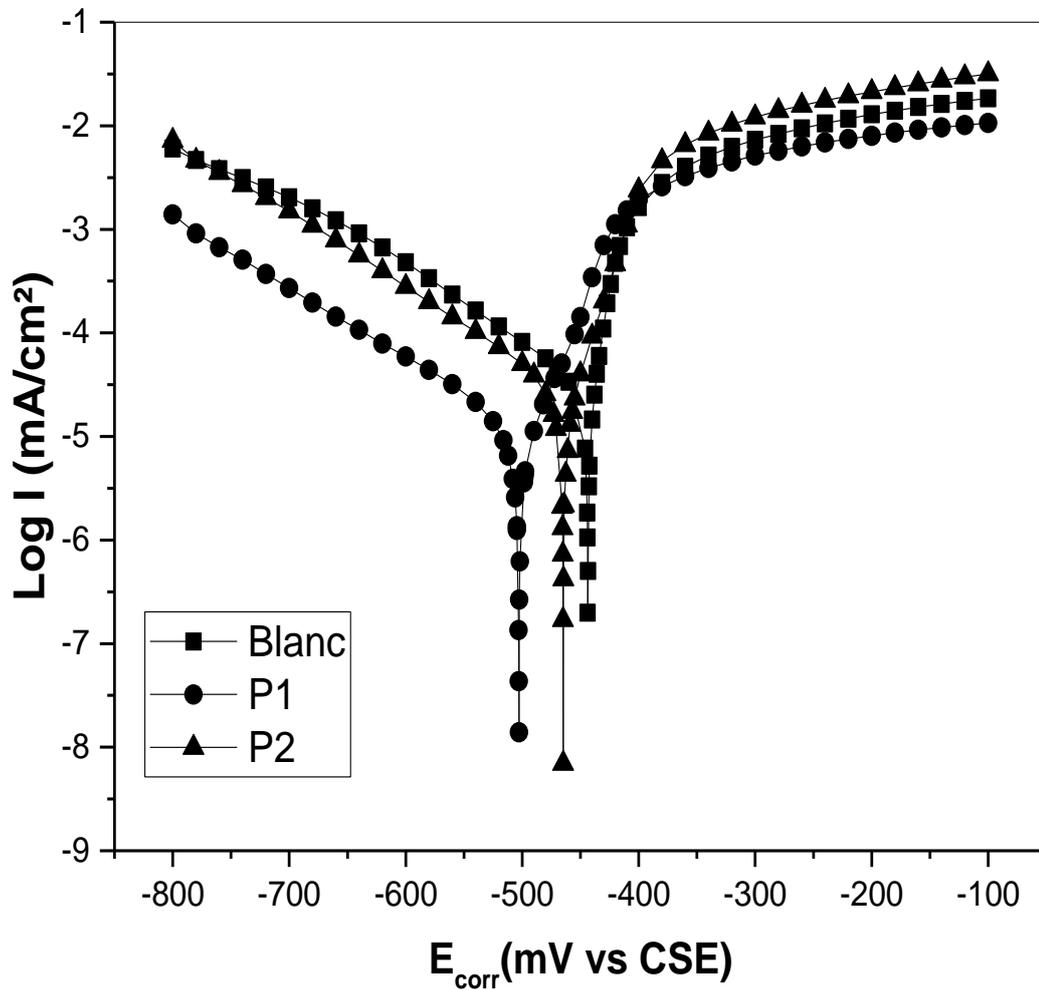


Figure II. 12. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC38 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M en l'absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2 à 30°C.

Les paramètres de corrosion électrochimique tels que le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , la densité du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ , la pente de Tafel cathodique  $\beta_c$  et l'efficacité sont donnés dans le tableau II.9.

**Tableau II. 9. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition correspondante au système : l'acier XC38 / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en l'absence et en présence de concentration optimale de P1 et P2 à 30°C.**

	<b>-E<sub>corr</sub></b> <b>(mV vs CSE)</b>	<b>-β<sub>c</sub></b> <b>(mV.dec<sup>-1</sup>)</b>	<b>I<sub>corr</sub></b> <b>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>EI<sub>Tafel</sub></b> <b>(%)</b>
Blanc	423	160	2.34	----
P1 (5.10 <sup>-5</sup> M)	502	147	1.25 .10 <sup>-2</sup>	99.46
P2 (10 <sup>-4</sup> M)	463	132	2.88 .10 <sup>-2</sup>	98.76

Il est évident d'après la figure II.8 que l'ajout des inhibiteurs P1 et P2 réduit la dissolution anodique et retarde également le dégagement d'hydrogène [30]. Un léger déplacement de courant de corrosion vers les valeurs négative est observé en utilisant les données de tableau II.9. (<85mV vs CSE), qui confirme que les deux inhibiteur P1 et P2 sont de types mixtes. Les valeurs de la pente cathodique ( $\beta_c$ ) ont changé légèrement, ce qui montre l'addition de P1 et P2 réduisent la corrosion sans affecter le mécanisme de dégagement d'hydrogène [7]. Les valeurs des efficacités obtenues confirment les résultats de la mesure de perte de poids (P1>P2).

Le diagramme de Nyquist pour l'acier XC38 obtenu dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en absence et en présence de la concentration optimale des composés P1 et P2 à 30°C sont présentés sur la figure II.13.

Il est clair que les spectres d'impédance sont sous forme de boucle capacitive unique déprimée, ce qui indique que c'est le mécanisme de transfert de charge qui contrôle la dissolution de l'acier XC38 [26]. De plus, l'ajout de P1 et P2 conduit à une augmentation du diamètre des demi-cercles par rapport à la solution du blanc, indiquant l'adsorption de molécules inhibiteurs sur une surface en acier XC38 et la formation d'un film organique.

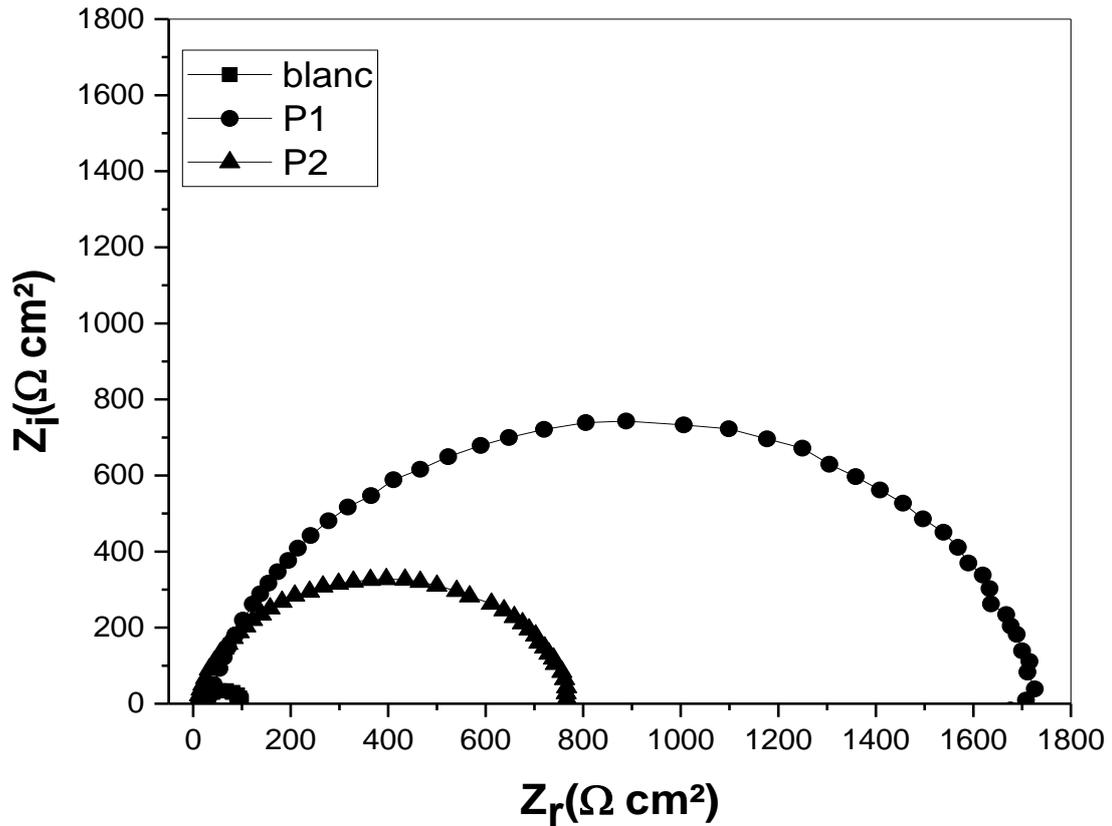


Figure II.13. Diagrammes de Nyquist du système : acier XC38 /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en présence et en absence des concentrations optimales de P1 ( $5.10^{-5}\text{M}$ ) et P2 ( $10^{-4}\text{M}$ ) à  $30^\circ\text{C}$ .

Ces spectres sont simulés par un circuit équivalent présenté dans la figure II.14.

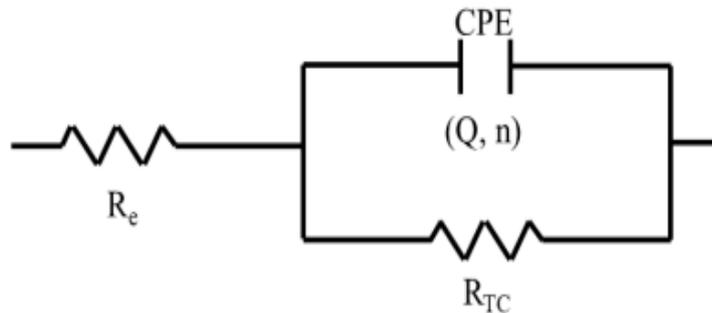


Figure II. 14. Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist.

Le CPE caractérise un condensateur idéal lorsque  $n = 1$ . Le facteur  $n$  est un exposant empirique qui mesure l'écart par rapport au comportement capacitif idéal, et la valeur de  $n$  varie généralement entre 0 et 1 [31-32].

Le CPE est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, ce qui correspond à une homogénéité parfaite de surface. L'impédance d'un CPE peut être définie comme l'équation :

$$Z_{CPE} = [Q (j \omega)^n]^{-1} \quad (18)$$

où  $Q$  est la constante de CPE,  $j$  est le nombre imaginaire  $(-1)^{1/2}$ ,  $n$  est l'exposant de CPE qui peut être utilisé comme indicateur de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface et  $\omega = 2\pi f$  est la fréquence angulaire pour laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

La relation qui lie la capacité de la double couche  $C_{dl}$  au  $Q$  est donné par la relation suivante :

$$C_{dl} = Q (\omega_{max})^{n-1} \quad (19)$$

où  $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ , et  $f_{max}$  est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

La relation qui lie la capacité de la double couche  $C_{dl}$  au  $R_t$  est donné par la relation suivante :

$$C_{dl} = (Q \cdot R_t^{(1-n)})^{\frac{1}{n}} \quad (20)$$

Les valeurs des CPE, des capacités de la double couche ( $C_{dl}$ ), les résistances de transfert de charges ( $R_t$ ) et l'efficacité d'inhibition  $EI_{R_t}$  (%) sont présentées dans le tableau II.10.

Les valeurs de  $EI_{R_t}$  (%) sont calculées par l'équation suivante :

$$EI_{R_t} (\%) = \frac{R_t - R'_t}{R_t} \times 100 \quad (21)$$

où,  $R_t$  et  $R'_t$  sont les valeurs de la résistance de transfert de charge avec et sans inhibiteur respectivement.

**Tableau II.10. Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant les concentrations optimales de P1 et P2 à 30°C.**

	<b>R<sub>t</sub></b> <b>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Q×10<sup>-4</sup></b> <b>(s<sup>n</sup>.Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>n</b>	<b>C<sub>dl</sub></b> <b>(μF.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>EI<sub>R<sub>t</sub></sub></b> <b>(%)</b>
Blanc	73.26	3.06	0,89	194	---
P2 (10 <sup>-4</sup> M)	749.4	1,32	0,89	100	90.22
P1 (5.10 <sup>-5</sup> M)	1652.12	1,09	0,89	88,73	95.56

Il ressort du ce tableau, que la présence des deux composés augmente les valeurs de R<sub>t</sub> et réduit les valeurs C<sub>dl</sub>. La diminution des valeurs de C<sub>dl</sub> par rapport au blanc et dû à l'adsorption des composés P1 et P2 qui forment un film adhérent sur la surface métallique [29]. Les résultats obtenus par EIS sont en bon accord avec ceux obtenus par polarisation potentiodynamique et des mesures de perte de poids.

#### **II.4.3. Etude théorique**

les structure optimisée, la distribution électronique (HOMO et LUMO) d'inhibiteur P1 et P2 obtenu par la méthode DFT/B3LYP/6-311G à l'aide de logiciel Gaussian 09W sont illustrés dans la figureII.15.

Cette figure montre que la densité électronique est localisée sur les sites des hétéroatomes de cycles pyrazole, c'est-à-dire ces sites sont les meilleurs centres de processus donneur-accepteur entre les inhibiteurs (P1 et P2) et l'orbital (d) de fer de l'acier XC38. De plus, la figure II.15 montre que l'inhibiteur P1 présente des centres d'adsorption plus que l'inhibiteur P2, ce qui prouve que P1 est efficace plus que P2.

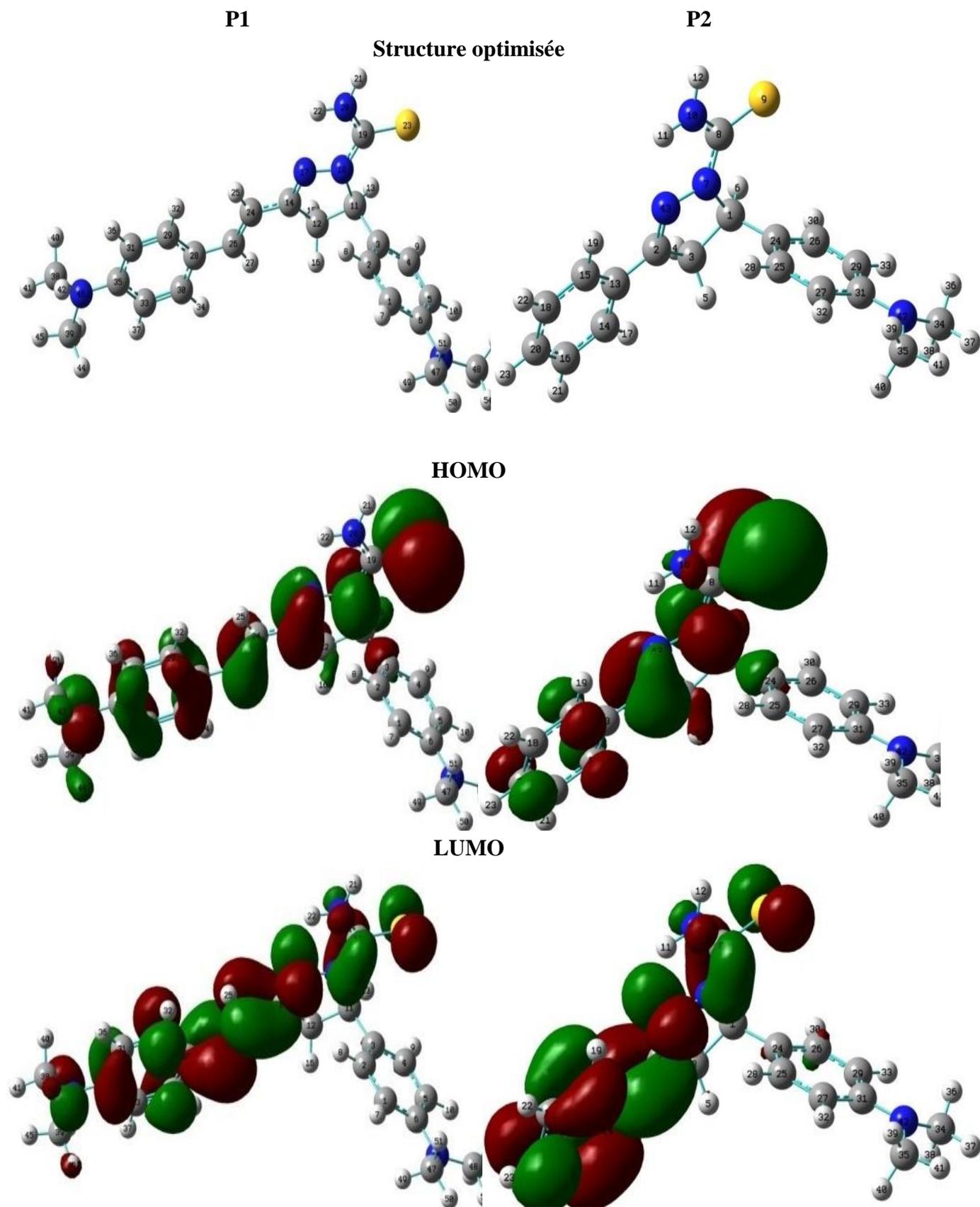


Figure II. 15. Structure optimisée et distribution électronique HOMO et LUMO du P1 et P2 obtenue à partir de la méthode B3LYP / 6-311 G (d,p).

Les paramètres quanto-chimique tels que : les énergies des orbital moléculaire HOMO et LUMO, l'écart énergétique ( $\Delta E$ ), moment dipolaire ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), fraction d'électron transféré ( $\Delta N$ ), l'énergie d'ionisation (IE), l'affinité électronique (EA), la dureté chimique ( $\eta$ ), la douceur ( $\sigma$ ) et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) obtenus par le calcul de la méthode de DFT-B3LYP/6-311G (d, p) sont présenté dans le tableau II.11.

**Tableau II. 11. Paramètre quanto-chimique des composés P1 et P2.**

Inhibiteur	P1	P2
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5,1176	-5,3032
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-1,8427	-1,9004
$\Delta E$ (eV)	-3,2749	-3,4028
Moment dipolaire ( $\mu$ )	9,1471	5,401
V ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	246.048	241.233
Energie d'ionisation (IE)	5,1176	5,3032
Affinité électronique (EA)	1,8427	1,9004
Electronégativité ( $\chi$ )	3,4802	3,6018
Dureté globale ( $\eta$ )	1,6375	1,7014
La douceur ( $\sigma$ )	0,6107	0,5878
L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ )	3,6983	3,8124
Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ )	1.0747	0.998

La valeur ( $E_{\text{HOMO}}$ ) de P1 est supérieure à celle de P2, indiquant que P1 peut facilement partager des électrons avec la surface de l'acier XC38. Le plus petit écart d'énergie ( $\Delta E$ ) du P1 indique sa meilleure tendance à l'adsorption sur la surface de l'acier [26,33]. La valeur plus élevée du moment dipolaire et de volume de composé P1 par rapport P2 fait augmenter les interactions électrostatiques et qui confirment la forte adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique [7].

Selon la littérature, une molécule avec une dureté globale ( $\eta$ ) élevée est moins réactive, tandis qu'une valeur élevée d'électronégativité ( $\chi$ ) suggère que la molécule pourrait ne pas donner facilement ses électrons à un accepteur. Les valeurs de fraction d'électrons transférés sont  $\Delta N < 3,6$  pour les deux inhibiteurs. Ce résultat confirme l'affirmation selon laquelle l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique peut se produire sur la base des interactions donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  du composé hétérocyclique et les orbitales d vacantes de la surface métallique [34].

## II.5. Conclusion

Ce travail est consacré à l'étude de pouvoir inhibiteur de deux composés pyrazoliques P1 et P2 sur la corrosion d'acier XC38 dans HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en faisant appel à la méthode de perte de masse, les techniques électrochimiques et des calculs théoriques. Les principaux résultats obtenus sont résumés comme suit :

- Les mesures gravimétriques et électrochimiques montrent que les deux composés sont des inhibiteurs efficaces dans les deux milieux agressifs avec un ordre de P1 > P2.
- Les paramètres thermodynamiques révèlent une forte adsorption des composés inhibitrices sur la surface de l'acier XC38 par des interaction électrostatique (physique) plus que chimique, cette adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir.
- Les deux composés P1 et P2 se comportent dans les deux milieux comme étant qu'un inhibiteur de type mixte.
- Les paramètres quanto-chimiques calculés par la méthode de la DFT/B3LYP peut être confirmé les résultats obtenus expérimentalement.

### Référence bibliographique

- [1] Larabi, L., Harek, Y., Benali, O., Ghalem, S. (2005). Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. *Progress in Organic Coating*, 54 (3), 256-262.
- [2] Li, X., Deng, S., Fu, H. (2011). Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, 53 (1), 302-309.
- [3] Daoud, D., Douadi, T., Issaadi, S., Chafaa, S. (2014). Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, 79, 50-58.
- [4] Aljourni, J., Golozar, M. A., Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2), 320-325.
- [5] Caliskan, N., Akbas, E. (2011). The inhibition effect of some pyrimidine derivatives on austenitic stainless steel in acidic media. *Materials Chemistry and Physics*. 126(3), 983-988.
- [6] Ouici, H. B., Benali, O., Harek, Y., Larabi, L., Hammouti, B., Guendouzi, A. (2012). Inhibition of mild steel corrosion in 5 % HCl solution by 5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole-3-thione. *Research on chemical intermediates*, 39 (6), 2777-2793.
- [7] Boudjellal, F., Ouici, H. B., Guendouzi, A., Benali O., Sehmi, A. (2020). Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 127051.
- [8] Benali, O., Larabi, L., Mekelleche, S.M., Harek, Y. (2006). Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenyl thiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Materials Science*, 41 (21), 7064-7073.
- [9] Benhiba, F., Serrar, H., Hsissou, R., Guenbour, A., Bellaouchou, A., Tabyaoui, M., Boukhris, S., Oudda, H., Warad, I., Zarrouk, A. (2020). Tetrahydropyrimido-Triazepine derivatives as anti-corrosion additives for acid corrosion: Chemical, electrochemical, surface and theoretical studies. *Chemical Physics Letters*, 743, 137181.
- [10] Hassan, A.T., Hussein, R.K., Abou-krisa, M., Attia, M. (2020). Density Functional Theory Investigation of Some Pyridine Dicarboxylic Acids Derivatives as Corrosion Inhibitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 15, 4274-4286.
- [11] Ben Hmamou, D., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S., Bouachrine, M., Chakir, A., Zougagh, M. (2012). Alizarin red: An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5716-5733.

- [12] Ben Hmamou, D., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S., Benali, O. (2012). The Inhibited effect of Phenolphthalein towards the corrosion of C38 Steel in Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 8988-9003.
- [13] Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrenee, M., Traisnel, M., Elfarouk, A., Vezin, H. (2007). The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach. *Electrochimica Acta*, 52 (24), 6865-6872.
- [14] Bommersbach, P., Alemany-Dumont, C., Millet, J. P., Normand, B. (2005). Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 51 (6), 1076-1084.
- [15] Khamis, E. (1990). The Effect of Temperature on the Acidic Dissolution of Steel in the Presence of Inhibitors. *Corrosion*, 46 (6), 476-484.
- [16] Benali, O., Ouazene, M. (2011). Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Time and temperature effects treatments. *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (4), 443-448.
- [17] Ouici, H. B., Benali, O., Harek, Y., Al-Deyab, S. S. Larabi, L., Hammouti, B. (2012). Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2304-2319.
- [18] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M. (2009). The inhibitive effect of some bis-N, S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 51 (5), 1073-1082.
- [19] A. Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S., Christov, M. (2003). AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corrosion Science*, 45 (1), 33-58.
- [20] Benali, O., Larabi, L., Tabti, B., Harek, Y. (2005). Influence of 1-methyl 2-mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 52 (5), 280-285.
- [21] Ouici, H. B., Belkhouda, M., Benali, O., Salghi, R., Bammou, L., Zarrouk, A., Hammouti, B. (2014). Adsorption and inhibition effect of 5-phenyl-1,2,4- triazole-3-thione on C38 steel corrosion in 1 M HCl. *Research on Chemical Intermediates*, 41 (7), 4671-4634.
- [22] Ouici, H.B., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Traisnel, M., Jama, C., Bentiss, F., Salghi, R. (2016). Experimental investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by 5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol in hydrochloric acid medium. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7 (8), 2971-2988.

- [23] Messikh, S., Salhi, R., Benali, O., Ouici, H. B., Gherraf, N. (2020). Synthesis and evaluation of 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and its synergistic effect with potassium iodide. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 17, 14-38.
- [24] Larabi, L., Benali, O., Harek, Y. (2007). Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO<sub>4</sub> solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea. *Materials Letters*, 61 (14-15), 3287-3291.
- [25] Singh, A., Quraishi, M. A. (2010). Inhibitive effect of diethylcarbazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52 (4), 1529-1535.
- [26] Zarrouk 1, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Bentiss, F., Touri, R., Bouachrine, M. (2013). Evaluation of N-containing organic compound as corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid. *Journal of Materials and Environmental*. 4 (2), 177-192.
- [27] Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52 (9), 3042-3051.
- [28] Avci, G. (2008). Inhibitor effect of N, N-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0,5M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 112 (1), 234-238.
- [29] Li, W., He, Q., Zhang, S., Pei, C., Hou, B. (2007). Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (3), 289-295.
- [30] Ouici, H. B., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Jama, C., Zarrouk, A., Bentiss, F. (2017). Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 125-134.
- [31] Bentiss, F., Outrite, M., Traisnel, M., Vezin, H., Lagrenée, M., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S., Jama, C. (2012). Improvement of Corrosion Resistance of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium by 3,6-bis(3-Pyridyl) Pyridazine. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 1699-1723.
- [32] Nada, I., Belattmania, Z., Sabour, B., Reani, A., Shbed-dine, A., Jama, C., Bentiss, F. (2019). Sargassum muticum extract based on alginate biopolymer as a new efficient biological corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: Gravimetric, electrochemical and surface studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 137-149.
- [33] Ouici, H. B., Benali, O., Guendouzi, A. (2015). Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media Using Newly Synthesized Heterocyclic Organic Molecules: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure. *AIP conference Proceedings*, 1653, 020086.

- [34] Aslam, R., Mobin, M., Zehra, S., Obot, I. B., Ebenso, E. E. (2017). N, N'-Dialkylcystine Gemini and Monomeric N-Alkyl Cysteine Surfactants as Corrosion Inhibitors on Mild Steel Corrosion in 1 M HCl Solution: A Comparative Study. ACS Omega, 2 (9), 5691-5707.

# Chapitre III

Etude de l'inhibition de la  
corrosion de l'acier XC38 par  
deux dérivés pyrazoliques en  
milieux HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
0,5M

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

La corrosion des métaux est un problème très courant avec des implications économiques qui coûtent des milliards de dollars chaque année. L'inhibition de la corrosion est requise par de nombreuses industries, par exemple l'exploration et la production de pétrole et de gaz, le raffinage du pétrole, la fabrication de produits chimiques et les additifs de produits [1-2]. L'inhibition de la corrosion est obtenue par l'utilisation d'inhibiteurs qui empêchent la corrosion de se produire sur la surface métallique [3-5]. Les inhibiteurs sont des produits chimiques qui agissent souvent en s'adsorbant sur la surface métallique ainsi protégeant la surface métallique en formant un film [6-8].

Cette étude a été menée pour mieux comprendre la corrosion de l'acier XC38 dans 1M d'acide chlorhydrique et 0,5M d'acide sulfurique en présence des deux composés hétérocycliques de type thiadiazole.

### **III.2. Matériel et milieu d'étude**

#### **III.2.1. Matériel**

Au cour de cette étude, nous avons utilisé l'acier XC38 dont la composition massique et le traitement d'échantillon déjà décrit dans le chapitre précédent.

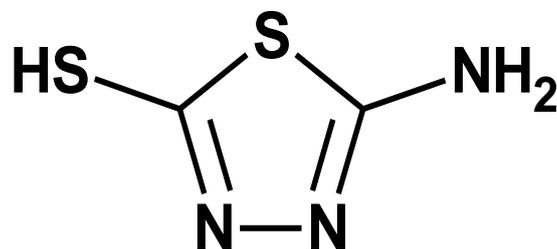
#### **III.2.2. Milieux d'études**

Dû à l'intérêt des solutions acides dans l'industrie, nous effectuons ce travail dans deux milieux acides : l'acide chlorhydrique 1M et l'acide sulfurique 0,5M, les solutions agressifs ont été préparé par dilution de la solution commerciale.

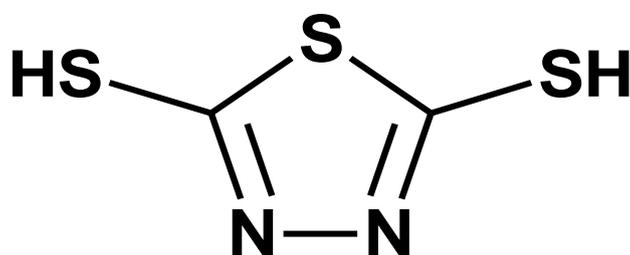
#### **III.2.3. Les inhibiteurs**

Les composés organiques que nous avons utilisés comme inhibiteurs de corrosion, ont été synthétisés, purifiés et identifiés selon la méthode décrite dans un travail publié par notre équipe de recherche [8].

Les deux composés ont les formules développées suivantes :



**Figure III.1. 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol (5-ATT)**



**Figure III.2. 2,5 -Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole (DMT)**

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

#### **III.3.1. Etude gravimétrique**

##### **III.3.1.1. Effet de concentration**

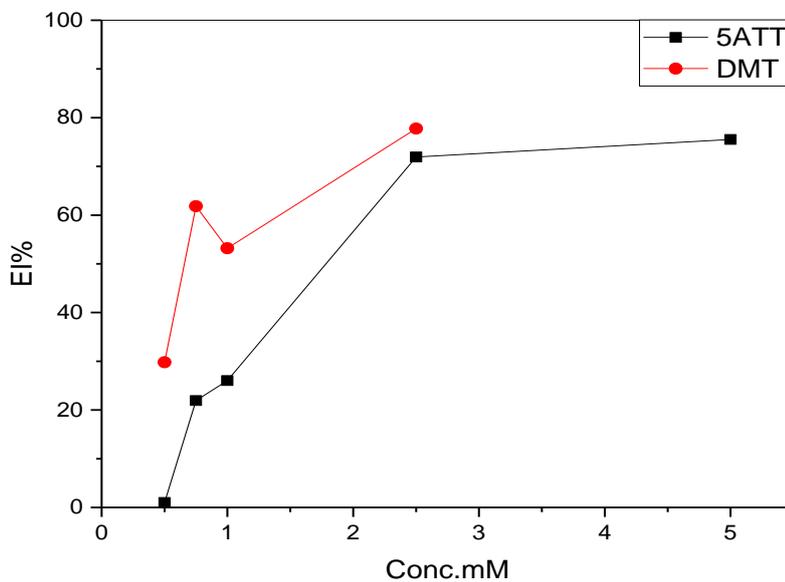
Dans cette étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier XC38 en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en l'absence et en présence de différentes concentrations des deux composés. Le tableau III.1 résume les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'inhibition (EI<sub>w</sub>%) de l'acier XC38 calculés par la méthode gravimétrique pour différentes concentrations de 5-ATT et DMT en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à une température de 30°C et après 1h d'immersion. La valeur de la vitesse de corrosion donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concertation.

**Tableau III.1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour les différentes concentrations de 5ATT et DMT pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

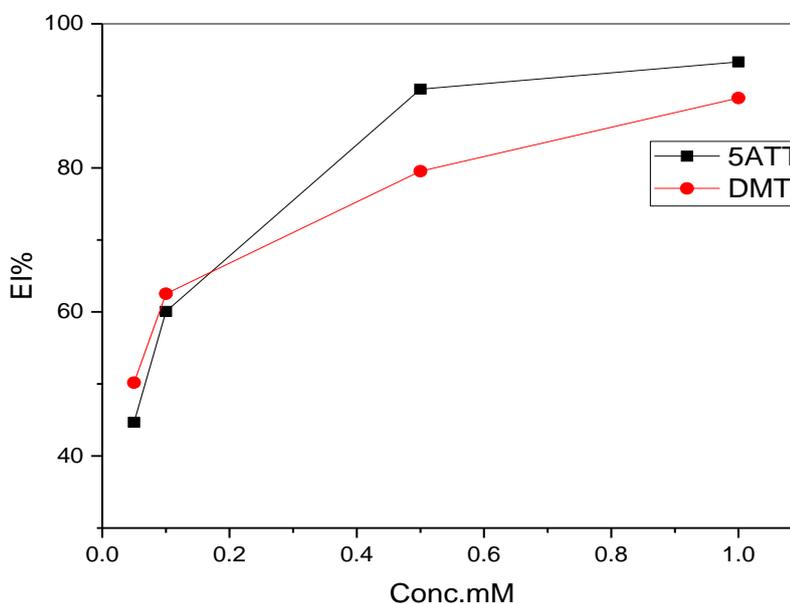
		$C_{inh}$ (M)	$V_{Corr}$ (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$EI_w$ (%)
HCl 1M	5-ATT	Blanc	0.980	....
		$5 \times 10^{-4}$	0.970	1.02
		$7.5 \times 10^{-4}$	0.765	21.94
		$1 \times 10^{-3}$	0.725	26.02
		$2.5 \times 10^{-3}$	0.275	71.94
	DMT	$5 \times 10^{-4}$	0.240	75.51
		$5 \times 10^{-4}$	0.69	29.81
		$7.5 \times 10^{-4}$	0.372	61.83
		$1 \times 10^{-3}$	0.46	53.20
		$2.5 \times 10^{-3}$	0.2185	77.77
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	5-ATT	Blanc	6.43	....
		$5.10^{-5}$	3.56	44.68
		$1.10^{-4}$	2.57	60.06
		$5.10^{-4}$	0.58	90.93
	DMT	$1.10^{-3}$	0.34	94.72
		$5.10^{-5}$	3.205	50.19
		$1.10^{-4}$	2.429	62.25
		$5.10^{-4}$	1.3175	79.53
		$1.10^{-3}$	0.663	89.70

D'après ce tableau, nous constatons que les efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de concentration en inhibiteurs dans les deux acides, à cause de remplacement progressif des molécules d'eau par adsorption de 5-ATT et DMT sur la surface métallique et la formation d'un film protectrice [9]. L'analyse attentif des résultats montre que les deux inhibiteurs sont efficaces dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contrairement au HCl, avec un ordre 5-ATT > DMT, cela est dû au présence de l'atome de l'azote dans 5-ATT au lieu de l'atome de soufre dans DMT [10-11]. Il faut noter dans ce contexte, que les deux molécules présentent des très faibles efficacités dans le milieu HCl à des faibles concentrations ( $5.10^{-4}$  -  $10^{-3}$  M), cette dernière augment à partir de  $2.5.10^{-3}$  M et atteindre jusqu'à 75% d'inhibition, c'est à dire

l'inhibition de corrosion par 5ATT et DMT aura lieu à grande concentrations des deux inhibiteurs. Les figures III.3 (a et b) montrent les résultats de tableau précédent. Nous avons exclu l'étude d'inhibition de corrosion au milieu HCl dans le reste de travail, en raison de faible teneur inhibiteur dans ce milieu.



(a)



(b)

**Figure III.3. Courbe représente de l'efficacité inhibitrice en présence des différentes concentrations de 5-ATT et DMT aux milieux : (a) HCl 1M, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.**

### **III.3.1.2. Effet de temps d'immersion**

Des mesures de perte de poids ont été réalisées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de de la concentration d'inhibiteurs à 10<sup>-3</sup>M de 5-ATT et DMT pour divers périodes d'immersion à la température 30°C. le tableau III.2 présente les efficacités d'inhibition en fonction des différents temps d'immersion.

**Tableau III.2. Variation de l'efficacité d'inhibition 5-ATT, DMT en fonction du temps d'immersion pour la concentration optimale à 30°C**

temps (h)	EI <sub>w</sub> (%)	
	5-ATT	DMT
1	94.72	89.69
2	85.36	82.63
3	84.86	59.38
8	93.02	82.63
24	88.91	83.14

Le tableau III.2 montre que l'efficacité maximal des deux inhibiteurs obtenu après 1h d'immersion. Nous observons une légère diminution de l'efficacité du 5-ATT et DMT en fonction du temps d'immersion. Cela est probablement dû à une diminution de l'adsorption et une augmentation de la désorption. Shriver et coll. [12] ont expliqué que la diminution de l'inhibiteur pendant une longue période d'immersion peut être attribuée à épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de formation de chélates entre le fer et les ligands inhibiteurs.

### **III.3.1.3. Effet de température**

Dû au l'importance de ce paramètre, nous réalisons des mesures de perte de poids en absence et en présence de concentration optimal des inhibiteurs 5-ATT et DMT dans un interval de température 30 - 45°C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3

**Tableau III.3. Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC38 sans et avec 5ATT et DMT ( $10^{-3}M$ ) dans  $H_2SO_4$  0,5M.**

	Temp.(°C)	$V_{corr}$ (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	EI <sub>w</sub> (%)
Blanc	30	6.435	--
	35	9.585	--
	40	12.62	--
	45	17.935	--
5ATT	30	0.34	94.72
	35	0.465	95.15
	40	0.675	94.65
	45	0.856	95.22
DMT	30	0.663	89.70
	35	1.545	83.88
	40	2.21	82.85
	45	3.865	78.45

D'après ce tableau, on remarque clairement que les valeurs des vitesses de corrosion augmentent avec l'augmentation des températures que se soit en absence ou en présence des deux inhibiteurs. D'autre part, on remarque que les valeurs des efficacités de DMT diminuent légèrement avec l'augmentation de température, mais les valeurs des efficacités de 5-ATT reste presque stable.

Pour bien comprendre le mécanisme d'action des inhibiteurs en fonction de température. On a utilisé l'équation d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius (décrites dans le chapitre II). Les figures III.4 et III.5 représentent les droites d'Arrhenius ( $\ln(V_{corr}) = f(\frac{1}{T})$ ) et le transition d'Arrhenius ( $\ln(\frac{V_{corr}}{T}) = f(\frac{1}{T})$ ) de corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  en absence et en présence des concentrations optimal de 5ATT et DMT respectivement.

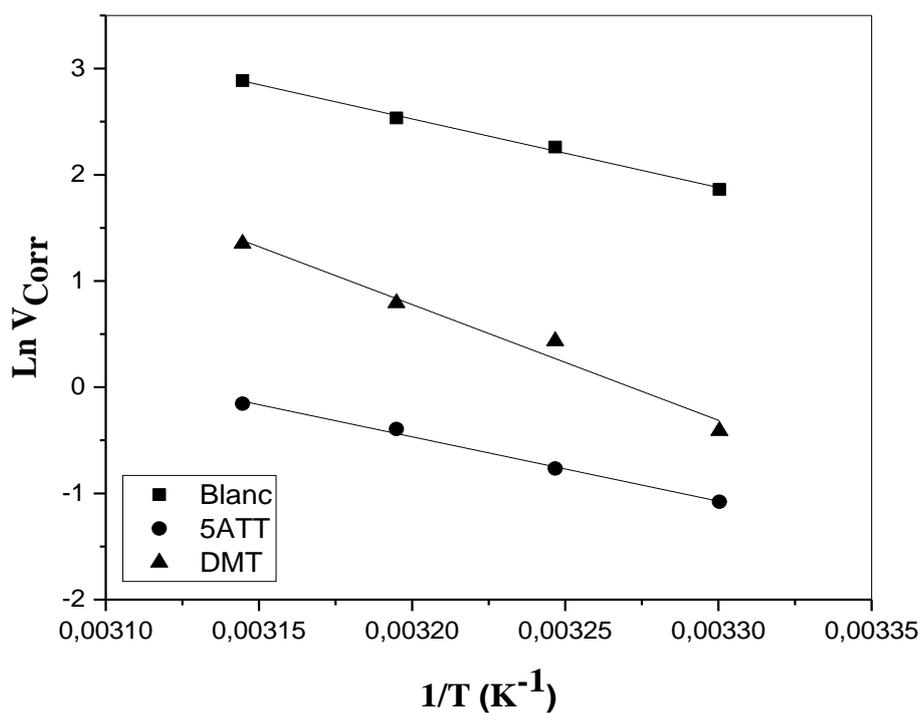


Figure III.4. Droites d'Arrhenius de corrosion de l'acier XC38 dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de 5ATT et DMT.

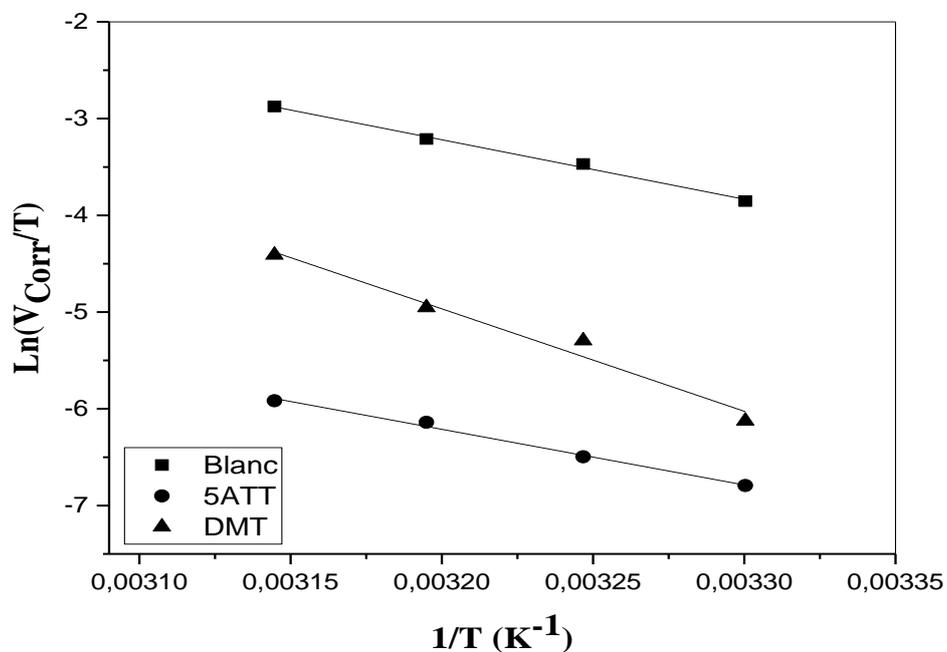


Figure III.5. Droites de transition d'Arrhenius de corrosion de l'acier XC38 dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de 5ATT et DMT.

Les valeurs des paramètres d'activation thermodynamiques ( $E_a$ ,  $\Delta H_a$ ,  $\Delta S_a$ ) et  $\ln A$  calculées à partir des pentes des droites représentées dans les figures III.4 et III.5 sont résumé dans le tableau III.4.

**Tableau III.4. Paramètres d'activation thermodynamique de la corrosion l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  en absence et en présence de concentration optimal de 5-ATT et DMT**

	<b>Ln A</b>	<b><math>E_a</math> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta H_a</math> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta S_a</math> (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>
Blanc	23.19	53.69	51.11	-60.75
5ATT	18.92	50.37	47.80	-96.14
DMT	35.65	90.61	88.03	42.94

D'après les résultats illustrés dans ce tableau, il est évident que les valeurs de  $E_a$  et le facteur pré-exponentiel ont augmenté en présence de l'inhibiteur DMT par rapport au blanc, qui confirme une plus forte physisorption d'inhibiteur sur la surface de l'acier XC38. Par contre, en présence de l'inhibiteur 5-ATT les valeurs de  $E_a$  et le facteur pré-exponentiel ont diminué par rapport au blanc, qui indique une chimisorption favorisé [13-15].

Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du l'acier. La valeur de  $\Delta S_a$  en absence de l'inhibiteur est négative ce qui implique que l'étape déterminant de la vitesse de complexe activé est l'association plutôt que l'étape de dissociation.  $\Delta S_a$  diminue en présence de l'inhibiteur 5ATT par rapport à la solution sans inhibiteur.

Ce changement est lié au phénomène mise en ordre et de désordre des molécules inhibitrices à la surface métallique, la diminution de l'entropie d'activation en présence de 5-ATT reflète la formation d'un film ordonné stable d'inhibiteur sur la surface de l'acier [16-19]. La valeur positive de  $\Delta S_a$  en présence de l'inhibiteur DMT est attribuée à l'augmentation du désordre dû à l'adsorption d'une seule molécule DMT par désorption de plusieurs molécules d'eau [20].

#### **III.3.1.4. Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0.5M en présence de 5-ATT et de DMT sont représenté dans la Figure III.6. dans le but de connaître le mode d'adsorption effectué.

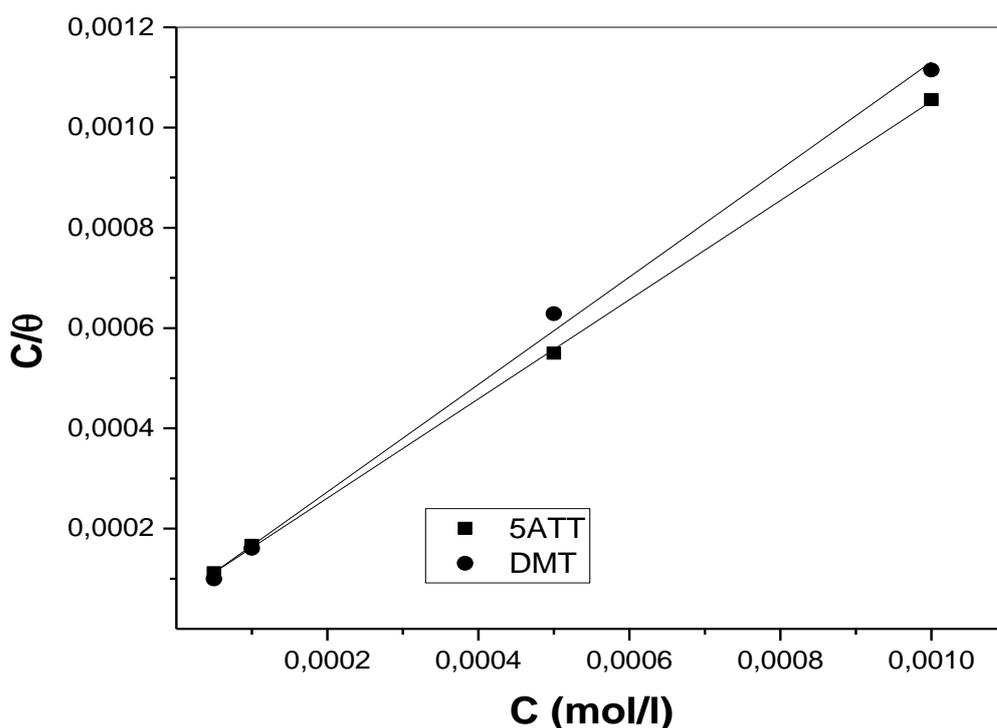


Figure III.6. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5M à différent concentration en 5-ATT et DMT

Cette figure montre que la variation de rapport  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, ce qui prouve que l'adsorption du 5-ATT et DMT sur la surface métallique dans  $H_2SO_4$  obéit au modèle de Langmuir. Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$  et l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont illustrées dans le tableau III.5.

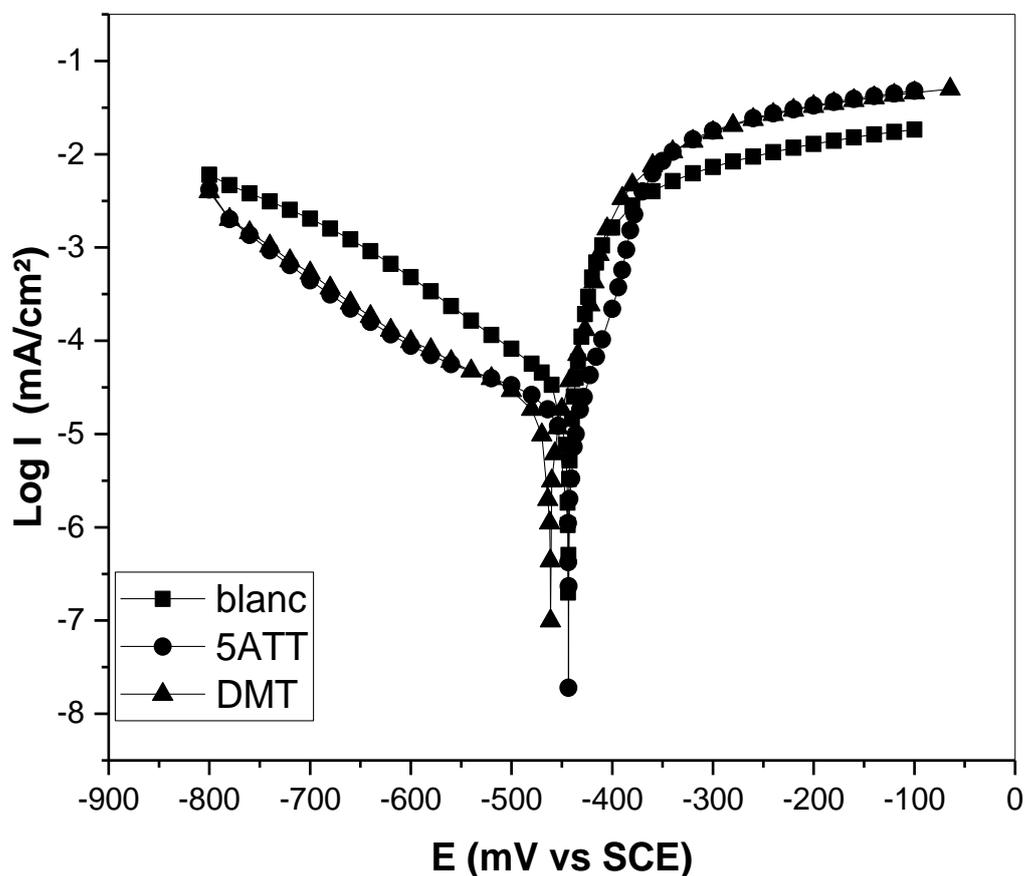
Tableau III.5. Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 dans  $H_2SO_4$  (0,5M) contenant du 5-ATT et DMT à différent concentration à 30°C

	$R^2$	Pente	$K_{ads}$ ( $L.mol^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}^0$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
5ATT	0,999	0.98	$1.6 \times 10^4$	-34.51
DMT	0.998	1.07	$1.7 \times 10^4$	-34.66

Dans la présente étude, une grande valeur de  $K_{ads}$  a été trouvée pour 5ATT et DMT indiquant une forte adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier XC38. Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  implique deux types d'interactions : une physisorption prédominante et une chimisorption faibles [8].

### III.3.2. Mesures électrochimie

Afin de bien comprendre l'effet des inhibiteurs 5-ATT et DMT sur les réactions électrochimiques dans le processus d'oxydation de Fer et de réductions des ions  $H^+$ , des mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées en absence et en présence de la concentration optimale de 5-ATT et de DMT à 30°C (Figure III.7)



**Figure III.7. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  0,5M en l'absence et en présence de concentration optimale de 5ATT et de DMT à 30°C.**

La figure III.7. montre que l'addition de concentration optimal de 5-ATT et DMT réduit la dissolution anodique et retard également le dégagement d'hydrogène. Les paramètres de

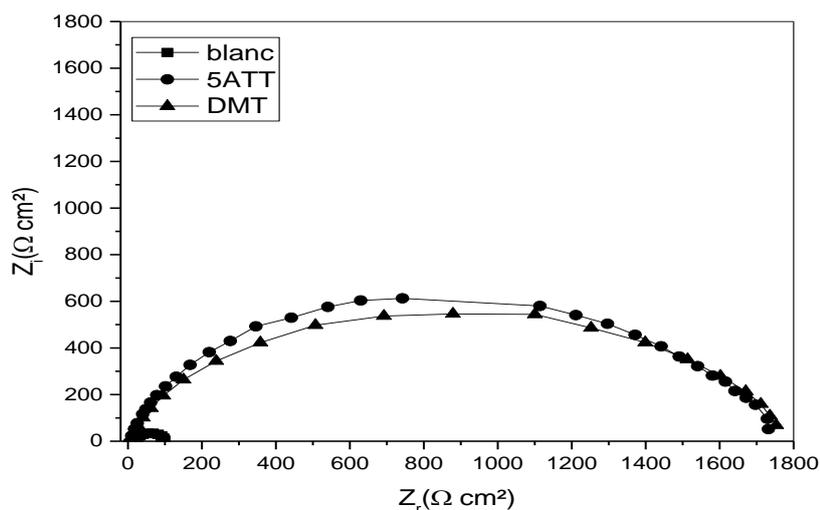
corrosion électrochimique tels que : le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , la densité du courant de corrosion  $i_{corr}$ , la pente de Tafel cathodiques  $\beta_c$  et l'efficacité d'inhibition  $EI_{Tafel}(\%)$  sont donnés dans le tableau III.6.

**Tableau III.6. Paramètres électrochimique et efficacité d'inhibition correspondante au système : l'acier XC38/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,5M) en l'absence et en présence de concentration optimale de 5ATT et DMT à 30°C**

	<b>-E<sub>corr</sub></b> (mV vs CSE)	<b>-β<sub>c</sub></b> (mV.Dec <sup>-1</sup> )	<b>I<sub>corr</sub></b> (mA/cm <sup>2</sup> )	<b>EI<sub>Tafel</sub>(%)</b>
<b>Blanc</b>	<b>423</b>	<b>160</b>	<b>2,34</b>	<b>---</b>
<b>5-ATT</b>	<b>440</b>	<b>138</b>	<b>1,97 .10<sup>-2</sup></b>	<b>99.16</b>
<b>DMT</b>	<b>459</b>	<b>129</b>	<b>1,98 .10<sup>-2</sup></b>	<b>99.15</b>

L'analyse des résultats de ce tableau montre un léger déplacement de potentiel de corrosion vers les valeurs négative avec un décalage moins de 85(mV vs CSE), qui confirme que les deux inhibiteur 5-ATT et DMT sont de types mixtes. Les valeurs d'efficacité obtenus confirment les résultats de la premier partie (méthode gravimétrique).

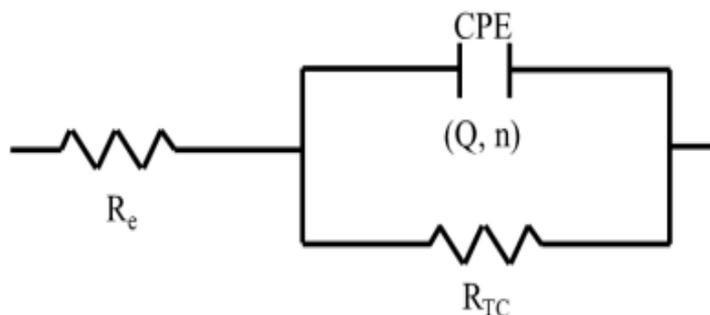
Le diagramme de Nyquist pour l'acier XC38 obtenu dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence de la concentration optimal de 5ATT et DMT à 30°C est présenté sur la figure III.8.



**Figure III.8. diagrammes de Nyquist du système :acier XC38/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence et en absence de concentrations optimales de 5ATTet DMT à 30°C.**

Il est évident que les spectres de diagramme de Nyquist ne donnent pas un demi-cercle parfait comme prévu par la théorie de l'EIS. De plus, l'addition de 5-ATT et DMT conduit à une augmentation de diamètre des demi-cercles par rapport à la solution de blanc, ce qui indique que l'adsorption de molécules inhibiteurs sur la surface en acier XC38 et la formation de film protectrice.

Ces spectres sont simulés par un circuit équivalent présenté dans la figure III.9.



**Figure III.9. Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist**

Les valeurs des CPE, des capacités de la double couche ( $C_{dl}$ ), les résistances de transfert de charges ( $R_t$ ) et l'efficacité d'inhibition  $EI_{R_t}$  (%) sont présentées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7. Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans  $H_2SO_4$  contenant la concentration optimale de 5-ATT et DMT à 30°C**

	$R_t$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$Q \times 10^{-4}$ ( $s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$ )	N	$C_{dl}$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$EI_{R_t}$ (%)
Blanc	73,26	3,06	0,89	194	---
5-ATT	1754,85	0,95	0,84	67,53	95,82
DMT	1770,62	0,96	0,84	68,49	95,86

D'après les résultats, on remarque que la présence des deux composés augmente les valeurs de  $R_t$  et réduit les valeurs  $C_{dl}$ . La diminution des valeurs de  $C_{dl}$  par rapport au blanc est due à l'adsorption des composés 5-ATT et DMT qui forment un film protecteur sur la surface métallique [21]. Les résultats obtenus par EIS sont en bon accord avec les résultats obtenus par polarisation potentiodynamique et mesure de perte de poids.

### III.3.3. Etude théorique

La figure III.10. montre la structure optimisée, la distribution électronique (HOMO et LUMO) d'inhibiteur 5ATT et DMT. D'après cette figure on observe que la densité électronique est localisée sur toute la structure des molécules. Cela montre que les deux composés portent plusieurs sites actifs qui sont disponibles pour réagir avec les atomes de fer sur la surface métallique, indiquant une meilleure adsorption [22]. De plus, la configuration de l'HOMO du 5-ATT montre un petit changement qui peut être la cause de différence d'efficacité entre les deux molécules (la différence est plus claire dans les mesures électrochimiques).

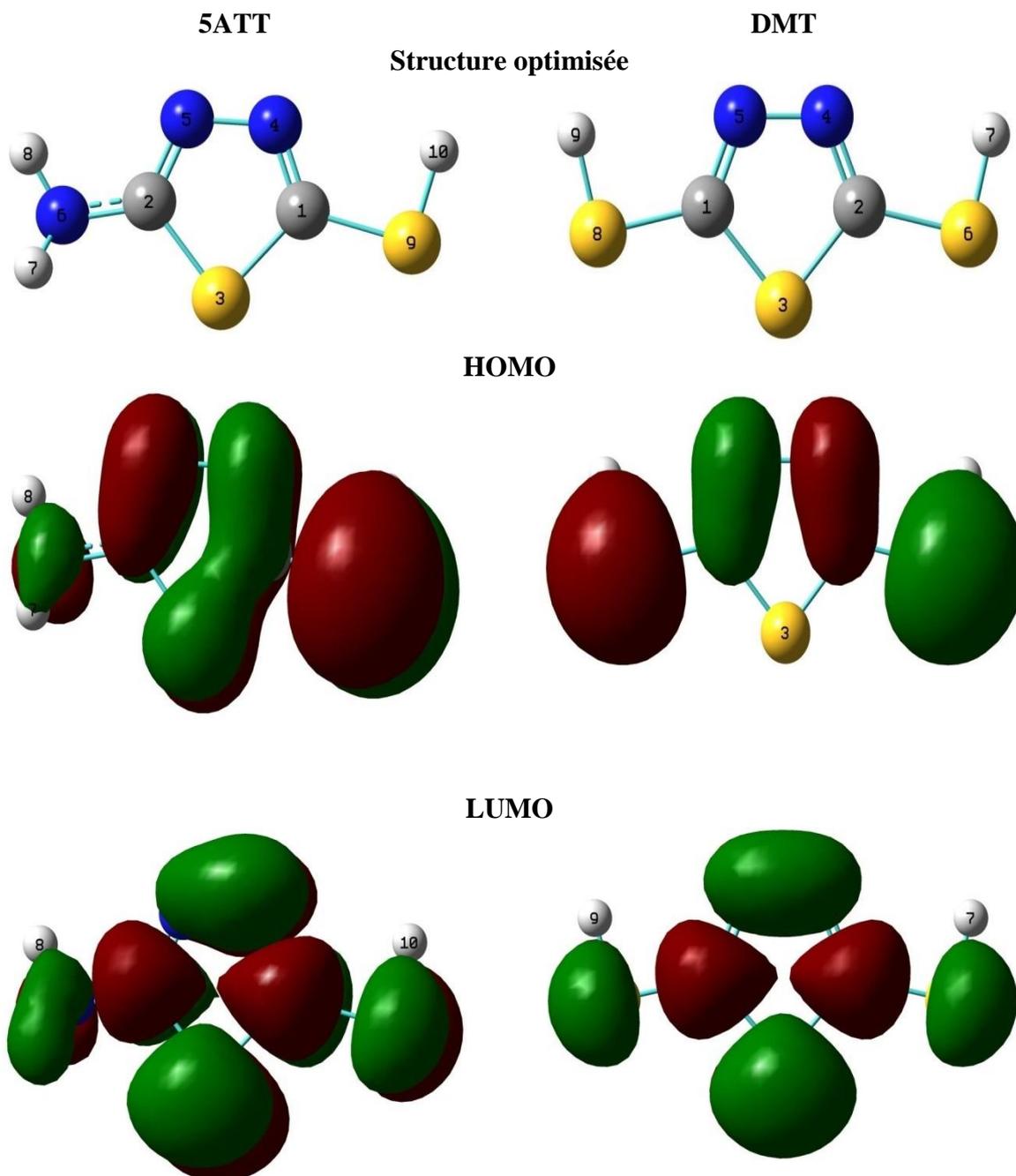


Figure III.10. La structure optimisée, la distribution électronique HOMO et LUMO du 5ATT et DMT obtenue à partir de la méthode B3LYP / 6-311 G (d, p)

Le tableau III.8. illustre des valeurs paramètres quanto-chimique tels que : les énergies des orbital moléculaire HOMO et LUMO, l'écart énergétique ( $\Delta E$ ), moment dipolaire ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), fraction d'électron transféré ( $\Delta N$ ), l'énergie d'ionisation (IE), l'affinité électronique EA, La dureté chimique  $\eta$  et la douceur ( $\sigma$ ) et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) obtenus par le calcul de la méthode de DFT-B3LYP/6-311G (d,p)

**Tableau III. 8. Paramètre quanto-chimique des composés 5-ATT et DMT**

Inhibiteur	5-ATT	DMT
$E_{HOMO}$ (eV)	-6.4072	-6.7266
$E_{LUMO}$ (eV)	-1.0906	-1.554
$\Delta E$ (eV)	5.3166	5.1726
Moment dipolaire ( $\mu$ )	2.9594	1.2921
V (cm <sup>3</sup> /mol)	79.703	86.836
potentiel d'ionisation (IE)	6.4072	6.7266
Affinité électronique (EA)	1.0906	1.5540
Electronégativité ( $\chi$ )	3.7489	4.1403
dureté globale ( $\eta$ )	2.6583	2.5863
la douceur ( $\sigma$ )	0.3762	0.3867
l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ )	2.6435	3.314
fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ )	0.621	0.511

Les valeurs négatives de l' $E_{\text{HOMO}}$  de 5-ATT et DMT indiquant une forte adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38 [23]. Les faibles valeurs de l'écart énergétique ( $\Delta E$ ) impliquent qu'il sera plus facile d'éliminer un électron de l'orbitale (HOMO) vers l'orbitale (LUMO), ce qui améliore l'efficacité d'inhibiteur [24-25]. Dans la présente étude, les valeurs de  $\Delta E$  pour le 5-ATT et le DMT sont de (5,3166 et 5,1726) prouvant que les deux composés sont des bons inhibiteurs avec une efficacité presque équivalente. La valeur de moment dipolaire  $\mu(5\text{-ATT}) > \mu(\text{DMT})$  indique que l'inhibiteur 5-ATT peut s'adsorber plus facilement que DMT sur la surface de l'acier [26-29], ce qui confirme que l'efficacité est d'ordre 5-ATT>DMT. De plus, les faibles valeurs de fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) indiquent que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique peut se produire par des interactions donneur-accepteur [30].

#### **III.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude de pouvoir inhibiteur de deux composés thiadiazole 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol (5-ATT) et 2,5 -Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole (DMT) sur la corrosion d'acier XC38 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M et HCl 1M par la méthode de perte de masse, techniques électrochimiques et des calculs théoriques.

Les résultats obtenus par les mesures de perte de masse montrent que les deux composés sont des bons inhibiteurs dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M avec un ordre de 5-ATT > DMT. Par contre, un faible pouvoir inhibiteur dans le milieu HCl 1M, pour les faibles concentrations de 5-ATT et DMT, pour cela nous avons exclu l'étude d'inhibition dans HCl 1M dans la suite de travail.

Ces inhibiteurs réduire à la fois les réactions de dissolution de métal et le dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire les deux composés agissent comme étant un inhibiteur de type mixte. L'absorption de deux composés sur la surface de l'acier XC38 aura lieu par des interactions physiques plus que chimique. Les paramètres quanto-chimiques calculés par la méthode de DFT peuvent être confirmé les résultats obtenus expérimentalement.

### Référence bibliographique

- [1] El-Taib Heakal, F., Attia, S. K., Rizk, S. A., Abou Essa, M., A., Elkholy, A. E. (2017). Synthesis, characterization and computational chemical study of novel pyrazole derivatives as anticorrosion and antiscalant agents. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 714-724.
- [2] Ferigito, K. S. M., Kandemirli, F. (2020). Theoretical Studies on The Corrosion Inhibition of Stainless Steel by Organic Inhibitors in Phosphate Industries in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2-aminomethylphenol) and 2-(aminomethyl)benzenethiol. *Journal of Global Scientific Research*, (2523-9376).
- [3] Cruz, J., Martinez, R., Genesca, J., Garcia-Ochoa, E. (2004). Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566 (1), 111-121.
- [4] Ismail, K. M. (2007). Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 52 (28), 7811-7819.
- [5] Benabdellah, M., Touzani, R., Aouniti, A., Dafli, A., El Kadiri, S., Hammouti, B., Benkaddour, M. (2007). Inhibitive action of some bipyrazolic compounds on the corrosion of steel in 1 M HCl Part I: Electrochemical study. *Materials Chemistry and Physics*, 105(2-3), 373-379.
- [6] Dehri, I., Özcan, M. (2006). The effect of temperature on the corrosion of mild steel in acidic media in the presence of some sulphur-containing organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 98(2-3), 316-323.
- [7] Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S. M., Harek, Y. (2006). 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. *Applied Surface Science*, 253 (3), 1371-1378.
- [8] Ouici, H. B., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Jama, C., Zarrouk, A., Bentiss, F. (2017). Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 125-134.
- [9] Ben Hmamou, D., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S., Bouachrine, M., Chakir, A., Zougagh, M. (2012). Alizarin red: An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5716-5733.
- [10] Brycki, B. E., Kowalczyk, I. H., Szulc, A., Kaczerewska, O., Pakiet, M. (2017). Organic corrosion inhibitors. Books.

- [11] Guo, L., Obot, I. B., Zheng, X., Shen, X., Qiang, Y., Kaya, S., Kaya, C. (2017). Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms. *Applied Surface Science*, 406, 301-306.
- [12] Ahmad, I., Prasad, R., Quraishi, M. A. (2010). Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 52 (4), 1472-1481.
- [13] Messikh, S., Salhi, R., Benali, O., Ouici, H. B., Gherraf, N. (2020). Synthesis and evaluation of 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and its synergistic effect with potassium iodide. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 17, 14-38.
- [14] Singh, A., Quraishi, M. A. (2010). Inhibitive effect of diethylcarbamazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52 (4), 1529-1535.
- [15] Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Corrosion Science*, 52 (9), 3042-3051.
- [16] Singh, A. K., Quraishi, M. A. (2010). Inhibiting effects of 5-substituted isatin-based Mannich bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (7), 1293-1306.
- [17] Riggs, O. L., Huro, R. M. (1967). Temperature Coefficient of Corrosion inhibition. *Corrosion*, 23 (8), 252-260.
- [18] Bockris, J. O., Drazic, D. (1962). The kinetics of deposition and dissolution of iron: effect of alloying impurities. *Electrochimica Acta*, 7 (3), 293-313.
- [19] Noor, E. A., Al-Moubaraki, A. H. (2008). Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/ 1-methyl-4[4(-X)-styryl pyridinium iodides/ hydrochloric acid systems. *Materials Chemistry and Physics*, 110 (1), 145-154.
- [20] Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G. (2009). Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Corrosion Science*, 51 (3), 620-634.
- [21] Avci, G. (2008). Inhibitor effect of N, N -methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 112 (1), 234-238.
- [22] El yaktini, A., Lachiri, A., El Faydy, M., Benhiba, F., Zarrok, H., El Azzouzi, M., Zertoubi, M., Azzi, M., Lakhri, B., Zarrouk, A. (2018). Inhibitor effect of new azomethine derivative containing an 8-hydroxyquinoline moiety on corrosion behavior of mild carbon steel in acidic media. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 7 (4), 609-632.

- [23] Belfilali, I., Chetouani, A., Hammouti, B., Louhibi, S., Aouniti, A., Al-Deyab, S. S. (2013). Quantum chemical study of inhibition of the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by newly synthesized benzamide derivatives. *Research on Chemical Intermediates*, 40 (3), 1069-1088.
- [24] Badair, M. A., El-Sabbah, M. M. B., Fouda, A. S., Elaryian, H. M. (2017). Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium. *Corrosion Science*, 128, 54-72.
- [25] Gupta, R. K., Malviya, M., Verma, C., Quraishi, M. A. (2017). Aminoazobenzene and diaminoazobenzene functionalized graphene oxides as novel class of corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and DFT studies. *Materials Chemistry and Physics*, 198, 360-373.
- [26] Aouniti, A., El Azzouzi, M., Belfilali, I., Warad, I. K., Elmsellem, H., Hammouti, B., Jama, C., Bentiss, F., Zarrouk1, A. (2018). Anticorrosion Potential of New Synthesized Naphtamide on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution: Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphological, UV-Visible and Theoretical Investigations. *Analytical Bioanalytical Electrochemistry*, 10 (9), 1193-1210.
- [27] Bareket, G., Hür, E., Ögretir, C. (2002). Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 578 (1-3), 79-88.
- [28] Khaled, K. F., Babic-Samardzija, K., Hackerman, N. (2005). Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions. *Electrochimica Acta*, 50 (12), 2515-2520.
- [29] Babic-Samardzija, K., Khaled, K. F., Hackerman, N. (2005). Investigation of the inhibiting action of O-, S- and N-dithiocarbamate(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) cobalt (III) complexes on the corrosion of iron in HClO<sub>4</sub> acid. *Applied Surface Science*, 240 (1-4), 327-340.
- [30] Boucherit, L., Douadi, T., Chafai, N., Al-Noaimi, M., Chafaa, S. (2018). The inhibition Activity of 1,10 - bis(2-formylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecane (Ald) and its Schiff base (L) on the Corrosion of Carbon Steel in HCl: Experimental and Theoretical Studies. *International of Electrochemical Science*, 13, 3997-4025.

# Chapitre IV

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par le 2-amino-5- (2-méthoxy-phényl) -1,3,4-thiadiazole (5-AMT) en milieu HCl 1M

## **IV.1. Introduction**

L'étude d'inhibition de la corrosion de l'acier et des alliages a été un sujet très important qui intéresse les scientifiques en raison de son utilisation dans l'industrie. Généralement, les inhibiteurs organiques les plus efficaces sont ceux qui portent des hétéroatomes à haute densité électronique (P, S, N et O) ou ceux contenant un cycle aromatique, qui sont considérés comme des centres d'adsorption sur la surface métallique [1-3].

Par ailleurs, on sait que de nombreux composés N-hétérocycliques, tels que les triazoles, thiadiazoles, les oxadiazoles, les benzimidazoles, les pyrazoles, les purines, les pyrimidines, les quinolones, étaient de bons inhibiteurs du fer ou de l'acier dans différents milieux [2-4]. La grande efficacité d'inhibition de ces composés est due aux formations d'un film protecteur sur la surface métallique. En particulier, les dérivés de thiadiazole agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux et au carbone [5-7].

Dans ce contexte, notre travail vise à étudier le 2-amino-5- (2-méthoxy-phényl)-1,3,4-thiadiazole (5-AMT) en tant qu'un inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans l'environnement de décapage (l'acide chlorhydrique 1M).

## **IV.2. Matériel et milieu d'étude**

### **IV.2.1. Matériau**

Au cours de cette étude, nous avons utilisé l'acier doux dont la composition massique indiquée dans le tableau IV.1. Les échantillons de l'acier doux ont été traités par polissage manuel, rincés avec l'eau distillée, séchés à la température ambiante par l'air chaud.

**Tableau IV.1. Composition massique de l'acier doux.**

<b>Element</b>	<b>%C</b>	<b>%Si</b>	<b>%Mn</b>	<b>%P</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Al</b>	<b>%Fe</b>
<b>Composition</b>	0.10	0.03	0.20	0.02	0.05	0.05	0.03	Reste

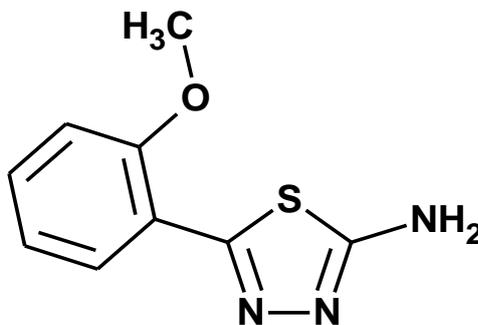
### IV.2.2. Milieu acide

Dans ce travail, nous effectuons l'étude de la corrosion de l'acier doux dans l'environnement de décapage (l'acide chlorhydrique HCl 1M). La solution a été préparé par la dilution de la solution commerciale.

### IV.2.3. L'inhibiteur

Le composé organique que nous avons utilisé comme inhibiteur de corrosion, a été synthétisé selon la méthode décrite par Yusuf et coll. [52].

Ce composé présente la forme développée suivante :



**Figure IV.1. 2-Amino-5-[2-méthoxy-phényl]-1,3,4-Thiadiazole (5-AMT).**

## IV.1. Resultants et discussions

### IV.3.1. Etude gravimétrique

#### IV.3.1.1. Effect de concentration

Dans la 1<sup>ère</sup> partie de cette étude nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier doux en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de 5-AMT à 30°C et 1h d'immersion. Le tableau IV.2. présente les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice ( $EI_w\%$ ) calculés par la méthode de gravimétrie.

**Tableau IV.2. Vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 5-AMT pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.**

$C_{inh}$ (M)	$V_{corr}$ ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	$EI_w$ (%)
Blanc	4.20	—
$1.10^{-4}$	0.58	86.19
$2.10^{-4}$	0.47	88.81
$3.10^{-4}$	0.21	95.00
$4.10^{-4}$	0.17	95.95
$5.10^{-4}$	0.084	98.00

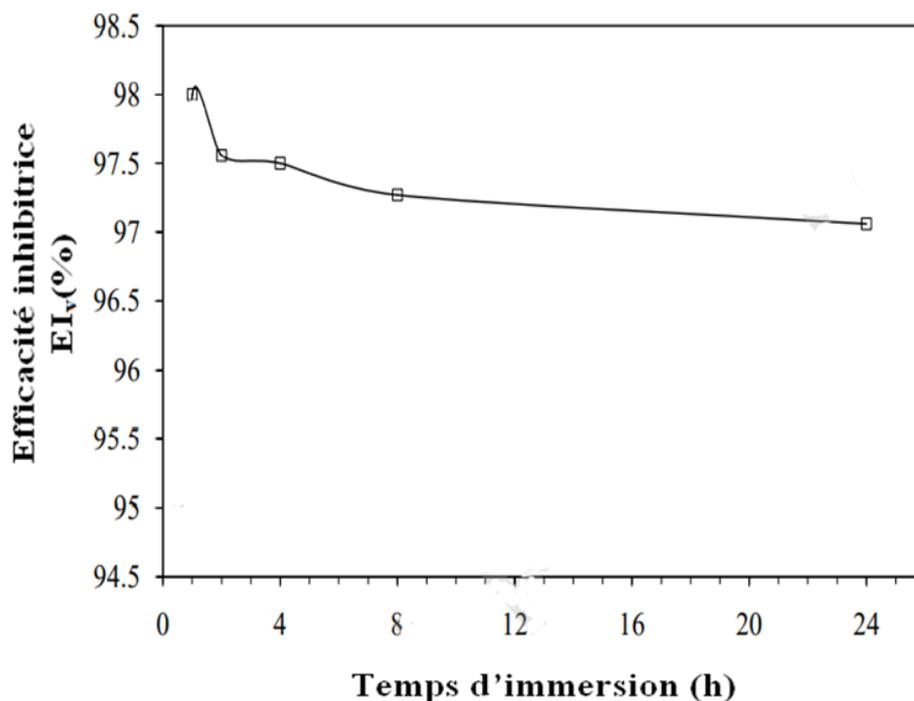
L'analyse des résultats obtenus indique que les efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de concentration de 5-AMT.

Un simple examen du tableau IV.2. révèle que lorsque la concentration d'inhibiteur passe de  $1.10^{-4}$  à  $3.10^{-4}$  M, l'efficacité du 5-AMT augmente considérablement. En revanche, pour des concentrations élevées, il y a une légère augmentation d'efficacité, cela signifie que l'inhibiteur peut être utilisé même à faible concentration. Cette efficacité de l'inhibiteur est une conséquence directe de la formation d'un film adhérent stable sur la surface de l'acier, ce qui réduit l'attaque de l'acide et le dégagement du gaz  $H_2$ . L'adsorption facile des molécules de 5-AMT est due à la présence d'électrons  $\pi$  dans le groupe phényle et d'électrons non liants sur les hétéroatomes (O, N et S) [8].

#### **IV.3.1.2. L'effet du temps d'immersion**

Parmi les paramètres traités lors de cette étude de l'inhibition de la corrosion est le temps d'immersion [8-9]. Afin de montrer la stabilité de l'inhibiteur en fonction de temps.

La figure IV.2. montre la variation de l'efficacité inhibitrice  $EI_V(\%)$  en fonction des concentrations optimale de 5-AMT à la température  $30^\circ C$ .



**Figure IV.2.** variation de l'efficacité inhibitrice de 5-AMT en fonction de temps d'immersion à 30°C.

A partir de cette figure, nous pouvons voir que la meilleure efficacité a été obtenue après 1 h d'immersion (98%), puis elle diminue légèrement est atteindre 97% pour 24h d'immersion. D'après ces résultats, on peut dire qu'il y a une formation rapide et complète de film protecteur à la surface de notre métal après 1 h d'immersion. Après cette période, on constate une diminution très négligeable de la stabilité de la couche protectrice. Ceci peut être dû à une diffusion à travers le film formé ou à la désorption des molécules protectrices [10].

#### **IV.3.1.3. Effet de température**

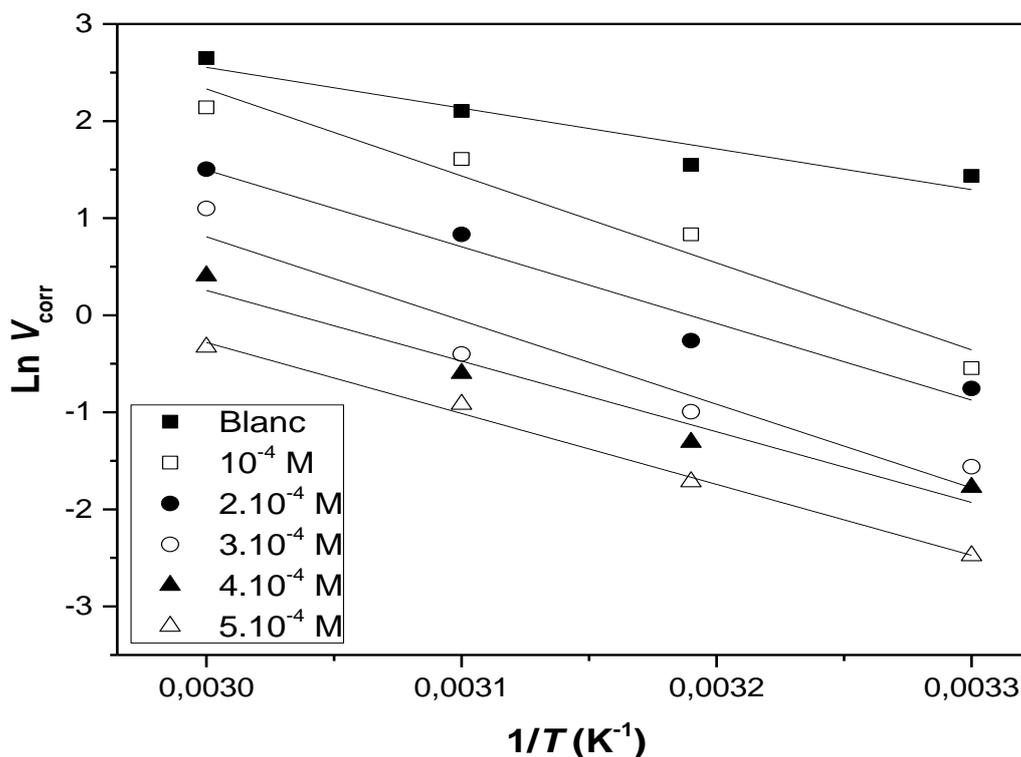
L'influence de la température sur la corrosion de l'acier doux en présence de l'inhibiteur étudié a été réalisée par des mesures de perte de poids. Le tableau IV.3 présente les différentes valeurs des vitesses de corrosion ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes dans une gamme de température 30-60°C.

**Tableau IV.3. Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier doux sans et avec différentes concentrations de 5-AMT dans HCl 1M.**

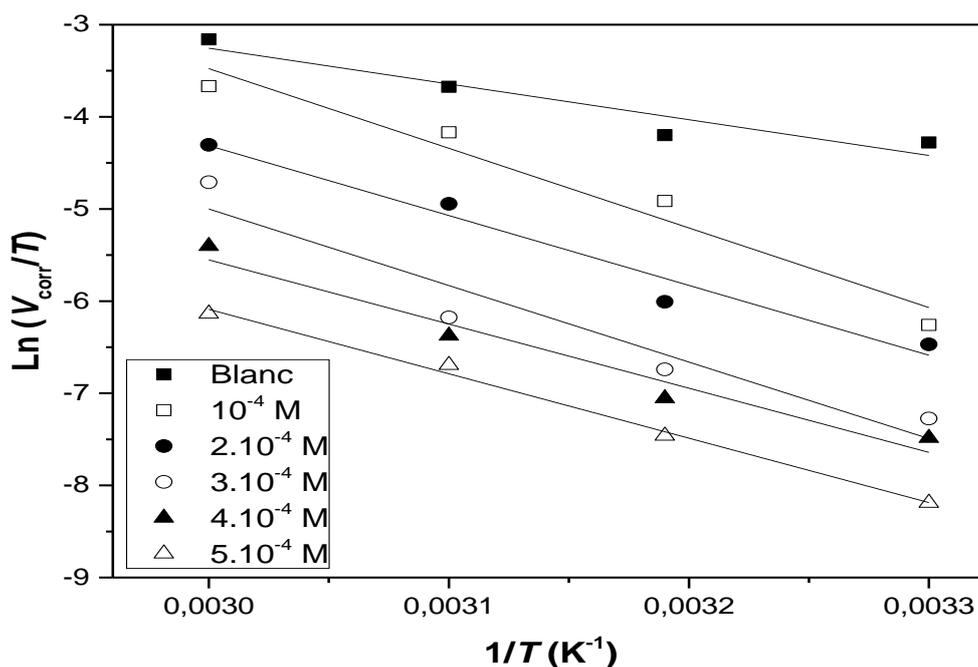
Température (°C)	C <sub>inh</sub> (M)	V <sub>corr</sub> (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	EI <sub>w</sub> (%)
30	Blanc	4.20	—
	1.10 <sup>-4</sup>	0.58	86.19
	2.10 <sup>-4</sup>	0.47	88.81
	3.10 <sup>-4</sup>	0.21	95.00
	4×10 <sup>-4</sup>	0.17	95.95
	5×10 <sup>-4</sup>	0.084	98.00
40	Blanc	4.70	—
	1.10 <sup>-4</sup>	2.30	51.06
	2.10 <sup>-4</sup>	0.77	83.61
	3.10 <sup>-4</sup>	0.37	92.13
	4.10 <sup>-4</sup>	0.27	94.25
	5.10 <sup>-4</sup>	0.18	96.17
50	Blanc	8.20	—
	1.10 <sup>-4</sup>	5.00	39.02
	2.10 <sup>-4</sup>	2.30	75.60
	3.10 <sup>-4</sup>	0.67	91.83
	4.10 <sup>-4</sup>	0.55	93.20
	5.10 <sup>-4</sup>	0.40	95.12
60	Blanc	14.14	—
	1.10 <sup>-4</sup>	8.50	39.88
	2.10 <sup>-4</sup>	4.50	68.17
	3.10 <sup>-4</sup>	3.00	78.78
	4.10 <sup>-4</sup>	1.50	89.39
	5.10 <sup>-4</sup>	0.72	94.90

L'analyse de ce tableau montre que les vitesses de corrosion augmentent avec l'augmentation de la température que se soit en l'absence ou en présence de l'inhibiteur. Cependant, on note que les efficacités inhibitrices diminuent lorsque la température augmente. Ceci est dû au fait que lorsque la température augmente, le film protecteur formé par les molécules inhibitrices se détend et qui devient un film poreux, laissant place à la diffusion et qui devient responsable de la corrosion [10-12]. La dépendance de vitesse de corrosion à la température suit généralement le procédé de type Arrhenius décrit dans le chapitre II.

En plus, pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a$  et l'entropie d'activation  $\Delta S_a$  on utilise l'équation de transition d'Arrhenius. Les droites d'Arrhenius  $\ln V_{\text{corr}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et de transitions d'Arrhenius  $\ln\left(\frac{V_{\text{corr}}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  de corrosion de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations de 5-AMT sont présentées sur la figure IV.3. et IV.4. respectivement.



**Figure IV.3. Droite d'Arrhenius de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de 5-AMT.**



**Figure IV.4. Droite de transition d'Arrhenius de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de 5-AMT.**

Les paramètres d'activation thermodynamique tels que : l'énergie d'activation  $E_a$ , l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a$ , l'entropie d'activation  $\Delta S_a$ , et  $\ln A$  calculées à partir de la pente de droites représentées dans la figure IV.3. et la figure IV.4. sont regroupé dans le tableau IV.4

**Tableau IV.4. Paramètres d'activation thermodynamiques de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de 5-AMT.**

$C_{inh.}$ (M)	$\ln A$	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S_a$ (J. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Blanc	15.15	34.91	32.27	127.8
$1.10^{-4}$	29.21	74.50	71.87	10.85
$2.10^{-4}$	25.19	65.67	63.03	44.29
$3.10^{-4}$	26.68	71.71	69.07	31.90
$4.10^{-4}$	22.10	60.53	57.89	70.04
$5.10^{-4}$	21.64	60.76	58.11	73.83

L'analyse de tableau montre que les valeurs de  $E_a$  en présence de 5-AMT (60,53 à 74,50 kJ.mol<sup>-1</sup>) étaient supérieures à celles du blanc (34,91 kJ.mol<sup>-1</sup>). L'augmentation de la valeur  $E_a$  après l'addition des molécules inhibitrices indique la formation d'une barrière énergétique qui s'accompagne de la réduction de la charge et du transfert de masse.

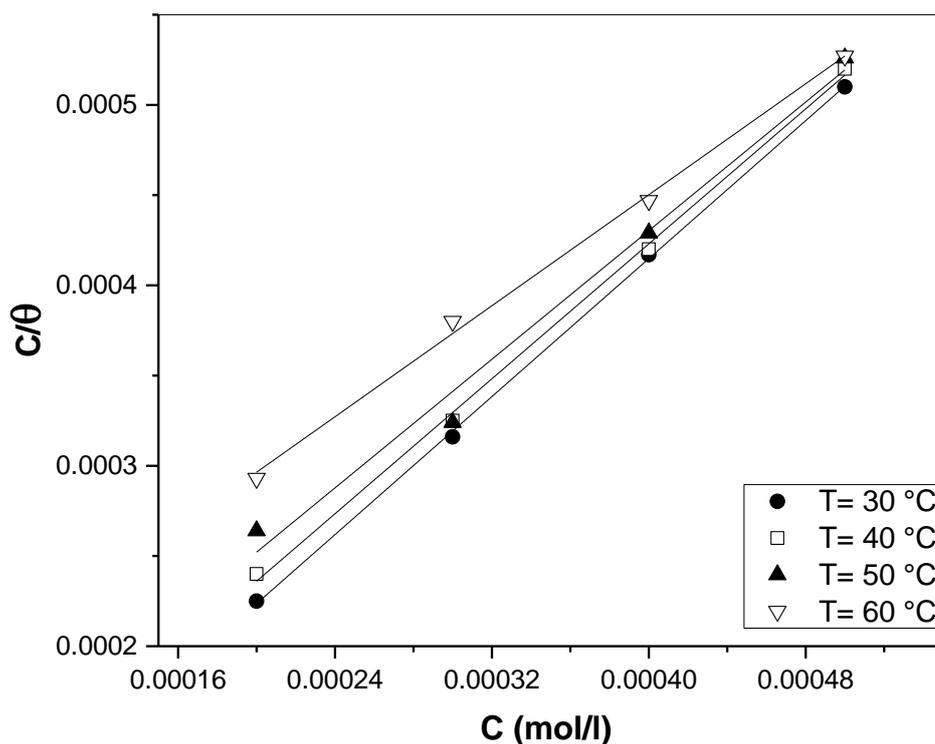
Il est rapporté dans la littérature que si l'efficacité de l'inhibition diminue avec une augmentation de la température, alors  $E_a$  (en présence de l'inhibiteur) >  $E_a$  (blanc) [13]. Les résultats obtenus dans notre étude justifient cette affirmation. De plus, la différence moyenne entre  $E_a$  et  $\Delta H_a$  est d'environ 2,6 kJ.mol<sup>-1</sup> dans tous les cas. Cela indique que la dissolution de l'acier doux dans HCl 1M est une réaction unimoléculaire. Le signe positif de l'enthalpie reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier doux [14].

La valeur négative de  $\Delta S_a$  indique que l'étape d'association est décisive lors de la détermination du taux par le complexe active, ce qui signifie qu'une diminution du désordre a lieu lors de l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique. En revanche, la valeur positive de  $\Delta S_a$  donne une idée d'une augmentation du désordre à la surface métallique [14].

#### **IV.3.1.4. Isothermes d'adsorption**

Dans le but de déterminer le mécanisme d'adsorption des molécules inhibiteurs sur la surface métallique, diverses isothermes d'adsorption ont été testées et le meilleur ajustement a été obtenu à partir de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation décrite dans le chapitre II.

Les courbes  $\frac{C_{ihn}}{\theta} = f(C_{inh})$  de système étudié sont représentées dans la figure IV.5.



**Figure IV.5. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 5-AMT et à différentes température (30-60 °C).**

Les courbes de  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration en 5-AMT sont linéaires, ce qui confirme que l'adsorption de 5-AMT sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M est obéit au modèle de Langmuir.

**Tableau IV.5. Paramètre d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M contenant du 5-AMT à différentes concentrations.**

Temperature (°C)	$R^2$	Pente	$K_{ads}$ ( $L \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
30	0.999	0.981	$4.30 \times 10^4$	-36.99		
40	0.999	0.935	$1.91 \times 10^4$	-36.10	-61.12	79.4
50	0.988	0.891	$1.21 \times 10^4$	-36.02		
60	0.991	0.710	$4.44 \times 10^3$	-34.37		

L'analyse de tableau montre l'existence d'écarts dans les pentes par rapport à l'unité (1) notamment à haute température, ce qui implique de l'isotherme de Langmuir ne peut pas être strictement applicable. Cette déviation de la pente indique une certaine divergence par rapport à l'adsorption d'une monocouche et peut être attribué aux interactions entre les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier doux [15-18]. De plus, les données d'adsorption seront décrites en utilisant l'isotherme de Langmuir modifiée proposé par Villamil et al [19], qui est donnée par l'équation suivante :

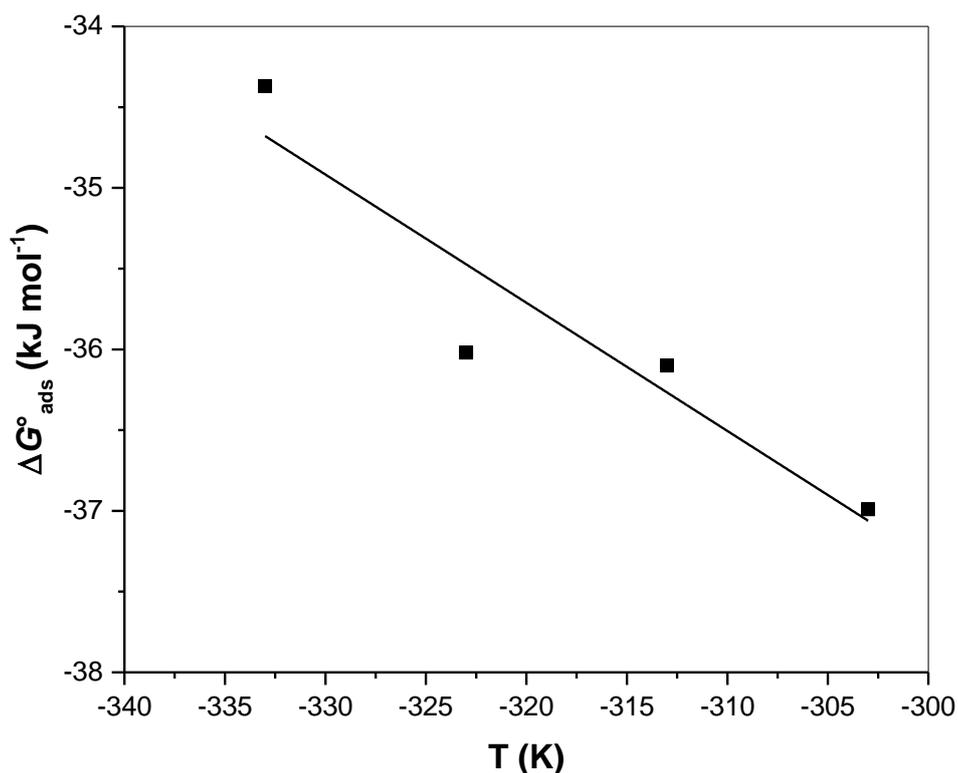
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh} \quad (1)$$

Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  pour l'inhibiteur étudié varient entre  $-36,99 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $-34,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ , La valeur négative indique que la couche adsorbée est stable et que le processus d'adsorption sur la surface métallique est spontané [7]. De plus, ces valeurs indiquent que le mécanisme d'adsorption du 5-AMT sur la surface de l'acier doux implique deux types d'interactions, la physisorption prédominante et chimisorption faible [20-21].

Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  et  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  du 5-AMT sur l'acier doux sont donnés par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \Delta S_{ads}^{\circ} \quad (2)$$

Les valeurs de paramètres thermodynamiques  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  et  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  calculées à partir de l'intersection et la pente de droite représentée dans la figure IV.6 respectivement sont regroupé dans le tableau IV.5.



**Figure IV.6.** La variation d'énergie libre d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de température T.

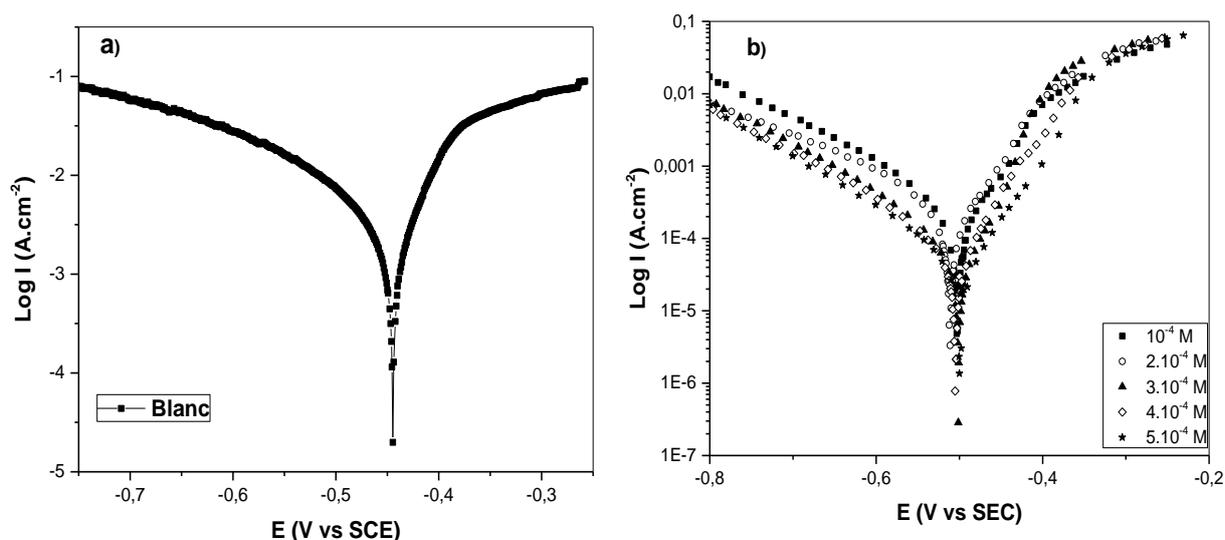
Généralement, la chimisorption est caractérisée par un processus endothermique ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ), et la physisorption où l'adsorption mixte est caractérisée par un processus exothermique ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) [1,23].

D'après la littérature, le processus d'adsorption exothermique s'accompagne toujours d'un désordre accru ( $\Delta S^{\circ}_{ads} > 0$ ), ce qui confirme le signe positif de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  obtenu.

De plus, le même phénomène a été interprété par plusieurs auteurs comme une désorption de molécules d'eau existant à la surface du métal et leur remplacement par l'adsorption de composés organiques [24-25].

### IV.3.2. Mesures électrochimiques

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations de 5-AMT dans HCl (1M) à 30 °C et 1 heure d'immersion sont présentées sur les Figure IV.7(a-b) respectivement.



**Figure IV.7. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans HCl (1M) seul (a) et en présence des différentes concentrations en 5-AMT (b).**

Les paramètres de corrosion électrochimique obtenus à partir de ces courbes tels que potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  et pente de Tafel cathodique  $\beta_c$  et l'efficacité  $EI_{\text{Tafel}}\%$  sont donnés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de corrosion d'acier doux /HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de 5-AMT.**

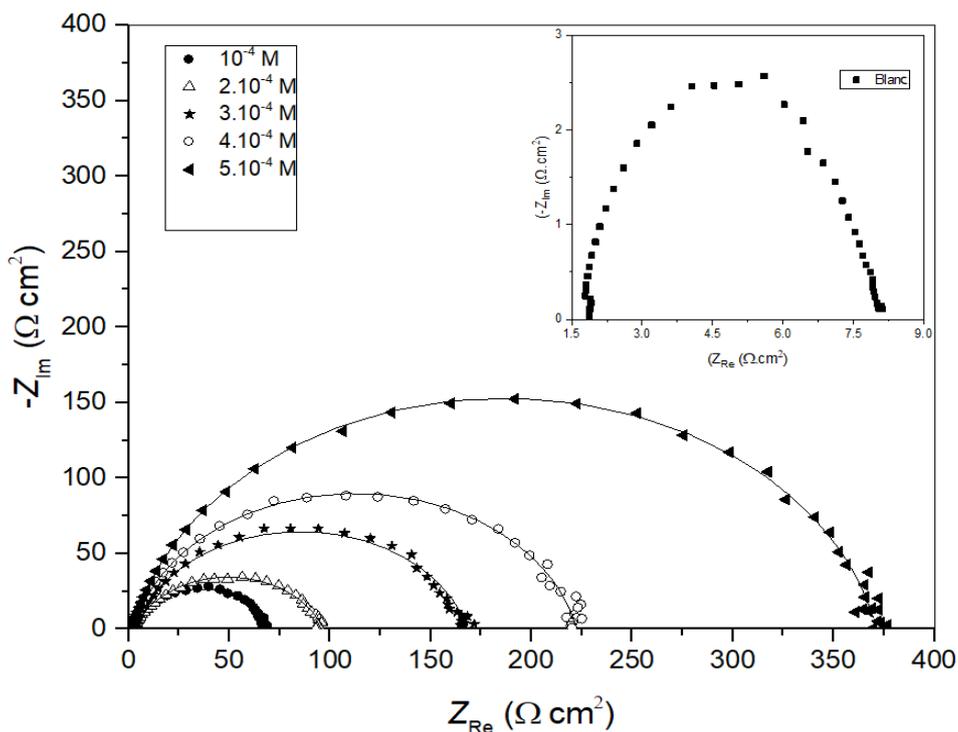
$C_{\text{inh}}$ (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV vs SCE)	$-\beta_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$I_{\text{corr}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$EI_{\text{Tafel}}$ (%)
Blanc	445	185	4.24	—
$1.10^{-4}$	503	167	0.32	92.45
$2.10^{-4}$	512	190	0.31	92.69
$3.10^{-4}$	502	140	0.086	97.97
$4.10^{-4}$	505	146	0.083	98.04
$5.10^{-4}$	500	142	0.056	98.68

Il est évident d'après la figure IV.6.b qu'après l'addition de 5-AMT, le dégagement d'hydrogène et la réaction de dissolution du métal ont été retardés. En augmentant la concentration de l'inhibiteur, on constate que les valeurs de densité du courant de corrosion diminuent, ce qui indique que l'inhibiteur provoque une réaction électrochimique sur la surface du métal.

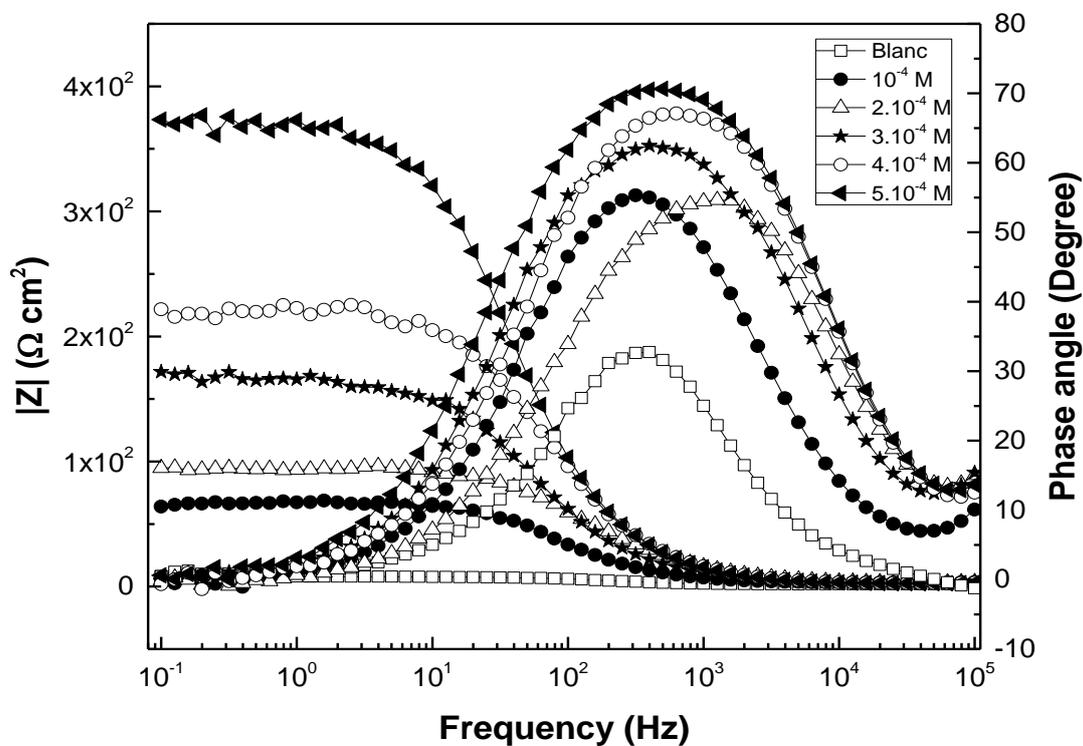
De plus, on remarque que lorsque la concentration en inhibiteur augmente, l'efficacité d'inhibition augmente également pour atteindre un maximum de 98,68%. Les variations des valeurs de  $\beta_c$  signifient que les réactions cathodiques sont influencées par la présence des molécules inhibitrices. Dans cette étude, les potentiels de corrosion en présence de 5-AMT sont légèrement déplacés vers les valeurs cathodiques par rapport au blanc ( $< 67\text{mV}$ ), ce qui nous laisse penser que notre inhibiteur est un inhibiteur mixte. Il est à noter que pour la branche anodique en présence de 5-AMT et à partir d'un potentiel de  $-450\text{ mV}$  les courants seront supérieurs à celui de l'acide seul. Ce phénomène est attribué à la désorption des molécules inhibitrices adsorbées à la surface de l'électrode [26].

Les figure IV.8 et IV.9. représentent les tracés de diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour le système étudié : acier doux en solution HCl 1M sans et en présence des différentes concentrations en 5-AMT après 1 h d'immersion à  $30^\circ\text{C}$ .

La figure IV.8 montre que les graphiques de Nyquist contiennent un demi-cercle non idéal (une boucle plate). Ceci est attribué à la non-idéalité et à l'inhomogénéité de la surface métallique [27]. Globalement, si la corrosion du métal est contrôlée par un processus de transfert de charge, cela se caractérise par un demi-cercle. L'explication ci-dessus peut également être soutenue par les graphiques de Bode sur la figure IV.9.

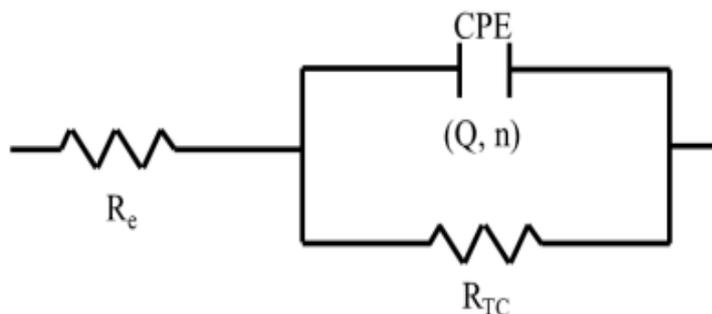


**Figure IV.8. Diagrammes de Nyquist du système : acier doux / HCl 1 M en présence et en absence des différentes concentrations de 5-AMT à 30°C.**



**Figure IV.9. Diagramme de Bode du système : acier doux / HCl 1 M en présence et en absence des différentes concentrations de 5-AMT à 30°C.**

Les spectres d'impédance sur la figure IV.8. sont présentés en demi-cercle avec un diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de 5-AMT. Ces résultats sont interprétés par la formation d'un film protecteur à la surface du métal via l'adsorption des molécules inhibitrices [7]. Ces spectres ont été analysées à l'aide du modèle de circuit électrochimique équivalent donné sur la figure IV.10.



**Figure IV. 10. Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist.**

Les valeurs des CPE, des capacités de la double couche ( $C_{dl}$ ), les résistances de transfert de charges ( $R_t$ ) et l'efficacité d'inhibition  $EI_{R_t}$  (%) sont présentées dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7. Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M contenant les différentes concentrations de 5-AMT à 30°C.**

$C_{inh}$ (M)	$R_t$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q \times 10^4$ ( $s^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$EI_{R_t}$ (%)
Blanc	6.25	47.56	0.86	184.3	—
$1.10^{-4}$	65.63	0.93	0.86	40.55	90.47
$2.10^{-4}$	92.54	0.57	0.84	27.72	93.25
$3.10^{-4}$	165.6	0.60	0.85	27.00	96.22
$4.10^{-4}$	220	0.31	0.87	14.71	97.16
$5.10^{-4}$	369	0.30	0.88	14.40	98.30

L'analyse de tableau montre que les valeurs de  $R_t$  sont beaucoup plus élevées en présence de 5-AMT par rapport au blanc. Ce résultat suggère que la présence des molécules de l'inhibiteur

sur les interfaces métal-électrolyte pousse le processus de transfert de charge de la surface métallique vers la solution de devenir difficile. Les résultats ont également montré que lorsque la concentration d'inhibiteur 5-AMT dans la solution augmente, les valeurs de  $R_t$  sont encore plus élevées. Par contre, du fait de l'adsorption de 5-AMT aux interfaces, la diminution des valeurs de  $C_{dl}$  en présence de 5-AMT a révélé que l'épaisseur de la double couche électrique a été améliorée [24]. Les valeurs de  $n$  restent quasi constantes, indiquant que le degré d'hétérogénéité de la surface métallique correspondant à une dépression du demi-cercle de capacité de double couche [25-27], ainsi que le transfert de charge contrôlait le mécanisme de dissolution de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec inhibiteur [28]. Les valeurs d'efficacité d'inhibition atteignent une valeur maximale (98,30%) à  $5.10^{-4}$  M.

La technique de résistance à la polarisation linéaire a été réalisée dans HCl 1M en absence et en présence de 5-AMT.

Les données correspondantes de  $R_p$  sont données dans le tableau IV.8. Il est évident qu'avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, les valeurs de  $R_p$  augmentent.

L'efficacité d'inhibition,  $EI_{LPR}$  (%), est calculée par la relation suivante :

$$EI_{LPR}(\%) = \frac{R_p - R'_p}{R_p} \times 100 \quad (3)$$

où  $R_p$  et  $R'_p$  sont la résistance de polarisation d'une électrode en acier doux avec et sans inhibiteur, respectivement.

**Tableau IV.8. Résistance de polarisation et efficacité d'inhibition pour le système : l'acier doux / HCl 1M en absence et en présence 5-AMT à 30°C.**

$C_{inh}$ (M)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$EI_{LPR}$ (%)
Blanc	6.78	—
$1.10^{-4}$	66.43	89.79
$2.10^{-4}$	99.03	93.15
$3.10^{-4}$	231.87	97.08
$4.10^{-4}$	293.37	97.17
$5.10^{-4}$	392.98	98.27

Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, le  $EI_{LRP}$  (%) augmente et atteint 98,27% pour  $5.10^{-4}$  M.

### **IV.3.3. Etude théorique**

Afin d'étudier la corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur et son pouvoir inhibiteur, les efficacités inhibitrices du 2-amino-5- (2-méthoxy-phényl) -1,3,4-thiadiazole (5-AMT) ont été comparées à celles du 2-amino-5-thiol-1,3,4-thiadiazole (5-ATT) décrit précédemment [7]. Le 5-ATT est un dérivé de 1,3,4-thiazole, similaire au 5-AMT avec un groupe thiol dans le 5-ATT au lieu du groupe méthoxy-phényle dans le 5-AMT. A titre de rappel, les valeurs d'efficacité inhibitrice obtenues par des différentes méthodes d'évaluation (polarisation Tafel, impédance électrochimie et perte de poids), pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M contenant  $5.10^{-4}$ M de 5- AMT ou 5-ATT sont listés dans le tableau IV .9.

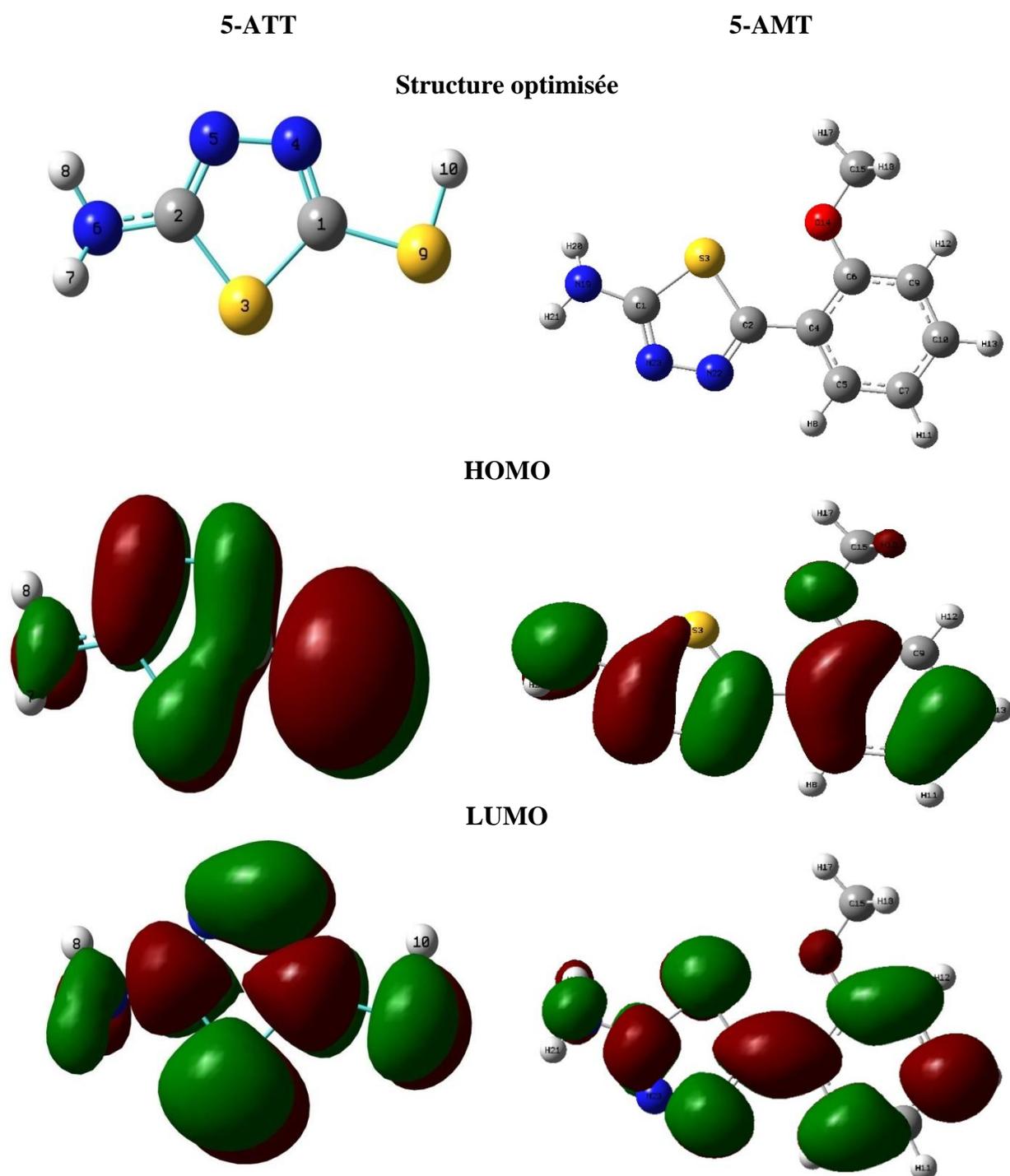
**Tableau IV.9. Les valeurs de l'efficacités inhibiteurs de système : acier doux / 5-AMT ou 5-ATT ( $5.10^{-4}$ M) dans HCl 1M à 30°C obtenus par des différentes méthodes d'évaluation.**

<b>Inhibiteur</b>	<b><math>EI_{Tafel}</math> (%)</b>	<b><math>EI_{LRP}</math> (%)</b>	<b><math>EI_{R_t}</math> (%)</b>	<b><math>EI_v</math> (%)</b>
<b>5-AMT</b>	98,68	98,27	98,30	98,00
<b>5-ATT</b>	82,50	76,96	77,71	79,48

Les résultats montrent que le 5-AMT présente les meilleures performances d'inhibition par rapport au 5-ATT quelle que soit la méthode d'évaluation utilisée, cela est dû à la différence entre les deux structures inhibitrices. En effet, le remplacement du groupe SH en position 5 dans la molécule 5-ATT par le groupe méthoxy-phényle dans la molécule 5-AMT entraîne une amélioration significative de l'efficacité d'inhibition. Cette efficacité accrue peut être due à l'introduction de la libération d'électrons sur le fragment 1,3,4-thiadiazole, donnant par conséquent une densité électronique favorable pour des interactions d'adsorption préférentielles [29-30]. Par conséquent, il facilite une plus grande adsorption du 5-AMT sur la surface de l'acier doux que le 5-ATT, conduisant ainsi à une efficacité d'inhibition plus élevée du 5-AMT par rapport au 5-ATT.

La figure IV.11. montre les structures optimisées et le distribution électronique (HOMO et LUMO) des inhibiteur 5-ATT et 5-AMT. Le balayage visuel indique clairement que la distribution de densité électronique est localisée sur toute la structure des molécules. Cela montre

que les deux composés portent plusieurs sites actifs qui sont disponibles pour réagir avec les atomes de fer sur la surface métallique, indiquant une meilleure adsorption et soutenant la protection de la surface métallique contre la corrosion [30].



**Figure IV.11.** Structure optimisée et distribution électronique HOMO et LUMO du 5-ATT et 5-AMT obtenue à partir de la méthode B3LYP / 6-31 G (d,p).

Les paramètres quanto-chimique obtenu par le calcul de la méthode de DFT-B3LYP/6-31G (d,p) sont présenté dans le tableau IV.10.

**Tableau IV. 10. Paramètre quanto-chimique des composés 5-ATT et 5-AMT**

<b>Inhibiteur</b>	<b>5-ATT</b>	<b>5-AMT</b>
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-6.670	-5.570
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-1.353	-1.107
$\Delta E$ (eV)	5.317	4.463
Electronégativité ( $\chi$ )	4.011	3.338
Dureté globale ( $\eta$ )	2.658	2.2315
La douceur ( $\sigma$ )	0.330	0.400
L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ )	3.027	2.497
Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ )	0.125	0.332

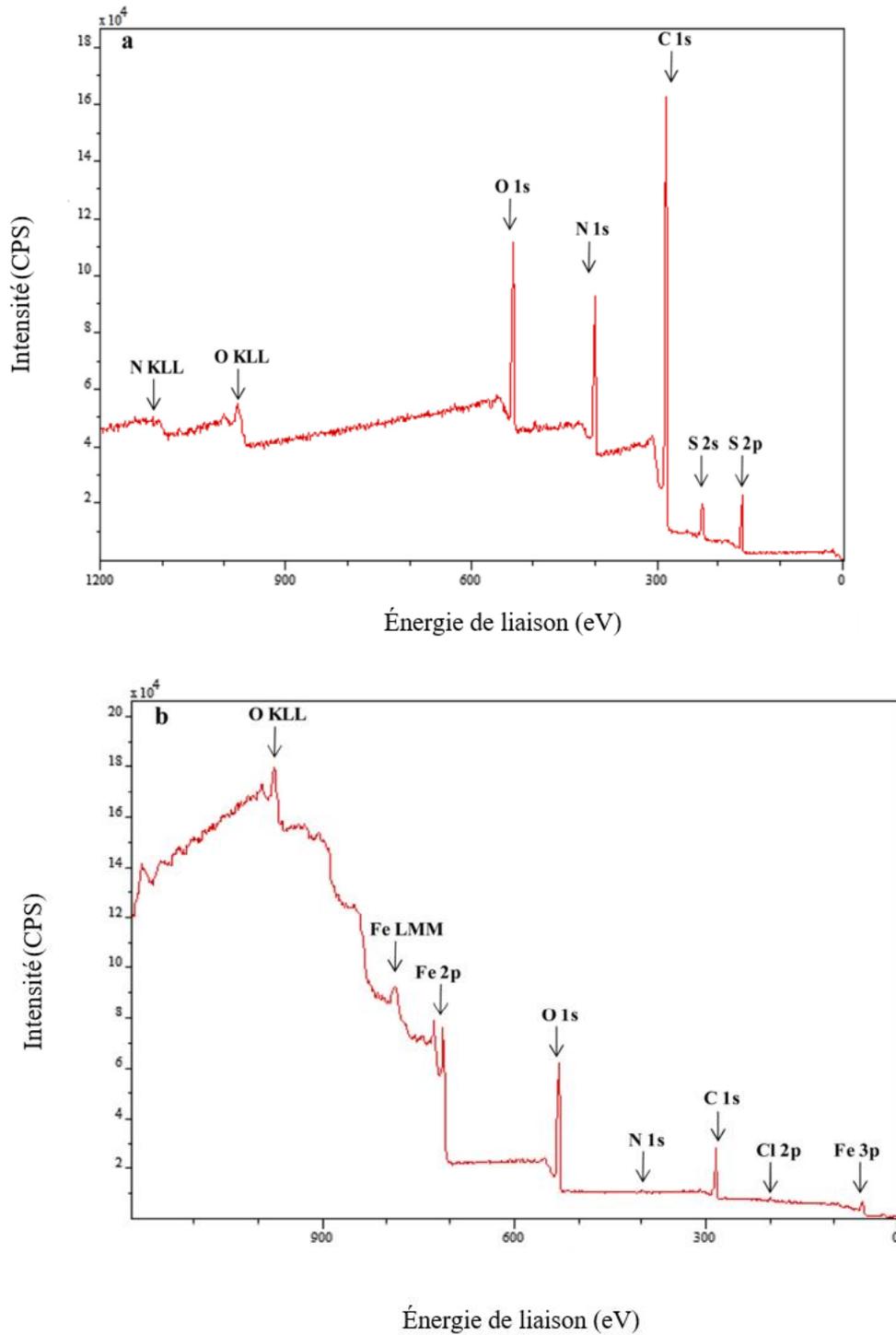
L'analyse et l'étude comparative des valeurs des paramètres quanto-chimique montre qu'il existe une bonne corrélation avec l'ordre d'efficacité inhibitrice c'est à dire 5-AMT > 5-ATT. La molécule 5-AMT a des valeurs plus élevées de  $E_{\text{HOMO}}$  et  $\Delta N$ , reflétant une forte tendance à donner des électrons aux orbitales vacantes des atomes de fer pour former des liaisons de coordination (liaison covalente dative), tandis que le fournisseur d'accepteur d'électrons est mesuré par la valeur la plus basse de  $E_{\text{LUMO}}$  [31-32]. D'ailleurs, la valeur minimale de  $\Delta E$  pour le 5-AMT indique que cette molécule a une activité chimique élevée. Tandis que, la valeur minimale de la dureté ( $\eta$ ) indique une réactivité élevée [33]. Une molécule avec une valeur d'électronégativité ( $\chi$ ) minimale est considérée comme un bon inhibiteur [34]. Pour la molécule 5-AMT, cette propriété peut être vérifiée. Les indicateurs électrophiles ( $\omega$ ) et nucléophiles ( $\epsilon$ ) présentent la capacité d'une molécule inhibitrice à recevoir et à apporter des électrons, respectivement. Les données du tableau IV.10. montrent qu'une molécule de 5-AMT représente une grande capacité à donner des électrons et une faible capacité à accepter des électrons. Cette

caractéristique indique que le 5-AMT réagit plus efficacement avec la surface métallique en formant des liaisons covalentes.

#### **IV.3.4. Analyse de surface par XPS**

Pour bien évaluer la composition chimique de la couche adsorbée sur la surface de l'acier doux et comprendre le mécanisme inhibiteur de 5-AMT, des analyses de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été effectuées par un spectromètre XPS KRATOS, AXIS Ultra<sup>DLD</sup>, utilisant la source de rayons X monochromatique Al-K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) et un faisceau de rayons X d'environ 1 mm. L'analyseur a fonctionné en énergie de passage constante de 40 eV en utilisant une zone d'analyse d'environ  $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ . Une compensation de charge a été appliquée pour compenser les effets de charge survenus au cours de l'analyse. L'énergie de liaison C 1s (285,0 eV) a été utilisée comme référence interne. L'échelle d'énergie de liaison a été initialement calibrée par rapport au niveau Ag 3d $_{5/2}$  (368,2 eV). La pression était de l'ordre de  $10^{-10}$  torr pendant les expériences. La quantification et la simulation des photo-pics expérimentaux ont été réalisées à l'aide du logiciel Casa XPS. La quantification a pris en compte une soustraction de fond de Shirley non linéaire [7,39]. L'échantillon d'acier doux ( $1 \text{ cm}^2$ ) a été prétraité par la même procédure que pour le test gravimétrique.

Les figures IV.12. (a, b) représentent les spectres XPS obtenus pour le 5-AMT pur et la surface de l'acier doux après 6h d'immersion à 30 °C dans HCl 1M contenant la concentration optimale de 5-AMT. Ces spectres montrent la présence d'éléments C, O, N et S dans le cas de 5-AMT pur, des pics de Fe et Cl sont également détectés dans le cas de système acier doux / HCl 1M / 5-AMT.



**Figure IV.12. Spectres XPS : (a) pour 5-AMT pur (b) pour le système : acier doux / HCl 1M /5-AMT**

Les Figures IV.13 (a, b, c, d) et IV.14 (a, b, c, d et e) présentent les spectres déconvolués (traités par le logiciel CASA XPS) pour le 5-AMT pur et le système : acier doux/ HCl 1M/ 5-AMT.

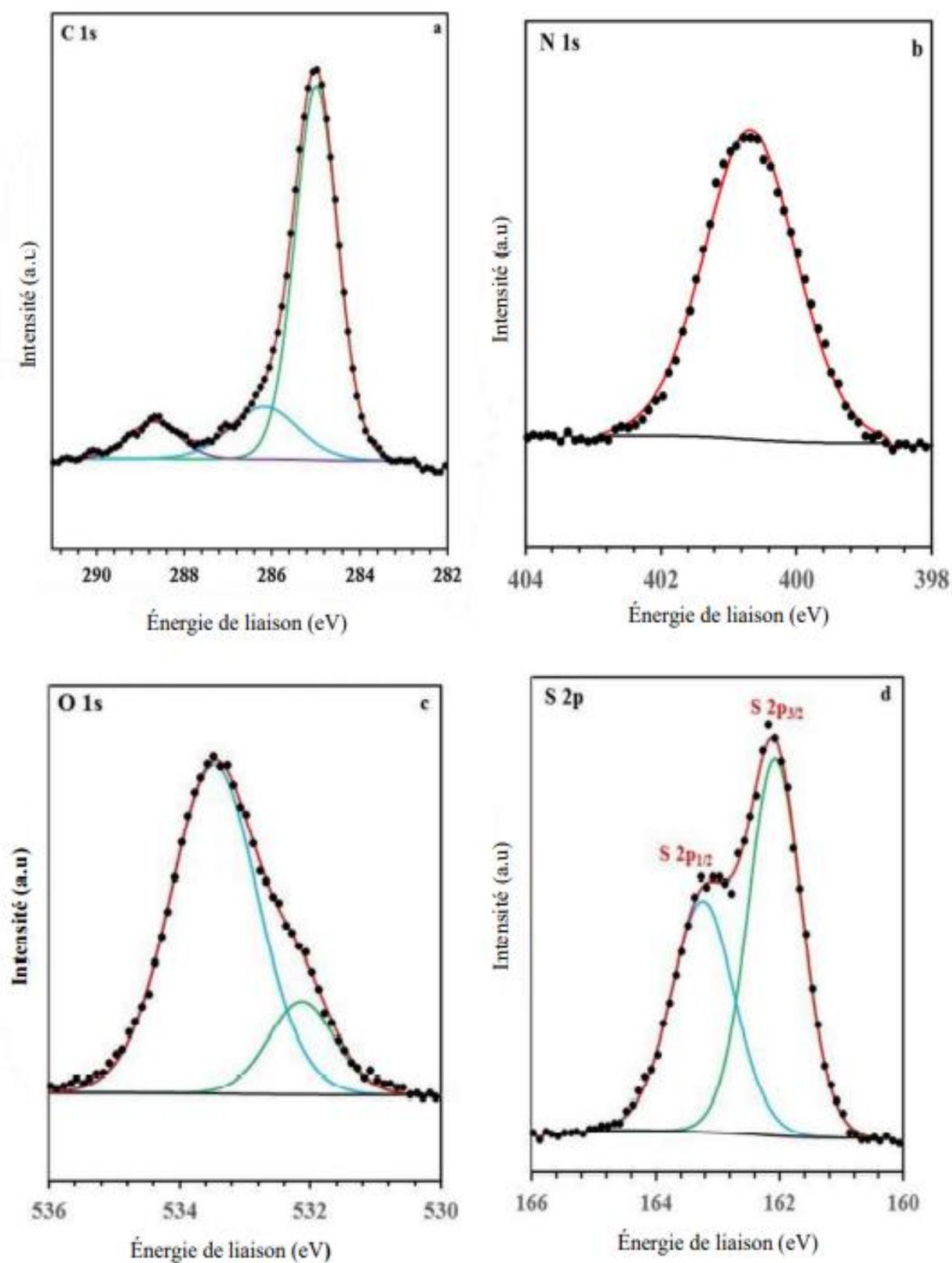
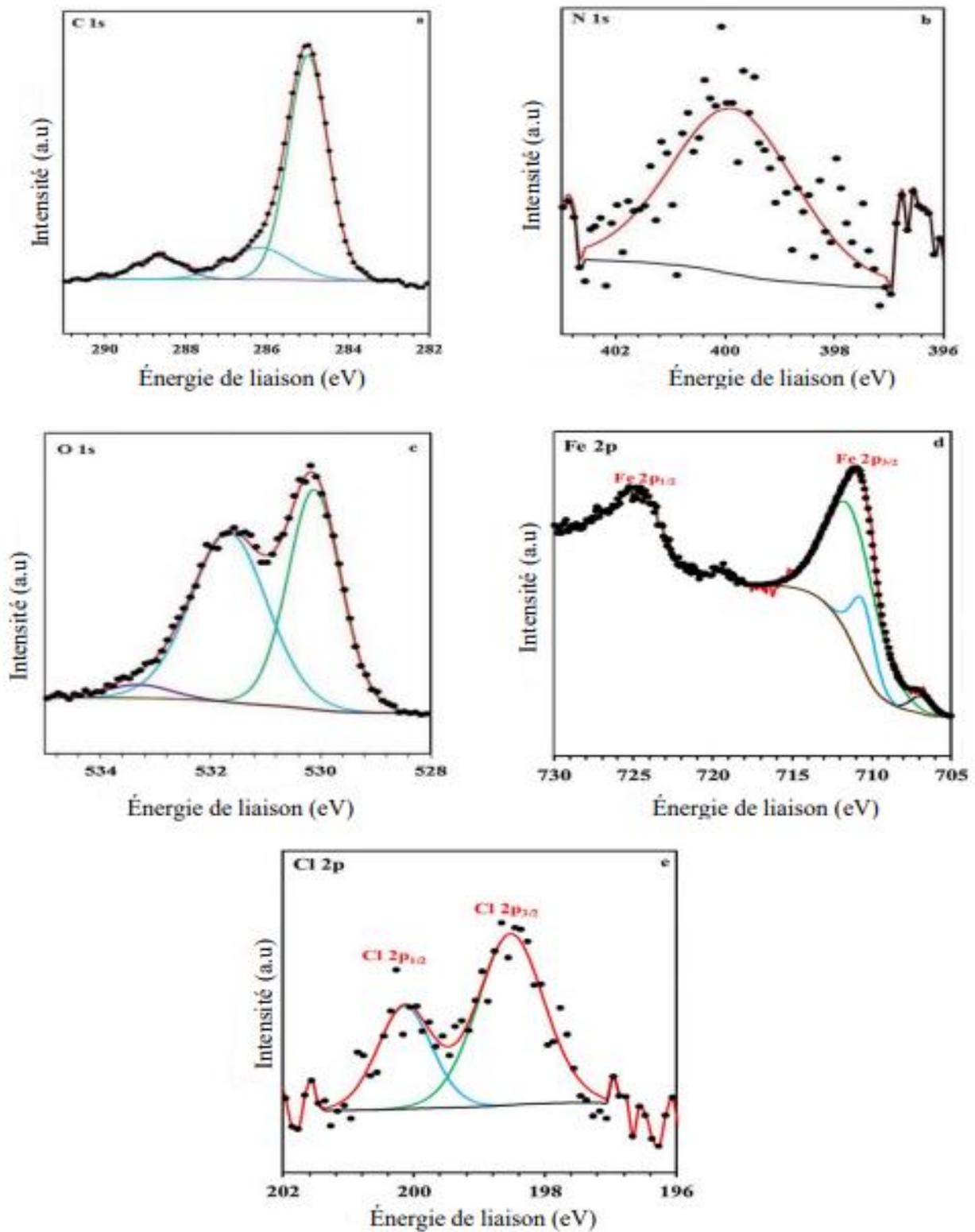


Figure IV.14. Spectres XPS déconvolués de C 1s, N 1s, O 1s et S 2p pour le 5-AMT pur.



**Figure IV.13.** Spectres XPS déconvolués de C 1s, N 1s, O 1s, Fe 2p et Cl 2p pour le système : acier doux/ HCl 1M/ 5-AMT.

Le tableau IV.11 résume les valeurs des énergies de liaisons obtenus et la quantification correspondante de chaque pic.

**Tableau IV.11.** Énergies des liaisons (eV), intensité relative et leur contribution pour les principales lignes de cœur observés sur 5-AMT pur et acier doux/HCl 1M/5-ATT.

	5-AMT pur		Acier doux / HCl 1M/ 5-AMT	
	Énergie de liaison (eV)	Contribution des pics	Énergie de liaison (eV)	Contribution des pics
<b>C 1s</b>	284,9 (60%)	C-C / C=C / C-H	285 (74%)	C-C / C=C / C-H
	286,6 (38%)	C-O / C-S / C=N	286,2 (17%)	C-O / C-S / C=N
	289,1 (2%)	Satellite secoué de transition $\pi$ - $\pi^*$	288,7 (9%)	Satellite secoué de transition $\pi$ - $\pi^*$
<b>N1s</b>	400,7 (100%)	=N- / -NH <sub>2</sub>	398-402 (1.18%)	=N- / -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<b>S 2p</b>	162,1 (58%)	> S structure S 2p <sub>3/2</sub>	-	-
	163,2 (48%)	> S structure S 2p <sub>1/2</sub>	-	-
<b>O 1s</b>	532,1 (18%)	C-O	530,1 (46%)	O <sup>2-</sup> dans Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	533,5 (82%)	C-O	531,7 (51%)	OH dans FeOOH/C-O
	-	-	533,3 (3%)	H <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>
<b>Fe 2p<sub>3/2</sub></b>	-	-	706,9 (4%)	Fe <sup>0</sup>
	-	-	710,6 (18%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeOOH
	-	-	711,3 (78%)	FeOOH/FeCl

D'après les résultats obtenus, on remarque que le spectre XPS C 1s pour l'acier doux/ HCl 1M/5-AMT est ajusté en trois composantes. La première à 285 eV est liée aux liaisons C-C, C=C et C-H dans le composé 5-AMT [40]. La deuxième à 286,2 eV pourrait être attribué aux C-S, C=N et C-O dans le groupe méthoxy du 5-AMT [40-41]. La troisième moins intense (9%) à 288,7 eV

peut être associé à un satellite secoué en raison de transitions  $\pi-\pi^*$  dans le cycle aromatique du 5-AMT [41]. La comparaison de la forme des composantes du pic C 1s de l'acier doux/HCl 1M/ 5-AMT avec celle de 5-AMT pur montre trois composants approximativement aux mêmes énergies de liaison avec une légère variation de la contribution des pics. La présence de différents environnements de carbone sur la surface de l'acier doux révèle clairement l'adsorption de molécules de 5-AMT. Le spectre XPS N 1s de l'acier doux / HCl 1M/ 5-AMT montre un pic situé à environ 399–402 eV avec une faible intensité ce qui indique une faible quantité de N sur la surface de l'acier en comparaison avec celle du 5-AMT pur. Une partie de ce pic peut être associée à =N- dans le cycle 1,3,4-thiadiazole comme confirmé dans le spectre N 1s du 5-AMT pur, et l'autre attribué à  $N^+$  dû aux protonation de l'atome d'azote dans le groupe amino ( $-NH_3^+$ ) du 5-AMT en milieu HCl [42]. D'autre part, l'analyse élémentaire de surface XPS d'un échantillon d'acier doux / HCl 1M/ 5-AMT montre que la quantité de N est très faible (1,18%). Le spectre XPS S 2p pour 5-AMT pur peut être résolu en deux doublets séparés de spin-orbite (S  $2p_{3/2}$  et S  $2p_{1/2}$ ) à environ 162,1 et 163,2 eV respectivement. Le premier est attribué aux atomes de soufre dans le cycle 1,3,4-thiadiazole [43,44]. Après immersion dans HCl 1M, aucun signal S 2p n'est détecté sur la surface de l'acier traité par 5-AMT. Le faible teneur en azote et l'absence de soufre sur la surface de l'acier doux peut être suggérer que l'inhibiteur 5-AMT est principalement adsorbé électro-statiquement sur la surface de l'acier doux. En effet, le composé 5-AMT possède une structure non plane, ce qui défavorable à une forte adsorption et donc les atomes N et S du 5-AMT ne peuvent pas s'engager activement dans la couverture de surface.

Le spectre XPS O 1s pour acier doux/ HCl 1M/ 5-AMT peut être ajusté en trois composantes. Dans ce cas il est impossible de séparer les contributions de l'oxygène organique et inorganique [45]. La première composante à 530,1 eV pourrait être attribué à  $O^{2-}$  dans le  $Fe_2O_3$  [23], la deuxième à 531,7 eV peut être associée à la présence de FeOOH [46] et la troisième à 533,3 eV peut être attribué à un atome O d'eau adsorbée [46]. L'analyse de pic O 1s pour 5-AMT pur montre que les deux caractéristiques d'énergie de liaison plus élevées à 531,7 eV et 533,3 eV peuvent également être attribuées à -O- dans le groupe méthoxy du 5-AMT [47]. La présence de ces composantes peut être suggérer la liaison chimique entre la surface de l'acier doux et l'atome d'oxygène. Adsorption de 5-AMT par l'oxygène du groupe méthoxy peut se produire avec la formation de la liaison O-Fe par des interactions donneur/accepteur entre les paires d'électrons libre  $sp^2$  présentes sur l'oxygène du groupe méthoxy et l'orbitale (d) vide de Fe. De plus, les analyses élémentaires de surface XPS montrent que la concentration en O est plus élevée dans le cas de l'échantillon acier doux/ HCl 1M/ 5-AMT (37,85%) par rapport à celle de 5-AMT pur (9,78%). Cette différence peut être expliquée par la formation d'une couche de  $Fe_2O_3/FeOOH$  sur la surface de l'acier doux où des molécules de 5-AMT peuvent être incorporées.

Le spectre XPS Fe 2p pour acier doux/ HCl 1M/ 5-AMT montre un double profil de pic à 711 eV (Fe  $2p_{3/2}$ ) et 725 eV (Fe  $2p_{1/2}$ ). La déconvolution Fe  $2p_{3/2}$  consiste en trois composantes à 706,9, 710,6 et 711,3 eV. La première est liée à  $Fe^0$  [48], tandis que les deux derniers attribués au Fe (III) sont associés à la présence de  $Fe_2O_3$  et FeOOH [49-50] tels que détectés dans le spectre O 1s.

Le spectre Cl 2p est ajusté sur deux doublets séparés de spin-orbite (Cl 2p<sub>1/2</sub> et Cl 2p<sub>3/2</sub>) [42], avec une énergie de liaison pour le pic Cl 2p<sub>3/2</sub> à 198,5 eV associée à Liaison Cl-Fe dans FeCl<sub>3</sub> comme mentionné précédemment [51]. De plus, l'analyse élémentaire de surface XPS montre la présence d'une petite quantité de chlore (0,66%) sur la surface de l'acier doux exposée et cela est attribué à l'action de protection des molécules 5-AMT.

### Conclusions

Ce travail ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de pouvoir inhibiteur de 2-amino-5- (2-méthoxy-phényl) -1,3,4-thiadiazole (5-AMT). Les mesures de perte de poids montrent que 5-AMT agit comme un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M et l'efficacité d'inhibition maximale est d'environ 98% à 5.10<sup>-4</sup>M pour une durée de 1 h à 30°C. Les valeurs d'efficacité d'inhibition augmentent avec la concentration de l'inhibiteur et le temps d'immersion, mais diminuent avec l'augmentation de la température. L'adsorption des molécules de 5-AMT sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir modifié. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues montrent que les inhibiteurs sont spontanément adsorbés sur la surface métallique par une physisorption et une faible chimisorption. Les tests électrochimiques par les courbes de polarisation montrent que la variation des valeurs de β<sub>c</sub> (pente de Tafel) et le décalage négatif des valeurs du potentiel de corrosion (E<sub>corr</sub>) indiquent que l'inhibiteur testés agit comme un inhibiteur de type mixte avec un prédominance cathodique. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que la résistance de transfert de charge (R<sub>t</sub>) augmente et que la capacité double couche (C<sub>dl</sub>) diminue en présence de l'inhibiteur indiquant l'adsorption de 5-AMT à la surface de l'acier doux. Les calculs DFT ont montré une bonne corrélation entre le pouvoir inhibiteur de 5-AMT et leur structure chimique. Les résultats obtenus par l'étude XPS sont en bonne accord avec les résultats thermodynamiques, suggérant que l'adsorption de 5-AMT sur la surface de l'acier doux implique à la fois la physisorption et la chimisorption.

**Référence bibliographique :**

- [1] Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S. (2010). Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion. *Corrosion Science*, 52 (10), 3331-3340.
- [2] Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi, M. A. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study. *Corrosion Science*, 52 (9), 3033-3041.
- [3] Ma, H., Chen, S., Niu, L., Zhao, S., Li, S., Li, D. (2002). Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (1), 65-72.
- [4] Bentiss, F., Outirite, M., Traisnel, M., Vezin, H., Lagrenée, M., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., Jama, C. (2012). Improvement of Corrosion Resistance of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium by 3,6-bis(3-Pyridyl) Pyridazine. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 1699-1723.
- [5] Salman, T. A., Zinad, D. S., Jaber, S. H., Al-Ghezi, M., Mahal, A., Takriff, M. S., Al-Amiery, A. A. (2019). Effect of 1,3,4-Thiadiazole Scaffold on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium: An Experimental and Computational Study. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5 (48).
- [6] Al-Baghdadi, S. B., Hashim, F. G., Salam, A. Q., Abed, T. K., Gaaz, T. S., Al-Amiery, A. A., Kadhum, A. A. H., Reda, K. S., Wahab K. A. (2018). Synthesis and corrosion inhibition application of NATN on mild steel surface in acidic media complemented with DFT studies. *Results in Physics*, 8, 1178-1184.
- [7] Ouici, H. B., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Jama, C., Zarrouk, A., Bentiss, F. (2017). Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 125-134.
- [8] Yıldız, R. (2015). An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, 90, 544-553.
- [9] Yadav, M., Sharma, U., Yadav, P. N. (2013). Sulfonamide compounds as corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl. *Egyptian Journal of petroleum*, 22 (3), 335-344.
- [10] Solmaz, R., Kardas, G., Çulha, M., Yazici, B., Erbil, M. (2008). Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*, 53 (20), 5941-5952.

- [11] Scendo, M., Trela, J. (2013). Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acid Chloride Solution by Schiff Base of N-(2-chlorobenzylidene)-4-acetylaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 8329-8347.
- [12] A. Jawad, Q., S. Zinad, Dawood Salim, R., Al-Amiery, A., Sumer Gaaz, T., Takriff, M. S., H. Kadhum, A. A. (2019). Synthesis, Characterization, and Corrosion Inhibition Potential of Novel Thiosemicarbazone on Mild Steel in Sulfuric Acid Environment. *Coating*, 9 (11), 729.
- [13] Singh, A.K., Quraishi, M.A. (2010). Inhibiting effects of 5-substituted isatin-based Mannich bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (7), 1293–1306.
- [14] Singh, A.K., Quraishi, M.A. (2010). Inhibitive effect of diethylcarbamazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52 (4), 1529-1535.
- [15] Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O. (2009). Ipomoea Involcrata as an Ecofriendly Inhibitor for Aluminium in Alkaline Medium. *Portugalete Electrochimica Acta*, 27 (4), 517-524.
- [16] Obot, I. B. (2009). Synergistic Effect of Nizoral and Iodide Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution. *Portugalete Electrochimica Acta*, 27 (5), 539-553.
- [17] Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in Sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52 (1), 198-204.
- [18] Ituen, E., Akaranta, O., James, A. (2017). Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview. *Chemical Science International Journal*, 18 (1), 1-34.
- [19] Villamil, R. F., Corio, P., Rubim, J., Agostinho, S. M. (2002). Sodium dodecyl sulfate /benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper/ chloridric acid interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 535 (1-2), 75-83.
- [20] Singh, Ad. K., Ji, G., Prakash, R., E. Ebenso, E., Singh, As. K. (2013). Cephameycin; A Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel Corrosion in HCl Acid Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 9442-9448.
- [21] Lebrini, M., Traisnel, M., Lagrenée, M., Mernari, B., Bentiss, F. (2008). Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid. *Corrosion Science*, 50 (2), 473-479.
- [22] Matada, M. N., Jathi, K., Geoffry, K., Berenkere Nagarajappa, R., Chander Tandon, H. (2020). Synthesis, characterization, and biological evaluation of 4- [(4-hydroxy-7-methyl-1,3- benzothiazol-

- 2-yl)diazenyl]-5-methyl-2-phenyl-2,4- dihydro-3-pyrazol-3-one and its metal complexes. *Journal of coordination Chemistry*, 1-19.
- [23] Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenée, M. Bentiss, F. (2006). Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion Science*, 48 (9), 2831-2842.
- [24] Li, X., Deng, S., Mu, G., Fu, H., Yang, F. (2008). Inhibition effect of nonionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 50 (2), 420-430.
- [25] Benali, O., Larabi, L., Mekelleche, S. M., Harek, Y. (2006). Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenyl thiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Materials Science*, 41 (21), 7064-7073.
- [26] Selles, C., Benali, O., Tabti, B., Larabi, L., Harek, Y. (2012). Green corrosion inhibitor: inhibitive action of aqueous extract of *Anacyclus pyrethrum* L. for the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3 (1), 206-219.
- [27] Ouici, H. B., Benali, O., Harek, Y., El-Deyab, S. S., Larabi, L., Hammouti, B. (2012). Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2304-2319.
- [28] Ouici, H. B., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Traisnel, M., Jama, C., Bentiss, F., Salghi, R. (2016). Experimental investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by 5-(2-hydroxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol in hydrochloric acid medium. *Journal of Materials and Environment Science*, 7 (8), 2971-2988.
- [29] Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrenée, M., Traisnel, M., Elfarouk, A., Vezin, H. (2007). The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach. *Electrochimica Acta*, 52 (24), 6865-6872.
- [30] Zarrouk, A., Hammouti, B., Lakhlifi, T., Traisnel, M., Vezin, H., Bentiss, F. (2015). New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies. *Corrosion Science*, 90, 572-584.
- [31] Tourabi, M., Nohair, K., Traisnel, M., Jama, C., Bentiss, F. (2013). Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. *Corrosion Science*, 75, 123-133.
- [32] Singh, A., Ansari, K. R., Lin, Y., Quraishi, M. A., Lgaz, H., Chung, I.-M. (2019). Corrosion inhibition performance of imidazolidine derivatives for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation

- water: Electrochemical, surface and theoretical studies. *Journal of Taiwan institute of chemical engineers*, 95, 341-356.
- [33] Espinoza-Vázquez, A., Garcia-Galan, S., Rodríguez-Gómez, F. J. (2015). Nicotine as Corrosion Inhibitor for 1018 Steel in 1M HCl under Turbulent Conditions. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 6 (6), 1000273.
- [34] El yaktini, A., Lachiri, A., El Faydy, M., Benhiba, F., Zarrok, H., El Azzouzi, M., Zertoubi, M., Azzi, M., Lakhrissi, B., Zarrouk, A. (2018). Inhibitor effect of new azomethine derivative containing an 8-hydroxyquinoline moiety on corrosion behavior of mild carbon steel in acidic media. *International Journal of Corrosion and Scale inhibition*, 7 (4), 609–632
- [35] Saha, S. K., Dutta, A., Ghosh, P., Sukul, D., Banerjee, P. (2016). Novel Schiff base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: Experimental and theoretical approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (27), 17898-17911.
- [36] Hsissou, R., Benhiba, F., Khudhair, M., Berradi, M., Mahsoun, A., Oudda, H., El Harfi, A., Obot, I. B., Zarrouk, A. (2018). Investigation and comparative study of the quantum molecular descriptors derived from the theoretical modeling and Monte Carlo simulation of two new macromolecular polyepoxide architectures TGEEBA and HGEMDA. *Journal of King Saud University-Science*, 32 (1), 667-676.
- [37] Olasunkanmi, L. O., Obot, I.B., Kabanda, M. M., Ebenso, E. E. (2015). Some Quinoxalin-6-yl derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid: Experimental and Theoretical Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (28), 16004-16019.
- [38] Hsissou, R., Benhiba, F., About, S., Dagdag, O., Benkhaya, S., Berisha, A., Erramli, H., Elharfi, A. (2020). Trifunctional epoxy polymer as corrosion inhibition material for carbon steel in 1.0 M HCl: MD simulations, DFT and complexation computations. *Inorganic Chemistry communications*, 115, 107858.
- [39] Shirley, D. A. (1972). High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5 (12), 4709-4714.
- [40] Lopez, G. P., Castner, D. G., Ratner, B. D. (1991). XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. *Surface and interface analysis*, 17(5), 265-272.
- [41] Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan, K. L. (1991). X-ray photoelectron spectroscopic studies of poly(2,2'-bithiophene) and its complexes. *Physical Review B*, 44(19).
- [42] Gonzalez-Elipe, A. R., Martinez-Alonso, A., Tascon, J. M. D. (1988). XPS characterization of coal surfaces: Study of aerial oxidation of brown coals. *Surface and Interface Analysis*, 12 (12), 565-571.

- [43] Shirley, D. A. (1972). High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5 (12), 4709-4714.
- [44] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation. Physical Electronics.
- [45] Temesghen, W., Sherwood, P. (2002). Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373 (7), 601-608.
- [46] Babic-Samardzija, K., Lupu, C., Hackerman, N., Barron, A. R., Luttge, A. (2005). Inhibitive Properties and Surface Morphology of a Group of Heterocyclic Diazoles as Inhibitors for Acidic Iron Corrosion. *Langmuir*, 21 (26), 12187-12196.
- [47] Bouanis, M., Tourabi, M., Nyassi, A., Zarrouk, A., Jama, C., Bentiss, F. (2016). Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and XPS studies. *Applied Surfaces Science*, 389, 952-966.
- [48] Mourya, P., Singh, P., Tewari, A. K., Rastogi, R. B., Singh, M. M. (2015). Relationship between structure and inhibition behaviour of quinolinium salts for mild steel corrosion: Experimental and theoretical approach. *Corrosion Science*, 95, 71-87.
- [49] Outirite, M., Lagrenée, M., Lebrini, M., Traisnel, M., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F. (2010). Ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*, 55 (5), 1670-1681.
- [50] Sastri, V. S., Elboujdaini, M., Brown, J. R., Perumareddi, J. R. (1996). Surface Analysis of Inhibitor Films Formed in Hydrogen Sulfide Medium. *Corrosion*, 52 (6).
- [51] Reznik, L. Y., Sathler, L., Cardoso, M. J. B., Albuquerque, M. G. (2008). Experimental and theoretical structural analysis of Zn(II)-1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid corrosion inhibitor films in chloride ions solution. *Materials and Corrosion*, 59 (8), 685-690.
- [52] Yusuf, M., Khan, R. A., Ahmed, B. (2008). Syntheses and activity of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16 (17), 8029-8034.



# CONCLUSION GÉNÉRALE



## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude d'inhibition de corrosion de l'acier par des inhibiteurs organiques hétérocycliques de la famille Pyrazoles et Thiadiazoles par la méthode de perte de masse (la gravimétrie) et les méthodes électrochimiques. Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT/ B3LYP.

Dans la première partie, nous avons examiné l'effet inhibiteurs des composés pyrazoliques telle que : 5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-(4-(diméthyl-amino)-styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (P1) et 5-(4-(diméthyl-amino)-phényl)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (P2) sur la corrosion de l'acier XC38 dans les milieux agressif  $H_2SO_4$  0,5M et HCl 1M, Les principaux résultats de cette étude effectuée sont résumé comme suit :

- La méthode gravimétrique montre que les deux composés P1 et P2 sont des efficaces inhibiteurs dans les deux milieux agressifs, leur efficacité inhibitrice atteint 86,73% et 83,16% en milieu HCl 1M et 96,19% et 97,44% en milieu  $H_2SO_4$  0,5M.
- L'adsorption des molécules inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38 obéit à l'isotherme de Langmuir, la valeur élève de  $K_{ads}$  relève une forte adsorption sur la surface métallique
- Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^\circ$  calculées indiquent que le processus d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38 est un processus physique plus que chimique.
- Les mesures électrochimiques montrent que les deux inhibiteurs agissent comme un inhibiteur de type mixte.
- L'influence de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition a été confirmé par les calculs quanto-chimique en utilisant la méthode DFT-B3LYP/6-311G (d, p).

Dans la deuxième partie, nous avons étudié le pouvoir inhibiteur des composés thiadiazoliques telle que : 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (5-ATT) et le 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMT), la méthode gravimétrique montre des faibles efficacités inhibitrices dans le milieu HCl 1M 75,71% et 77,77% pour 5-ATT et DMT respectivement, contrairement au milieu  $H_2SO_4$  0,5M l'efficacité de 5-ATT et DMT atteint 94,72 % et 89,70%.

- L'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38 obéit à l'isotherme de Langmuir, avec une grande valeur de  $K_{ads}$ . D'autre part les valeurs de  $\Delta G_{ads}^\circ$  calculés indiquent que le processus d'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier XC38 est un processus physique plus que chimique.

- Les mesures électrochimiques montrent que les deux inhibiteurs agissent comme un inhibiteur de type mixte. Les valeurs des paramètres quanto-chimique calculés par la méthode DFT-B3LYP/6-311G (d, p) confirment l'influence de la structure moléculaire sur l'effet inhibiteur.

Dans la dernière partie, nous avons réalisé une étude de l'effet inhibiteur de 2-amino-5-(2-méthoxy-phényl)-1,3,4-thiadiazole (5-AMT) sur la corrosion de l'acier doux en acide chlorhydrique 1M.

- L'étude gravimétrique montre que 5-AMT agit comme un bon inhibiteur dans HCl 1M avec une efficacité atteint 98%.
- Les paramètres d'adsorption calculés suggèrent une forte adsorption physique de 5-AMT sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir modifié.
- Les tests électrochimiques montrent que 5-AMT agit comme un inhibiteur de type mixte avec un prédominance cathodique.



## Résumé :

Le présent travail est consacré à l'étude gravimétrique, électrochimique et théorique de l'inhibition de la corrosion d'aciers dans l'acide sulfurique 0,5M et chlorhydrique 1M, par différents dérivés pyrazoliques et thiadiazoliques nouvellement synthétisés. Les techniques électrochimiques utilisées sont la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude théorique a été effectuée au moyen de la DFT. Les résultats obtenus montrent que ces différents composés inhibent la corrosion d'une manière efficace. L'efficacité inhibitrice de ces derniers augmente avec leur concentration mais diminue légèrement avec le temps d'immersion et avec l'augmentation de la température dans les milieux agressifs. Ces inhibiteurs présentent un caractère d'inhibition mixte et agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a montré que leur adsorption est spontanée. Elle est de nature mixte à prédominance physique et suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. L'étude théorique par DFT a montré une très bonne corrélation entre les performances anticorrosion de ces composés donneurs-accepteurs et leurs propriétés moléculaires.

**Mots clés :** Corrosion acide, aciers, dérivés pyrazoliques et thiadiazoliques, étude électrochimique, gravimétrie, DFT.



## Abstract

This work aims to study the inhibition effects of a new synthesized compounds such as pyrazole and thiadiazole derivatives on the corrosion of steel in 0.5M sulfuric and 1M hydrochloric acid by gravimetric, electrochemical and theoretical methods. The electrochemical techniques used are potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The theoretical study was performed using DFT. The results obtained show that these different compounds effectively inhibit corrosion. The inhibition efficiency of these compounds increased with increase in inhibitor concentration but decreases slightly with the time of immersion and with the increase of temperature in aggressive media. These inhibitors acts as a mixed types inhibitors by a simple adsorption blocking active sites on the steel surface. The thermodynamic study has shown that their adsorption is spontaneous. It is mixes with predominantly physical in nature and follows the Langmuir isotherm model. The theoretical study by DFT showed a very good correlation between the anticorrosion performances of these donor-acceptor compounds and their molecular properties.

**Keywords:** Acid corrosion, steels, pyrazole and thiadiazole derivatives, electrochemical study, gravimetry, DFT.

## المخلص



يهدف هذا البحث لدراسة الفعالية المثبطة للمركبات جديدة : الثياديازول و البيرازول على تأكل الفولاذ في المحاليل الحمضية كحمض كلور الماء HCl 1M و حمض الكبريت H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M عن طريق قياس فقدان الوزن ، الطرق الكهروكيميائية و النظرية . التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة هي استقطاب تافل والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. الدراسة النظرية تمت باستعمال طريقة DFT. بينت النتائج المتحصل عليها فعالية التثبيت لهذه المركبات في المحاليل الحمضية. تزداد كفاءة تثبيط هذه المركبات مع زيادة تركيز المثبط ولكنها تنخفض بشكل طفيف مع وقت الغمر ومع زيادة درجة حرارة الوسط. تعمل هذه المثبطات كمثبطات من النوع المختلط عن طريق امتزاز بسيط يحجب المواقع النشطة على سطح الفولاذ. أظهرت دراسة الديناميكا الحرارية أن امتزاز هذه المركبات يتم بشكل تلقائي وفق نموذج لونغمير بنوعين من التفاعلات: امتزاز فيزيائي و كيميائي. أظهرت الدراسة النظرية التي أجريت باستخدام DFT علاقة جيدة جداً بين الأداء المقاوم للتآكل لهذه المركبات وخصائصها الجزيئية.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل ، الفولاذ ، البيرازول ، الثياديازول ، الدراسة الكهروكيميائية ، DFT.