

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**UNIVERSITÉ Dr TAHAR MOULAY – SAÏDA -**

**Faculté des Sciences**  
**Département Chimie**



**THESE**

Présentée par

**Boudjellal Fayssal**

*En vue de l'obtention du*  
**Diplôme de Doctorat**

En Chimie pour l'environnement

**Thème**

***Hétérocycles azotes à cinq chaînons : synthèse,  
caractérisation et application à l'inhibition de la  
corrosion.***

**Soutenu le 29/11/2020 devant le jury composé de :**

Président	Kaid M'hamed	Pr	Université Saïda
Examineur	Benali Omar	Pr	Université Saïda
Examineur	Ferhat Mahmoud	MCA	Université Laghouat
Examineur	Beneddouche Choukry Kamel	MCA	Université Oran I
Examineur	Ghali Noureddine	MCA	Université Saïda
Directeur de thèse	Ouici Houari Boumediene	MCA	Université Saïda

**Année universitaire 2019/2020**



## Remerciements

*Au terme de cette thèse nous tenons à remercier, en premier lieu Allah le tout puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail.*

*Notre première pensée va naturellement à notre encadreur Monsieur*

*Mr. H.B Ouici que nous apprécions sa générosité et sa disponibilité. Nous le remercions pour les précieux conseils et ses pertinentes orientations qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Je le remercie très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail, pour l'esprit scientifique, la compréhension durant toute la période de préparation de ce travail.*

*Nous tenons à remercier, aussi, les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Je remercie également Monsieur Kaid M'hamed, Professeur et vice doyen de la faculté des sciences à l'université de Saida, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*C'est un honneur pour moi de compter Monsieur Benali Omar, Professeur à la faculté des sciences à l'université de Saida, parmi les membres de jury. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté spontanément d'en faire partie.*

*Je suis très reconnaissant envers Messieurs **Ferhat Mahmoud**, Maire de Conférences A à Université Amar Telidji Laghouat, **Beneddouche Choukry Kamel** Maire de Conférences A à l'université Oran 1 et monsieur **Ghali Noureddine** Maire de Conférences A à l'université de Saida, d'avoir bien voulu consacrer une partie de leur précieux temps pour participer au jury.*

*Je remercie infiniment monsieur Guendouzi Abdelkarim, Maire de Conférences A à l'université de Saïda, pour la réalisation des calculs théoriques.*

*Nous n'oublierons certainement pas tout le personnel du laboratoire de l'université de Khemis Miliana, laboratoire PFE de l'université de Saida et laboratoire électrochimie (LEM) à Sétif,*

*A la fin, nous tenons à remercier tous ceux qui nous ont tendu la main de près ou de loin afin de mener à terme cette étude.*

**Boudjellal fayssal**



*co*LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
<b>DDP</b>	5-(4-(Diméthylamino) phényl)-3-(4(diméthylamino) styril)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide
<b>DOD</b>	<i>N,N</i> -diméthyl-4-(3-phényl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl)aniline
<b>EMIM<sup>+</sup>SCN<sup>-</sup></b>	1-Ethyl-3 méthylimidazoliumthiocyanate (IMD)
<b>Cat</b>	Catalyseur
<b>HOMO</b>	L'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée
<b>LUMO</b>	L'orbitale moléculaire la plus basse en énergie non occupée
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>K<sub>ads</sub></b>	Constante d'adsorption
<b>K<sub>des</sub></b>	Constante désorption
<b>MEB</b>	La microscopie électronique à balayage
<b>M<sub>w</sub></b>	Masse pondérale
<b>P ou IE</b>	L'efficacité inhibitrice
<b>R</b>	Constante des gaz parfait
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>V<sub>corr</sub></b>	Vitesse de corrosion
<b>V<sub>ads</sub></b>	Vitesse d'adsorption
<b>V<sub>des</sub></b>	Vitesse de désorption
<b>Δm</b>	Perte de masse
<b>MS</b>	Acier doux
<b>SIE</b>	spectroscopie d'impédance Electrochimique
<b>NPA</b>	Natural Population Analysis
<b>DPC</b>	3,5-diphényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide
<b>DPCM</b>	5-(3-méthoxyphényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide
<b>NPTU</b>	N-naphtyl N'-phénylthiourée
<b>DPTU</b>	N,N'-diphénylthiourée
<b>LDA</b>	Lithium di-isopropylamide
<b>DDQ</b>	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

## *LISTE DES TABLEAUX*

---

<b>Tableau III.1.</b>	Composition chimique (% en poids) d'acier doux DC06EK.	57
<b>Tableau III.2.</b>	Valeurs de vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de DDP dans HCl 1M à 303 K.	61
<b>Tableau III.3.</b>	Valeurs de vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) et l'efficacité inhibitrice (% IE) pour la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M en l'absence et en présence de (DDP) à 303 K, 313 K, 323 K et 333 K.	63
<b>Tableau III.4.</b>	Paramètres d'activation de la dissolution d'acier doux dans du HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de (DDP).	64
<b>Tableau III.5.</b>	Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion de l'acier doux dans du HCl 1 M en l'absence et en présence de (DDP, $5 \times 10^{-4}$ M) à $T = 303\text{K}$ .	66
<b>Tableau III.6.</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de (DDP) sur la surface d'acier doux dans HCl 1 M à 303 K, 313 K, 323 K et 333 K.	67
<b>Tableau III.7</b>	Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de (DDP) à $30^\circ\text{C}$ .	72
<b>Tableau III.8.</b>	Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition pour la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1 M avec différentes concentrations de (DDP) à $30^\circ\text{C}$ .	76
<b>Tableau III.9.</b>	Paramètres chimiques quantiques calculés du dérivé de pyrazole (DDP)	79
<b>Tableau III.10.</b>	Indices de Fukui (DDP) pyrazole estimés à l'aide de la méthode POP = NPA	82

<b>Tableau III.11.</b>	Valeurs d'interaction et d'énergie de liaison pour (DDP) à l'aide de calculs DFT	83
<b>Tableau IV.1.</b>	Valeurs calculées de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) et de l'efficacité d'inhibition (% IE) pour la corrosion de l'acier doux dans 1 M HCl en l'absence et en présence de DDP à 30 ° C.	93
<b>Tableau IV.2.</b>	Valeurs calculées de vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) et de l'efficacité d'inhibition (IE%) pour la corrosion de l'acier doux dans 1 M HCl en l'absence et en présence de (DOD) à 303–333 K.	95
<b>Tableau IV.3.</b>	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier doux dans du HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de (DOD).	
<b>Tableau IV.4.</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de (DOD) sur une surface en acier doux dans 1M HCl 303, 313, 323 et 333 K.	98
<b>Tableau IV.5.</b>	Paramètres cinétiques pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de (DOD) à 303 K.	101
<b>Tableau IV.6.</b>	Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition pour la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M avec différentes concentrations de (DDO) à 303K.	104
<b>Tableau IV.7.</b>	Paramètres chimiques quantiques calculés du dérivé isoxazole (DOD)	107
<b>Tableau IV.8.</b>	Les indices de Fukui (DOD) isoxazole estimés à l'aide de la méthode POP = NPA.	108

<b>Tableau IV.9.</b>	Valeurs d'énergie d'interaction et de liaison pour (DOD) à l'aide de calculs DFT	110
<b>Tableau V.1.</b>	Efficacité d'inhibition et la vitesse de corrosion pour diverses concentrations en Imidazolium sur l'acier doux dans une solution d'HCl 1 M à 303,15 K.	120
<b>Tableau V.2.</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de (IMD) sur la surface d'acier doux dans HCl 1 M à 303 K.	122
<b>Tableau V.3.</b>	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de (Rt) pour différentes concentrations du (IMD) pour la corrosion de l'acier doux dans HCl1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique	124
<b>Tableau V. 4.</b>	Comparaison de l'efficacité inhibitrice par la méthode gravimétrique, et la méthode des impédances électrochimiques	125
<b>Tableau V.5.</b>	Les paramètres chimiques quantiques calculés pour IMD	127
<b>Tableau V.6</b>	Les indices de Fukui (IMD) isoxazole estimés à l'aide de la méthode NPA	128

## *LISTE DES FIGURES*

---

### *CHAPITRE I. Etude bibliographique sur la corrosion et les méthodes d'évaluations de la corrosion*

Figure. I. 1. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.....	7
Figure. I.2. Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	8
Figure. I. 3. Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	9
Figure. I. 4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.....	12
Figure. I. 5. Courbe de polarisation intensité / potentiel.....	21
Figure. I. 6. Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques).....	23
Figure. I. 7. Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	24
Figure. I. 8. Doubles couches électrochimiques.....	25
Figure. I. 9. Montage potentiostatique d'un système électrochimique.....	26

### *CHAPITRE II. Synthèse bibliographique sur les pyrazoles et les isoxazoles*

Figure. II. 1. Structure moléculaire du pyrazole.....	31
Figure. II. 2. Dérivés pyrazoliques biologiquement actifs.....	33
Figure. II. 3. Pyrazole intermédiaire isolé.....	40
Figure. II. 4. Structure moléculaire de l'inhibiteur DPC et DPCM.....	44
Figure. II. 5. Structure moléculaire de l'inhibiteurs pyrazolique.....	45
Figure. II. 6. Dantrolène.....	46
Figure. II. 7. 3-piperazinylméthyl-3a,4-dihydro-3H-[1] benzopyrano [4,3-C] isoxazole.....	46
Figure. II. 8. 4, 5-diméthyl-isoxazole-3-carboxylate d'éthyle.....	47
Figure. II. 9. Dérivés isoxazolines benzofuraniques.....	47
Figure. II. 10. Cycloaddition 1, 3-dipolaire.....	48
Figure. II. 11. Structure BPOX inhibiteur de corrosion de l'acier dans le HCl.....	50

### *CHAPITRE III. Etude de l'effet inhibiteur de pyrazole carbothioamide (DDP) sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M*

Figure III. 1. Structure moléculaire du (DDP) pyrazole.....	57
Figure III. 2. Photographie du dispositif de mesures électrochimiques .....	59
Figure III. 3. Appareil MEB (JEOL JSM-7001F) utilisé dans l'analyse de surface.....	59
Figure III. 4. L'évolution de la vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) et l'efficacité d'inhibition (% IE) avec la concentration de (DDP) dans HCl 1 M à 303 K.....	61
Figure III. 5. Relation entre l'efficacité d'inhibition (% IE) et la concentration de (DDP) dans du HCl 1 M à différentes températures.....	62
Figure. III .6. Diagramme d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de (DDP).....	65
Figure. III. 7. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations en DDP à T= 303 K et 313 K.....	68
Figure. III. 8. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations en DDP à T= 323 K et 333 K.....	68
Figure. III. 9. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence de (DDP) dans HCl 1 M.....	70
Figure. III .10. Courbes de polarisation pour l'acier doux dans HCl 1 M avec différentes concentrations de (DDP) à 303 K.....	71
Figure. III. 11. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de (DDP) à 303 K.....	74
Figure. III .12. Diagrammes de Bode pour l'acier doux dans la solution HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de (DDP) à 303 K.....	75
Figure. III. 13. Circuit équivalent des spectres d'impédance obtenus en présence de (DDP) dans HCl 1 M.....	75
Figure III. 14. Images du MEB de la surface de l'acier : (A) avant immersion ; (B) après 24 h d'immersion dans HCl 1 M à 303 K ; (C) après 24 h d'immersion dans HCl 1 M + $5 \times 10^{-4}$ M (DDP) à 303 K.....	78
Figure III .15. Distribution électronique HOMO et LUMO du pyrazole (DDP) obtenue par la méthode B3LYP / 6-31G *.....	80
Figure. III. 16. La configuration la plus stable pour l'adsorption de pyrazole (DDP) sur la surface de l'acier.....	82



*CHAPITRE IV. Etude de l'effet inhibiteur de l'isoxazole (DDO) sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M*

Figure III. 1. Structure moléculaire du (DDO) isoxazole.....	92
Figure. IV. 2. Effet de la concentration de (DDO) sur la perte de poids ( $\Delta W$ ) et La vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) de l'acier doux après 1 h dans HCl 1 M à 303 K.....	92
Figure. IV. 3. Relation entre la vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) et l'efficacité d'inhibition (% IE) avec la concentration de (DOD) dans HCl 1 M à 303 K.....	93
Figure. IV. 4. Relation entre l'efficacité d'inhibition (% IE) et la concentration de (DOD) dans HCl 1 M à T=303 K, 313 K, 323 K et 333 K.....	94
Figure. IV.5. Diagramme d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de DOD.....	97
Figure. IV. 6. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (DOD) sur la surface de l'acier dans HCl 1 M à 3033 et 313 K.....	99
Figure. IV. 7. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (DOD) sur la surface de l'acier dans HCl 1 M à 323 et 333 K.....	99
Figure IV.8. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence de DOD dans HCl 1 M.....	100
Figure IV. 9. Courbes de Tafel de l'acier doux dans HCl 1 M avec différentes concentrations de (DOD) à 303 K.....	101
Figure IV. 10. Tracés de Nyquist de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations dede (DOD) à 303K.....	103
Figure IV. 11. Le circuit équivalent des spectres d'impédance obtenus pour le (DOD) dans HCl 1 M.....	103
Figure IV. 12. Analyse MEB de la surface d'acier doux : (A) avant immersion ; (B) après 24 h d'immersion dans HCl 1 M à 303 K ; (C) après 24 h d'immersion dans $5 \times 10^{-4}$ M (DOD) + HCl 1 M à 303 K.....	105
Figure. IV. 13. Structure optimisée, distribution électronique HOMO et LUMO de l'isoxazole(DOD) obtenu par la méthode B3LYP / 6-31G **.....	106
Figure IV. 14. Position des indices de Fukui pour l'attaque nucléophile et électrophile.....	109

Figure IV. 15. La configuration la plus stable pour l'adsorption d'isoxazole (DOD) sur la surface de l'acier.....110

*CHAPITRE V. Etude de l'effet inhibiteur d'un liquide ionique de la famille d'imidazole (IMD) sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M*

Figure. V. 1. Structure moléculaire de 1-Ethyl 3-methyl imidazoliumthiocyanate.....120

Figure. V. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice de (IMD) avec la concentration de l'inhibiteur à T=303 K.....121

Figure. V. 3. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations en (IMD) à T= 303 K.....122

Figure. V. 4. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de (IMD) à 303 K.....123

Figure. V. 5. Le circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.....125

Figure. V. 6. Efficacité inhibitrice évaluée par la méthode gravimétrique et électrochimique en fonction de la concentration en (IMD) dans HCl 1M sur acier doux.....126

Figure. V. 7. optimisée, distribution électronique HOMO et LUMO de l'imidazole (IMD) obtenu par la méthode B3LYP / 6-31G .....128

## *LISTE DES SCHEMAS*

---

### CHAPITRE II.

Schéma. II. 1. Condensation d'hydrazine avec des dérivés carbonyles.....	33
Schéma. II. 2. Cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonylés avec les dérivés de l'hydrazine .....	33
Schéma. II. 3. Mécanisme d'accès au pyrazole.....	33
Schéma. II. 4. Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonylés.....	35
Schéma. II. 5. Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonylés.....	35
Schéma. II. 6. Synthèse des pyrazoles à partir des acétyléniques.....	36
Schéma. II. 7. Synthèse des pyrazoles à partir des vinyliques.....	37
Schéma. II. 8. Synthèse des pyrazoles à partir des dérivés chalcones.....	38
Schéma. II. 9. Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir des chalcones.....	38
Schéma. II. 10. Synthèse des pyrazoles à partir des époxydes chalcones.....	39
Schéma. II. 11. Synthèse des pyrazoles à partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant.....	39
Schéma. II. 13. Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir énamino-dicétone .....	40
Schéma. II.12. Synthèse des pyrazoles à partir énamino-dicétone.....	40
Schéma. II. 14. Synthèse des pyrazoles à partir des chalcones.....	41
Schéma. II. 15. Synthèse des chalcones .....	42
Schéma. II. 16. Bromation des chalcones.....	42
Schéma. II. 18. Synthèse des pyrazoles à partir de dibromo-chalcone.....	43
Schéma. II. 19. Cycloaddition 1,3-dipolaire entre un oxyde de nitrile avec un alcène.....	48
Schéma. II. 20. Synthèse à partir des oximes.....	49
Schéma. II. 21. Synthèse de l'isoxazole 3,5-disubstitué.....	49
Schéma. II. 22. Synthèse par réarrangement.....	49
Schéma. II. 23. Synthèse à partir des chalcones.....	50
Schéma. II. 24. Synthèse des chalcones (4-DBA) et (4-DMC).....	51
Schéma. II. 25. Synthèse de pyrazole carbothioamide (DDP) et isoxazole (DOD).....	52

# SOMMAIRE

---

	<i>Introduction générale</i>	1
I. 1.	<i>Chapitre I. Etude bibliographique sur la corrosion et les méthodes d'évaluations de la corrosion</i>	3
I. 1. 1.	Définition	3
I. 1. 2.	Différents types de corrosion	3
I. 1. 2. 1.	Corrosion chimique	3
I. 1. 2. 2.	Corrosion électrochimique	3
I. 1. 2. 3.	Corrosion bactérienne (Bio Corrosion)	4
I. 2.	Morphologie de Corrosion	4
I. 2. 1.	Corrosion uniforme	4
I. 2. 2.	Corrosion localisée	4
I. 2. 2. 1.	Corrosion par pique	4
I. 2. 2. 2.	Corrosion intergranulaire	4
I. 2. 3.	Corrosion par crevasse	5
I. 2. 4.	Corrosion galvanique	5
I. 2. 5.	Corrosion et dissolution sélective	5
I. 2. 6.	Corrosion par frottement	5
I. 2. 7.	Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion	5
I. 2. 8.	Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau	5
I. 3.	Lutte contre la corrosion	6
I. 4.	Inhibiteurs de corrosion	6
I. 4. 1.	Définition	6
I. 4. 2.	Propriétés des inhibiteurs	6
I. 4. 2.	Les classes d'inhibiteurs	7
I. 4. 3. 1.	Les inhibiteurs organiques	7
I. 4. 3. 2.	Les inhibiteurs minéraux	7
I. 4. 3. 3.	Mécanismes d'action électrochimique	8
I. 4. 3. 3. 1.	Les inhibiteurs anodiques	8
I. 4. 3. 3. 2.	Les inhibiteurs cathodiques	8
I. 4. 3. 3. 3.	Les inhibiteurs mixtes	9
I. 4. 3. 4.	Mécanisme d'action interfaciale	9
I. 5	Facteurs de corrosion	10

I. 6.	Inhibition de la corrosion en milieu acide	10
I. 6. 1.	Type d'adsorption	11
I. 6. 1. 1.	Adsorption physique	11
I. 6. 1. 2	Adsorption chimique	11
I. 6. 2.	Structure moléculaire des inhibiteurs	12
I. 6. 3.	Influence de la densité électronique	13
I. 6. 4.	Influence de la concentration	13
I. 6. 4. 1.	Isotherme de Langmuir	13
I. 6. 4. 2.	Isotherme de Temkin	14
I. 6. 5.	Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	14
I. 7.	Les méthodes d'évaluation de la corrosion	19
I. 7. 1.	La gravimétrie	19
I. 7. 2.	Méthodes électrochimiques	19
I. 7. 2. 1.	Méthodes stationnaires : courbe de la polarisation	19
I. 7. 2. 2.	Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique	19
I.8.	Mesure par méthode électrochimique	22
I.8.1.	Méthode Potentiocinétique	20
I.8.1.1.	Mesure de potentiel de corrosion (potentiel libre)	20
I.8.1.2.	Tracé des courbes de polarisation	20
I.8.1.3.	Cinétique de corrosion	21
I.8.1.4.	Equation de Butler-Volmer	21
I.8.1.5.	Loi de Tafel	22
I.8.1.6.	Résistance de polarisation	23
I.9.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	23
I.9.1.	Principe du phénomène	24
I.9.2.	Phénomène de l'interface	24
I.9.3.	Application de la SIE	25
I.9.4.	Les avantages et les inconvénients de la SIE	25
I.9.7.	Montage électrochimique	26
I.10.3.	La microscopie électronique à balayage (MEB)	26

	Références bibliographiques	27
	<i>CHAPITRE II. Synthèse bibliographique sur les pyrazoles et les isoxazoles</i>	
II. 1.	Pyrazoles	31
II. 1. 1.	Etude bibliographique portant sur les principales méthodes d'accès au noyau pyrazole	31
II. 1. 2.	Dérivés pyrazolyque	31
II. 1. 3.	Formation et fonctionnalisation du noyau pyrazole	32
II. 1. 3. 1.	Cyclocondensation de l'hydrazine et de ses dérivés sur des systèmes carbonylés	32
II. 1. 3. 2.	A partir de 1,3 dicétone	33
II. 1. 3. 3.	A partir de cétone acétyléniques	35
I. 1. 3. 4.	A partir de cétones vinylique	36
II. 1. 3. 5.	A partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant	39
II.1. 3. 6.	A partir des énamino dicétone.	40
II. 1. 3. 7.	A partir des chalcones	41
II.1. 3. 8.	A partir des $\alpha$ -bromoénonnes	42
II. 1. 4.	Application des pyrazoles comme inhibiteurs de la corrosion	43
II. 2.	Isoxazoles	45
II. 2. 1.	Généralité sur la synthèse des isoxazoles et ses dérivés	45
II. 2.2.	Intérêt biologique dérivés isoxazoles	45
II. 2.3.	Quelques méthodes de synthèse des dérivés isoxazole	47
II. 2. 3.1.	La cycloaddition 1,3-dipolaire	47
II. 2. 3. 2.	Nouvelles méthodes de synthèse des dérivés de l'isoxazole :	48
II. 2. 3. 3.	Synthèse à partir de la condensation des chalcones avec l'hydroxylamine	49
II. 2. 4.	Application des isoxazoles comme inhibiteurs de la corrosion	50
II. 3.	Partie Expérimentale	50
II. 3. 1.	Synthèse et caractérisation des dérivés pyrazoles carbothioamide et isoxazoles	50
II. 3. 2.	Protocoles expérimentales	52
II. 3. 2. 1.	Synthèse des chalcones	52

II. 3. 2. 1. 1.	Synthèse de 1,5-bis (4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one (4-DBA)	52
II. 3. 2. 1. 2.	Synthèse du chalcone 4-(diméthylamino)-1-phénylprop-2-èn-1-one (4-DMC)	52
II. 3. 2. 2.	Synthèse de pyrazoline et isoxazoline	53
II. 3. 2. 2. 1.	Synthèse de pyrazole carbothioamide	53
II. 3. 2. 2. 2.	Synthèse de l'isoxazoline	53
II.4.	Conclusion	53
	Références bibliographiques	54
	<i><u>CHAPITRE III.</u> Etude de l'effet inhibiteur de pyrazole carbothioamide (DDP) sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M</i>	
III.	Etude de l'effet inhibiteur du pyrazole carbothioamide	56
III.1.	Introduction	56
III.2.	Matériels utilisés	57
III.2. 1.	Echantillons en acier doux	57
III.2. 2.	Préparation de la solution inhibiteur	58
III.2. 4.	Mesures de perte de poids et électrochimiques	58
III.2. 5.	Analyse de morphologie de surface MEB	59
III.2. 6.	Calculs quantiques DFT	60
III.3.	Résultats et discussions	60
III.3. 2.	Effet de la concentration en DDP sur la corrosion de l'acier doux dans l'HCl 1 M	60
III. 3.3.	Effet de la température sur l'efficacité d'inhibition de (DDP)	62
III.3. 4.	Effet du temps d'immersion sur l'activité de surface de l'acier (DDP)	65
III.3. 5.	Paramètres thermodynamiques et model d'adsorption de DDP	66
III.3. 6.	Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par DDP	69
III. 4.	Mesures électrochimiques	70
III.3. 6.	Courbes de polarisation potentiodynamiques	70
III.4. 2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	74
III.3.8.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	77
III.4.	Études de chimie quantique	78

III.4. 1.	Calcul DFT	78
III.4. 2.	Analyse de l'indice de Fukui	81
III.5.	Conclusion	83
	Références bibliographiques	84
<i><u>CHAPITRE IV. Etude de l'effet inhibiteur de l'isoxazole (DOD)</u></i>		
<i>sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M</i>		
IV.	Effet de l'isoxazole (DOD) à l'inhibition de la corrosion	91
IV.1.	Introduction	91
IV.2.	Matériels utilisés	91
IV. 2. 1.	Inhibiteur et solution	91
IV.3.	Résultats et discussions	92
IV.3. 1.	Effet de la concentration de DOD	92
IV.3. 2.	Effet de la température sur l'activité de surface du DOD	94
IV.3. 3.	Paramètres d'activation	96
IV.3. 4.	Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques	97
IV.4.	Mesures électrochimiques	100
IV.4.1.	Courbes de polarisation potentiodynamiques	100
IV.4. 2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	102
IV.5.	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	104
IV.6.	Études chimiques quantiques	106
IV. 6.1.	Calculs DFT	106
IV.6.2.	Analyse de l'indice Fukui	108
IV.7.	Conclusion	111
	Références bibliographiques	112
<i><u>CHAPITRE V. Etude de l'effet inhibiteur d'un liquide ionique de la famille d'imidazole (IMD) sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M</u></i>		
V.	Effet inhibiteur d'un liquide ionique de la famille imidazolium	120
V.1.	Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de l'imidazolium	120
V.2.	Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques	121
V.2.1.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	123
V. 4.	Etude théorique de l'inhibition de la corrosion	126



V. 5.	Conclusion	129
	Références bibliographiques	130
	<i>Conclusion générale</i>	131

---

# *INTRODUCTION GENERALE*

---

---

## *Introduction générale*

---

Dans notre vie quotidienne, nous rencontrons des nombreux phénomènes indésirables, parmi eux la corrosion ; qui est résulté d'une action chimique et/ou physique d'un métal ou alliage avec son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions ; sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économique.

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

En matière de protection, il existe de nombreux composés organiques d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. A partir d'une molécule « mère » possèdent une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés ou complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou contrôler la corrosion du matériau dans son environnement. En effet, les inhibiteurs organiques peuvent jouer ce rôle dans le milieu corrosif, ces derniers lorsque ils sont ajoutés en faible quantité au milieu peuvent diminuer la vitesse corrosion ou même arrêter la corrosion des matériaux. Ils peuvent être utilisés soit pour une protection permanent de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit pour une protection temporaire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif. Les composés synthétisés et testés comme inhibiteurs dans ce travail rentrent dans le cadre de cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être la seule méthode d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une moyenne de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à cette méthode d'inhibition de la corrosion, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu bien déterminer. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation et leurs toxicités, afin de pouvoir les employés avec une marge suffisant de sécurité.

Les normes internationaux concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion écologiques, éco-compatibles et

## *Introduction générale*

---

biodégradables devient de nos jours, un enjeu important. Les inhibiteurs inorganiques classiques ont un taux de toxicité très élevées ce qui limite leurs utilisation comme inhibiteurs de la corrosion, sauf dans des cas bien précis ; c'est pourquoi les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de nouvelles molécules organiques stables aux températures élevées (200-300°C) et résistante à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Le processus d'adsorption peut être décrit par deux formes principaux d'interactions, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du de l'inhibiteur et le type d'électrolyte, c'est dans ce sens de la recherche que l'on peut situer notre travail, à savoir la synthèse de nouveaux hétérocycles à cinq chaînons tel que le dérivé pyrazoline (DDP), l'isoxazoline (DOD) et le dérivé imidazolium (IMD) inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M.

D'une manière générale, le présente travail subdivise en cinq chapitres ;

- ✓ **Chapitre I:** Présente un aperçu général sur les phénomènes de corrosion, les moyennes de protections contre la corrosion et les méthodes d'évaluation de la corrosion en milieu acide.
- ✓ **Chapitre II:** Est consacré à une synthèse bibliographique sur la préparation des hétérocycles de pyrazoles et isoxazoles. Le chapitre donne aussi les méthodes permettant la synthèse et l'élaboration des dérivés pyrazoliques et isoxazoliques et leurs utilisations comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique.
- ✓ **Chapitre III:** Présente les résultats de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1M par un composé hétérocyclique pyrazolique en utilisant différentes méthodes tel que les mesures de perte poids, les méthodes électrochimiques (courbes de Tafel, impédances électrochimiques), la microscopie électronique à balayage MEB et calculs théoriques DFT.
- ✓ **Chapitre IV:** Les résultats de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1 M par le dérivé isoxazole synthétisé sont donnés dans le chapitre III.
- ✓ **Chapitre V:** Etude supplémentaire consacrée à l'utilisation d'un liquide ionique de type imadazolium comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M. Cette liquide ionique commercial est un hétérocycle à cinq chaînons de la famille des imidazoles.

# CHAPITRE I

---

*Etude bibliographique sur la corrosion  
et les méthodes d'évaluations de la  
corrosion*

## **I. 1. Corrosion**

### **I. 1. 1. Définition**

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [1,2].

### **I. 1. 2. Différents types de corrosion**

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (bio-corrosion).

#### **I. 1. 2. 1. Corrosion chimique**

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [3].

#### **I. 1. 2. 2. Corrosion électrochimique**

C'est la corrosion où les zones qui constituent les anodes sont attaquées, lorsqu'il existe un courant électrique circule entre anodes et cathodes [3]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique. Les métaux ne sont en générale pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongé dans un réactif, il sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique.

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

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

### **I. 1. 2. 3. Corrosion bactérienne (Bio Corrosion)**

Elle peut être définie comme étant une corrosion provoquée par des micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de biocorrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [4].

## **I. 2. Morphologie de Corrosion**

### **I. 2. 1. Corrosion uniforme**

Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée, appelée aussi corrosion généralisée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou de concentration sont ont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [5].

### **I. 2. 2. Corrosion localisée**

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrode dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que la corrosion généralisée [6].

#### **I. 2. 2. 1. Corrosion par piqure**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqure, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [5].

#### **I. 2. 2. 2. Corrosion inter granulaire**

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de

précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [5].

### **I. 2. 3. Corrosion par crevasse**

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [5]. La corrosion caverneuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passive préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivés (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcaline, etc.), lorsque ces matériaux sont exposés à des espèces agressifs (par exemple chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [7].

### **I. 2. 4. Corrosion galvanique**

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique [7].

### **I. 2. 5. Corrosion et dissolution sélective**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [5].

### **I. 2. 6. Corrosion par frottement**

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

### **I. 2. 7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

### **I. 2. 8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau**

La présence dans l'eau de sels dissous constitués de chlorures comme NaCl, MgCl, CaCl<sub>2</sub> peut conduire pour les métaux aux phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqures, crevasses, fissuration sous contrainte par attaque de leur film passif. Ce phénomène



de corrosion peut également se rencontrer à l'extérieur des équipements et pipelines en aciers inoxydable calorifugés : la pénétration d'eau chargée en chlorure à l'interface acier inoxydable-calorifuge peut conduire à des percements [4].

### **I. 3. Lutte contre la corrosion**

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

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adapté, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

### **I. 4. Inhibiteurs de corrosion**

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

#### **I. 4. 1. Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajouté à un environnement en faible concentration [8].

#### **I. 4. 2. Propriétés**

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.

- Etre stable aux températures d'utilisations.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux [9].

### I. 4. 3. Les classes d'inhibiteurs

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

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

#### I. 4. 3. 1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité, essentiellement les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [10]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, oxygène, phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH<sub>2</sub>, -SH, -OH, -COOH,...).

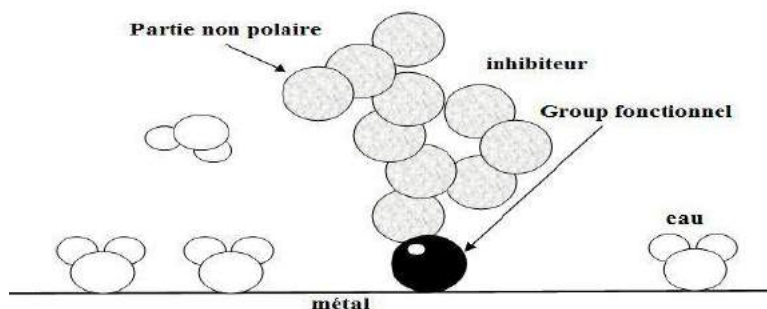


Figure. I.1. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

#### I. 4. 3. 2. Les inhibiteurs minéraux

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

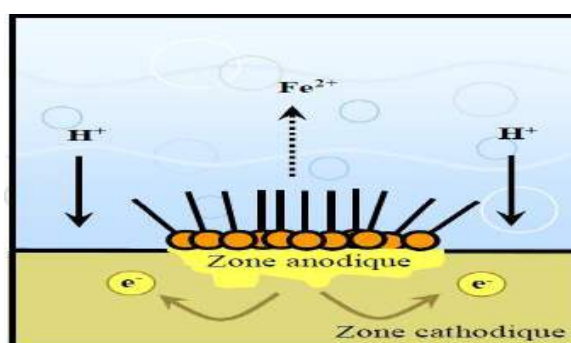
inhibiteurs minéraux reste à ce jour limités, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

### **I. 4. 3. 3. Mécanismes d'action électrochimique**

#### **I. 4. 3. 3. 1. Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphate, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable, si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres.

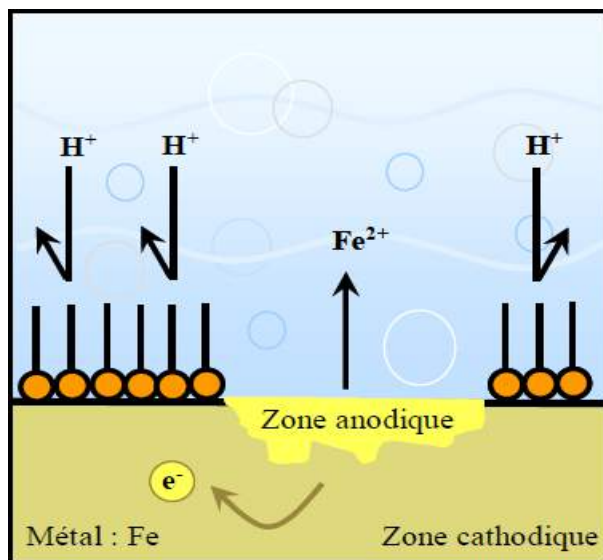
Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [11].



*Figure. I.2. Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide*

#### **I. 4. 3. 3. 2. Les inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins [11].



*Figure. I.3. Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide*

#### **I.4. 3. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes**

Un inhibiteur mixte est un inhibiteur qui agit sur les deux demi réactions électrochimiques, il peut ainsi diminuer la vitesse des réactions partielles anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

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

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

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

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

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

➤ L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. L'adsorption du composé à la surface sera primordiale [12].

- L'ajout des composés qui augmente le pH près de la surface métallique favorise la passivation dans certains cas en diminuant la vitesse de corrosion,
- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles [13-15]. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'électrolyte et ils bloquent partiellement la dissolution anodique [16].

### **I. 5. Facteurs de corrosion**

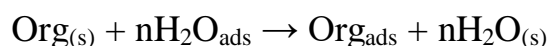
Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants.

- Facteurs du milieu corrosif : concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [17, 18].

### **I. 6. Inhibition de la corrosion en milieu acide**

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

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [19], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$  est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

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

- L'étude des isothermes d'adsorption.

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

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

### **I. 6. 1. Type d'adsorption**

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [20].

#### **I. 6. 1. 1. Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [21].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ . Le phénomène de synergie [22] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de  $E_0$ . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu  $H_2SO_4$ , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent  $E_0$  vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion  $Cl^-$  facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu  $HCl$  comparée à celle obtenue en milieu  $H_2SO_4$  [23].

#### **I. 6. 1. 2. Adsorption chimique**

L'adsorption chimique (chimisorption) est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d"

vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination. Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

### I. 6.2. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [24-43]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $\text{-NH}_2$  (amine),  $\text{-SH}$  (mercapto),  $\text{-OH}$  (hydroxyle),  $\text{PO}_4^{-3}$  (phosphate).

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure I. 4) [44]. Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer : l'aire moléculaire de l'inhibiteur, le poids moléculaire, la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire  $\mu$ ) [45-47].

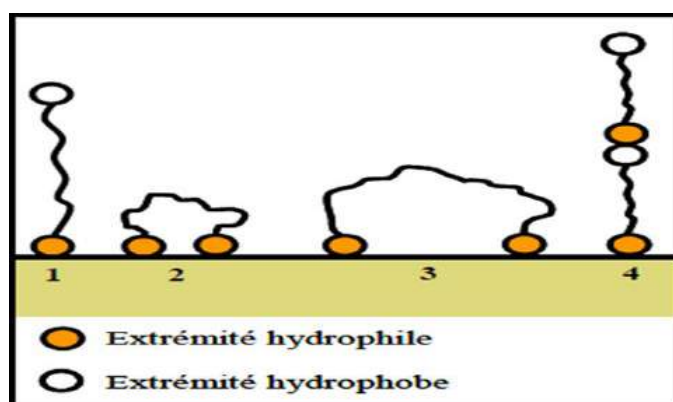


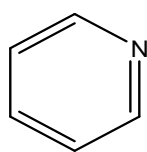
Figure. I.4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.



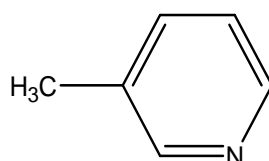
### I. 6. 3. Influence de la densité électronique

L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [48, 49]. Elle augmente dans le sens suivant :  $O < N < S < Se < P$ .

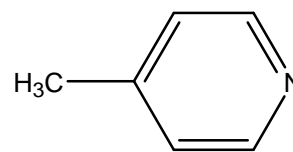
La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles,  $-CH_3$ , on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente Donc dans l'ordre suivant [48] :



Pyridine



3- Méthylpyridine



4- Méthylpyridine

En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituants attracteurs d'électrons, tels que  $-Cl$ , l'inhibition diminue [49]. Par ailleurs, d'autres facteurs, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

### I. 6. 4. Influence de la concentration

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

#### I. 6. 4. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de LANGMUIR suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [50]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ ,



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

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

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = K C_{inh} \quad (4)$$

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

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

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

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

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

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

#### I. 6. 4. 2. Isotherme de Temkin

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

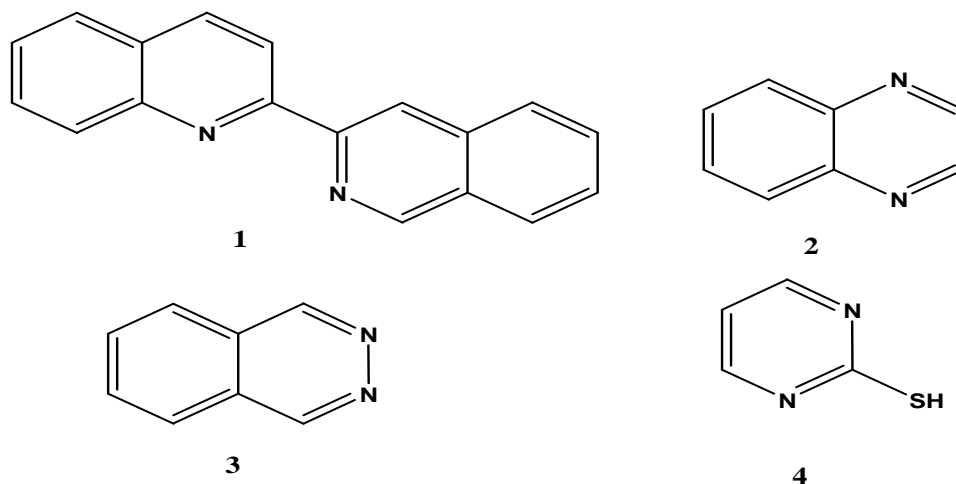
$$k C_{inh} = \exp(a\theta) - 1 / -\exp(-a(1-\theta)) \quad (8)$$

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

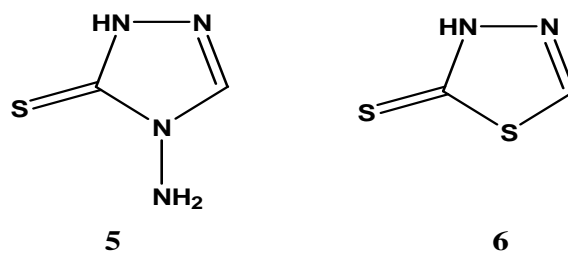
#### I. 6. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Dans un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages, il a été évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide [50-55]. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés hétérocycliques [56-62]. L'influence de quelques composés hétérocycliques ; contenant des hétéroatomes (N, S, O.); sur la corrosion

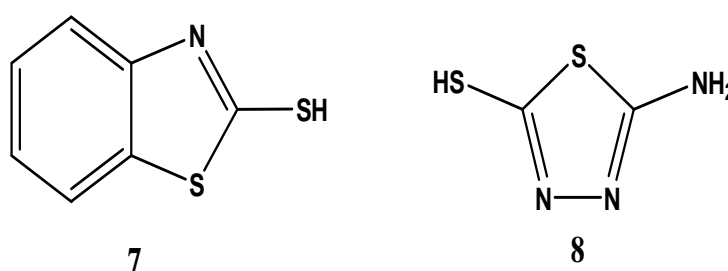
de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudiée par de nombreux auteurs dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline1, la quinoxaline2, la phthalazine3 et la 2- mercapto pyrimidine 4 [64]. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80- 90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



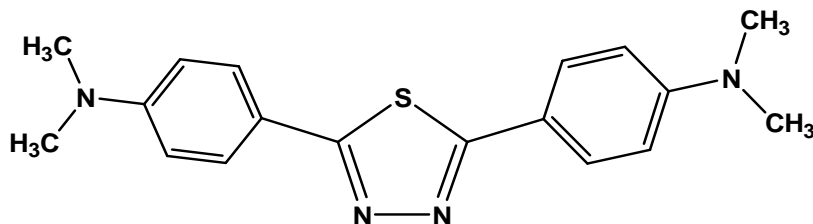
L'effet du 4-amino 3-thio 1,2,4-triazoline 5 et du 2-amino 5-thio 1,3,4-thiadiazole 6 sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M a été étudié par Osman et coll. [65]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé 2 augmente notablement son efficacité inhibitrice.



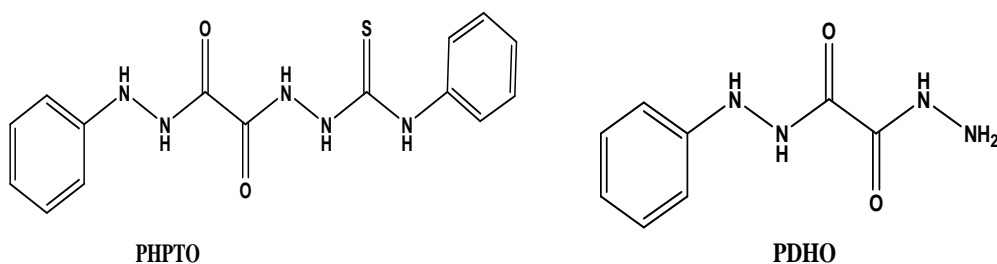
Chaudhary et coll. [66] ont étudié l'effet du 2-mercapto benzothiazole 7 et du 2-amino 5-mercapto 1,3,4-thiadiazole 8 sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.



Bentiss et coll. [67] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis (4-diméthyl amino phényl) 1, 3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis (4-diméthyl amino phényl) 1, 3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.

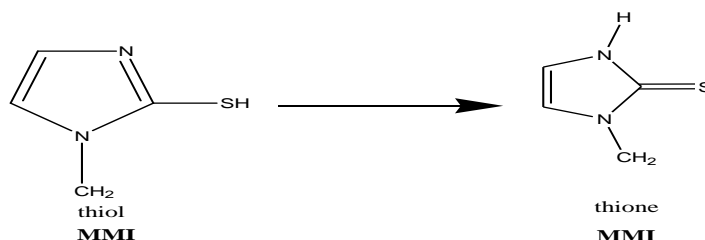


Larabi et coll. ont consacré leur études à la synthèse et l'étude de l'effet d'inhibition du N-phénylhydrazide-N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (PHPTO) et du N-phényl dihydrazide oxalique (PDHO) vis à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 1M [68, 69]. Les même chercheurs ont étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et poly(4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier doux dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M et HCl 1M [70, 71].

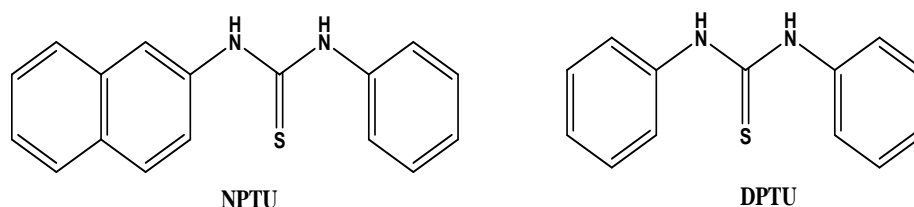


Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HClO<sub>4</sub> 1M [72, 73] et du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et HCl1M [74, 75].

On autre, l'effet du MMI sur la corrosion de l'acier doux a été également étudiier en milieu HCl 5% [76]. En effet Le pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de mesure de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.

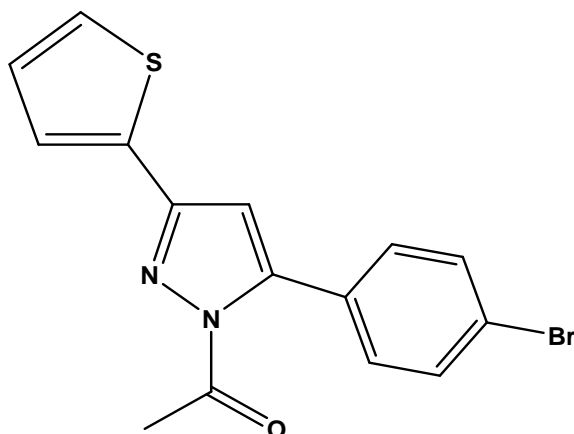


Les même chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [77-79] N- naphtyl N'-phenylthiourée (**NPTU**) et le N,N'-diphenylthiourée (**DPTU**) vis-à-vis la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et le HClO<sub>4</sub> 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

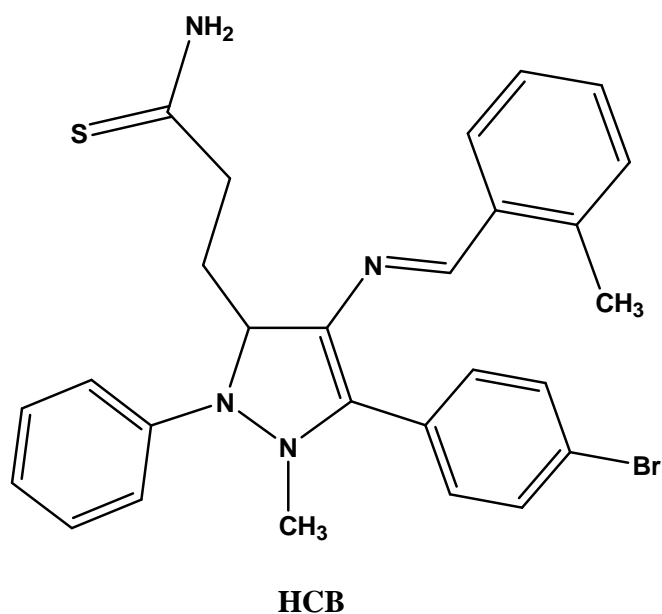


Les résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du **NPTU** et **DPTU** augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Le **NPTU** présente un caractère d'inhibition mixte dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et HClO<sub>4</sub> 1M tandis que le **DPTU** présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative des deux composés montre que le **NPTU** le meilleur inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ou dans HClO<sub>4</sub> 1M. L'efficacité inhibitrice du **NPTU** augmente avec la température et à partir des valeurs des énergies d'activation ils ont montré que le **NPTU** est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type pyrazoliques, à savoir, 1-acetyl-4, 5-dihydro-5-Bromophenyl-3-(thiophen-2yl) pyrazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M et chlorhydrique HCl 1M, a été étudiée. En effet ce composé inhibe la corrosion à faible concentration et le pouvoir inhibiteur obtenu en milieu sulfurique (83%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et plus élevé que celui trouvé en solution chlorhydrique (66%, HCl) pour la même concentration en inhibiteur à T=28°C. Le pyrazole agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode gravimétrique et les courbes de polarisation [80].



Autres chercheurs ont étudié l'effet d'un dérivé pyrazolique contenant l'entité thiol (S- H), à savoir, le 2-(1-méthyl-4-((E)-(2-méthylbenzylidène)amino)-2-phenyl-1Hpyrazol-3(2H)-ylidène)-hydrazine carbothioamide (HCB) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique à 1M en utilisant la méthode électrochimique [81]. L'étude a montré que ce composé est un bon inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le HCl 1M. L'efficacité inhibitrice obtenue est de l'ordre 96% à  $0.5 \times 10^{-3} \text{M}$  pour  $T=30^\circ\text{C}$ . Les mesures électrochimiques révèlent que ce composé agit comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



## I.7.Méthodes d'évaluation de la corrosion

### I.7.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas d'étudier les mécanismes mises en jeu à l'interface électrode/solution. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

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

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

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

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

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

### I. 7. 2. Méthodes électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

#### I. 7. 2. 1. Méthodes stationnaires : courbe de la polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir la vitesse instantanée de corrosion, le potentiel de corrosion, les pentes de Tafel, la résistance de polarisation et les courants limites de diffusion.

#### I. 7. 2. 2. Méthodes transitoires

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps.

## **I.8. Mesure par méthode électrochimique**

Cette méthode est basée sur le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer le courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiocinétique ou par la méthode intensiocinétique. Ces deux méthodes exigent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes :

Une électrode de travail (métallique), une électrode de référence (au calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire (en platine). La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Avec la méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant correspondant [83].

### **I.8.1.Méthode Potentiocinétique**

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation  $E=f(\log(i))$ . Ces courbes traduisent les mécanismes de polarisation qui gouvernent ces réactions [82]. Parmi les méthodes potentiocinétique, on cite :

#### **I.8.1.1.Mesure de potentiel de corrosion (potentiel libre)**

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps par rapport à une électrode de référence dans un électrolyte choisi [83].

#### **I.8.1.2. Tracé des courbes de polarisation**

Des réactions électrochimiques se déroulent à la surface de l'électrode de travail sont gouvernées par une surtension  $\eta$  appliquée. Qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution  $E$  et le potentiel libre de la réaction  $E_{eq}$ . L'intensité du courant à travers ce matériau est en fonction du potentiel  $E$ . représentée par une courbe  $I=f(E)$  sur la figure I.5, cette intensité est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de travail. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre les deux électrodes l'une de travail  $E_T$  et l'autre de référence  $E_R$ . Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire  $E_A$  (ou contre électrode CE) [82]. D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitant :

✓ Le transfert de charges à l'interface métal/électrolyte.

- ✓ Le transport de masse de l'espèce électroactive ou de produit de réaction.

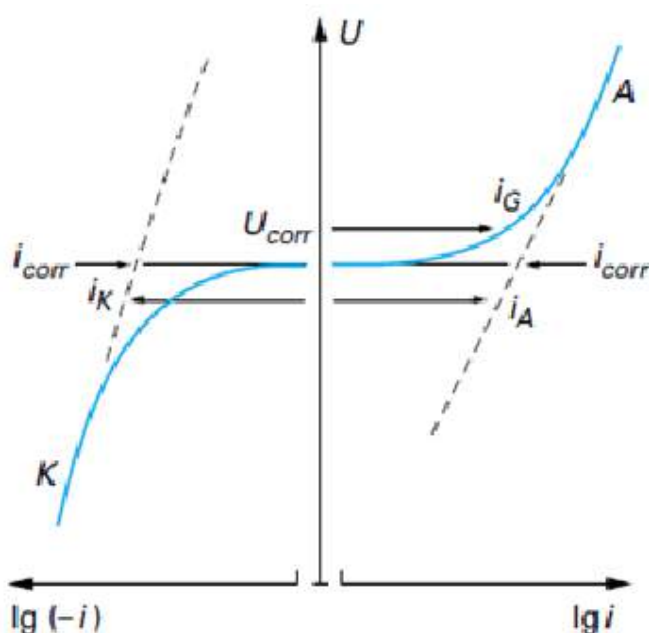


Figure. I.5. Courbe de polarisation intensité / potentiel [82].

### I.8.1.3. Cinétique de corrosion

La cinétique des réactions de corrosion fournit des informations sur la vitesse à laquelle les réactions de corrosion peuvent se produire ainsi que les taux des réactions.

Prenons les réactions suivantes :



✓  $I_a + I_c = 0$  ou  $|I_a| = |I_c|$  (11)

✓  $|I_a| > |I_c|$  il se produit une corrosion du métal.

✓  $|I_a| < |I_c|$  des ions métalliques de la solution vont se déposer sur le métal.

La surtension ( $\eta$ ) correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode [83] :

$$\eta = E - E^0 \quad (12)$$

$$E = E^0 + 2,3RT/nF \log(a_{Ox}/a_{Red}) \quad (13)$$

Ou ( $a_{ox}$ ) est la concentration de l'espèce oxydant, ( $a_{red}$ ) la concentration de l'espèce réducteur, (F) la constante de Faraday, (n) nombre de mole et (R) la constante des gaz parfait.

### I.8.1.4. Equation de Butler-Volmer

La corrosion étant essentiellement un phénomène électrochimique faisant intervenir des transferts de charge, pour mesurer la vitesse d'échange (transfert) de ces électrons on doit



mesurer l'intensité de courant global du couple redox mis en jeu par la relation de Butler Volmer [83] :

$$I = I^{\circ} [\exp(n\alpha\eta F / RT) - \exp((1 - \alpha)n\eta F / RT)] \quad (14)$$

$I^{\circ}$  : Courant d'échange.

$\eta$ : Surtension ( $\eta = E_{imp} - E_{corr}$ )

$E_{imp}$ : Potentiel imposé.

$E_{corr}$ : Potentiel de corrosion.

$\alpha$  et  $\beta$  : coefficients de transfert de charge anodique et cathodique ; respectivement. De même, les courants anodiques et cathodiques sont définis come suit :

$$I = [(n\alpha(E_{imp} - E_{corr})nF / RT) - \exp(-\beta (E_{imp} - E_{corr})F / RT)] \quad (15)$$

$I_{corr}$  : Courant de corrosion.

#### I.8.1.5. Loi de Tafel

Tout comme la relation de **Butler-Volmer** qui donne des informations sur la cinétique de la réaction de corrosion par la mesure des courants d'échanges anodiques et cathodiques. La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension ( $\eta$ ), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution du à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ( $\log I$ ) par la relation suivante : Avec  $\eta \gg 0$  dans le domaine anodique on obtient alors :

$$I = I_{corr} \exp[\alpha nF (E - E_{corr}) / RT] \quad (16)$$

$$\ln I = \ln I_{corr} [\alpha nF (E - E_{corr}) / RT] \quad (17)$$

On remarque une relation linéaire qu'on peut écrire sous la forme :

$$E - E_{corr} = (\ln I - \ln I_{corr}) RT / \alpha nF \quad (18)$$

On remarque une relation linéaire qu'on peut écrire sous la forme :

$$\eta = \alpha + \beta_a \log I \quad (19)$$

$\beta_a$  : coefficient de Tafel anodique : pente anodique

$$\beta_c = RT / (1 - \alpha) nF \quad (20)$$

$\beta_c$  : coefficient de Tafel cathodique : pente cathodique

$$\beta_c = RT / (1 - \alpha) nF = -2,3RT(1 - \alpha) \quad (21)$$

$$i = i_0 \cdot \exp(\eta / \beta_a) - i_0 \cdot \exp(\eta / \beta_c) \quad (22)$$

$i_0$ : Densité de courant d'échange.

C'est la forme la plus courante de l'équation de **Butler-Volmer**, exprimée en fonction des coefficients de Tafel.

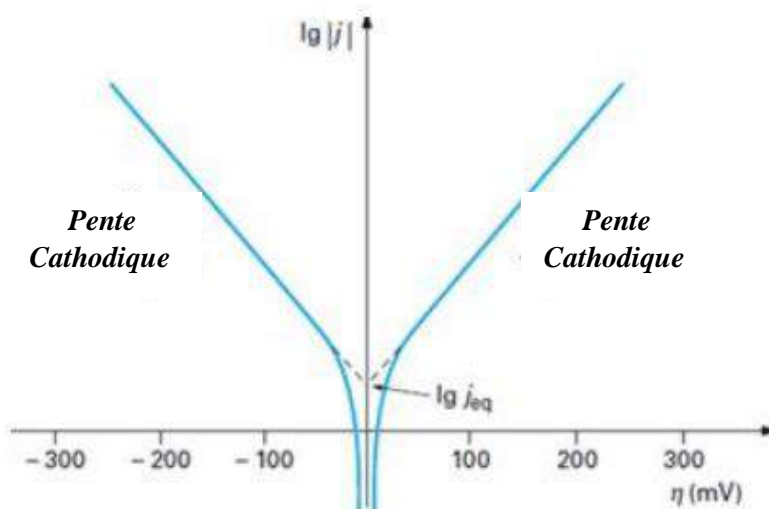


Figure. 1.6. Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques)[84].

La figure 1.6 illustre la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives, non voisines de zéro. En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion [84].

#### I.8.1.6. Résistance de polarisation

Le principe de mesure la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité-potential au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon. La mesure de la pente au voisinage du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation

$$R_p = \Delta E / \Delta I = \beta_a \beta_c / (2.303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}) \quad (\Omega.cm^2) \quad (23)$$

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation ( $R_p$ ) est inversement proportionnelle au courant de corrosion  $i_{corr}$  [85].

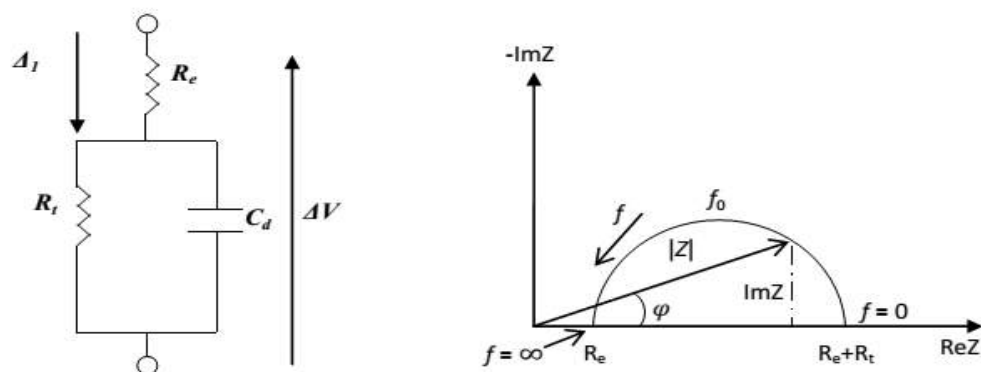
$$R_p = \Delta E / \Delta I = \beta_a \beta_c / (2.303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}) \quad (24)$$

## I.9. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une boîte noire qui réagit en envoyant un signal quand il est soumis à une perturbation [86].

### I.9.1.Principe du phénomène

La Spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Les diagrammes de Nyquist et de Bode sont le résultat de la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique [87].



a)- Circuit équivalent

(b)- Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

**Figure. I.7. Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique**

### I.9.2.Phénomène de l'interface

#### I.9.2.1.Double couche électrochimique aux électrodes

Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électron d'un métal, il existe des forces d'attraction électrique. A l'équilibre on a donc «face à face» un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution. Il se produit à l'interface une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur.

On appelle cette structure d'interface "la double couche électrochimique".L'interface est peut-être le siège d'un champ électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de décharge figure ci-dessous :

$$E = -\frac{\partial V}{\partial r} \quad (25)$$

$\partial r$  : Distance entre deux points entre les quels existe une d.d.p ( $\partial V$ ) [87].

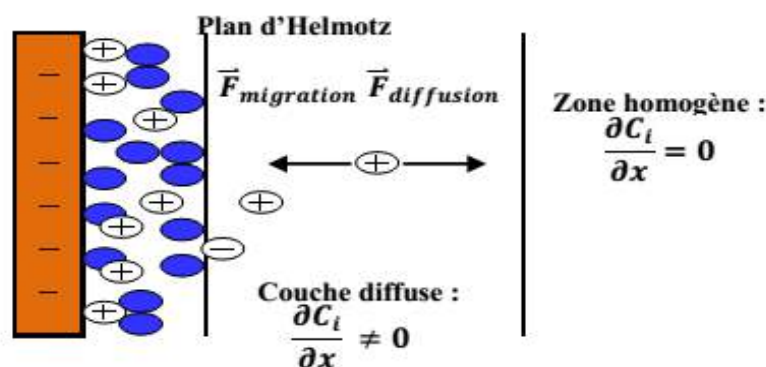


Figure. I. 8. Doubles couches électrochimiques [87].

### I.9.3. Application de la SIE

La modélisation de tout système électrochimique est une tâche compliquée surtout lorsqu'il s'agit de métaux revêtus. La durée de vie d'une couche de revêtement se traduit par l'apparition de plusieurs modèles :

Re : Résistance de l'électrolyte.

Rc et Cc : Résistance et la capacité du revêtement.

Rp : Résistance de polarisation.

Cd : Capacité de la double couche à l'interface électrode/électrolyte.

Zw : L'impédance due à la diffusion de réactifs à la surface de l'électrode.

Le circuit électrique équivalent d'un revêtement change avec le temps, car il y a présence de corrosion, pénétration d'humidité, diffusion d'ions agressifs à travers la couche du revêtement et détérioration de cette dernière.

### I. 9. 4. Les avantages et les inconvénients de la SIE

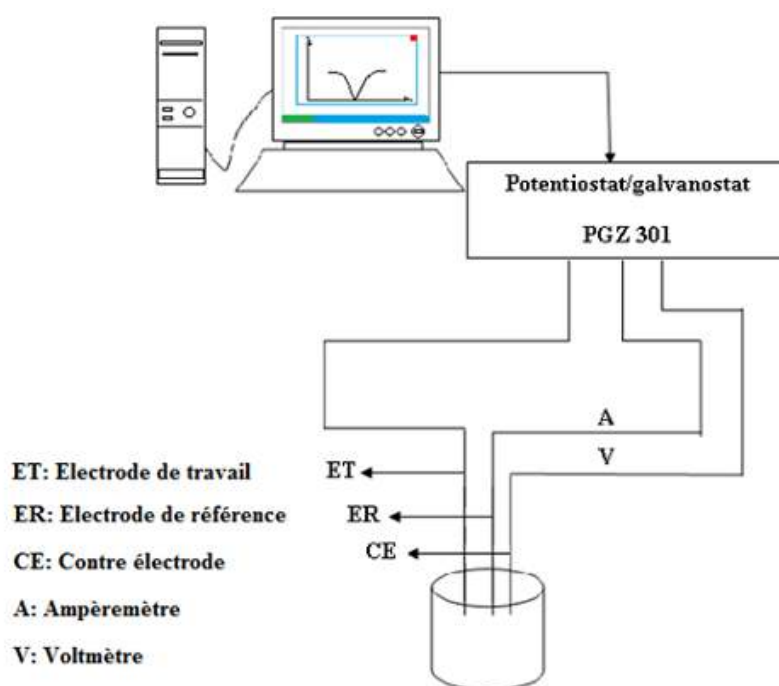
La technique de polarisation linéaire est valide pour les métaux nus dans plusieurs de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes. La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse minutieuse au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes.

Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être différencier du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système. Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur. Mais l'inconvénient principal de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique

équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [88].

### **I. 9. 5. Montage électrochimique**

L'analyse électrochimique a été effectuée par un Potentiostat/galvanostat de (figure. I.11), ce qui permet d'imposer ou varier un potentiel sur l'électrode de travail qui représente l'acier au carbone et donc la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode, associé avec un microordinateur et piloter par le logiciel Voltalab 4.



*Figure. I.9. Montage potentiostatique d'un système électrochimique.*

### **I. 10. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Cette technique est couramment employée pour observer le film organique protecteur formé par l'adsorption des molécules organiques au cours de processus d'inhibition de la corrosion des aciers par des composés organiques.

## **Références bibliographiques**

---

- [1] E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [2] B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique ; presses polytechniques. (2004). 2.
- [3] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie Générale*, 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, 1991.
- [4] R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*, IFP Publications, Editions Technip, 2009.
- [5] B. Grosgeat, P. Colon, *La Corrosion, Support de Cours (Version PDF)*, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [6] S.C. Dexter, *Localized Corrosion*, in *Corrosion*, ASM International, Vol. 13, 1987.
- [7] N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [8] Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79.
- [9] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [10] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, *Inhibiteurs de corrosion*, In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [11] F. Constantin, *Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement*, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, 2011.
- [12] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 12 (1997).
- [13] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, 20 (1978) 88.
- [14] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 58.
- [15] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 7380.
- [16] S. Bradford, *Corrosion and Protection.*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [17] H. Uhlig, « corrosion et protection », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87- 240.

- [18] P. Olav Gartland, « Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines », Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [19] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111 (1965) 736.
- [20] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [21] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, 147 (1962).
- [22] I. L. Rosenfeld, Corrosion Inhibitors., McGrawHill, New York (1981).
- [23] T. Murakawa, N. Hackerman, Corros. Sci., 4 (1964) 387.
- [24] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Corros. J., 5 (1970) 270.
- [25] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, Corros. Sci., 33 (1992) 1135.
- [26] J. Uhrea, K. Aramaki, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3245.
- [27] J. O'M. Bockris, B. Yang, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2237.
- [28] G. Banerjee, S. N. Malhotra, Corrosion., 48 (1992) 10.
- [29] G. Schmitt, Corros. J., 19 (1984) 165.
- [30] G. Lewis, Corros. Sci., 22 (1982) 579.
- [31] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, Ind. J. Technol., 31 (1993) 519.
- [32] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, J. Electroanal. Chem., 246 (1988) 433.
- [33] R. J. Chin, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 545.
- [34] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, J. Appl. Electrochem., 22 (1972) 383.
- [35] N. Elkadar, K. Nobe, Corrosion., 32 (1976) 128.
- [36] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci., 40 (1998) 391.
- [37] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, Corros. Sci., 41 (1999) 789.
- [38] G. Xue, J. Ding, Appl. Surf. Sci., 40 (1990) 327.
- [39] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci., 20 (1978) 88.
- [40] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 58.
- [41] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, J. Phys. Chem., 95 (1991) 7380.
- [42] R. Walker, Corrosion., 31 (1975) 97.
- [43] C. Oneal, R. N. Borger, Mater. Perform., 15 (1976) 9.
- [44] D. C. Zoicher, Mater. Perform., 15 (1976) 33.
- [45] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 138.

- [46] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*, 20 (1968) 407.
- [47] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Elektrochimica Metallorum.*, 3 (1968) 407.
- [48] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [49] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms.*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [50] F. H. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 886.
- [51] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion.*, 29 (1978) 451.
- [52] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.*, 20 (1985) 63.
- [53] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, 14 (1986) 8.
- [54] T. Das, *Metalloberfläche.*, 41 (1987) 465.
- [55] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz.*, 29 (1986) 231.
- [56] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3 (1987) 2733.
- [57] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [58] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [59] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, *Corros. J.*, 5 (1970) 270.
- [60] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, 32 (1983) 47.
- [61] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, 542 (1983) 95.
- [62] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, 34 (1987) 155.
- [63] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, 3 (1964) 46.
- [64] F. Zucchi, G. Trabanelli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [65] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, 41 (1994) 60.
- [66] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, 46 (1997) 119.
- [67] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 41.
- [68] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, 54 (2005) 256.



- [69] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, 53 (2004) 55.
- [70] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, 24 (2006) 337
- [71] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 833.
- [72] L. Larabi, Y. Harek, *PortugaliaeElectrochimicaActa.*, 22 (2004)227.
- [73] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth.Mater.*, 52 (2005) 280.
- [74] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 6130.
- [75] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, 253(2006)1371.
- [76] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2304 – 2319.
- [77] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 7064.
- [78] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3287.
- [79] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) 769.
- [80] X. Qi, J. M. Ready, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 3242.
- [81] M. J. Barnes, R. Conroy; D. J. Miller, J. S. Mills, J. G. Montana, P. K. Pooni, G. A.Showell, L. M. Walsh, J. B. H. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2007, 17, 354.
- [82] J. Leconte, *Tuyauteries : Protection contre la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique, A 830.*
- [83] S. Payan, *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Thèse de doctorat, L'UNIVERSITE BORDEAUX I, 2001.*
- [84] B. Trémillon et Gérard DURAND, *Électrochimie lois régissant les processus, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 1 604.*
- [85] C. Gabrielli et Hisasi TAKENOUTI, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, Techniques stationnaires, COR 810.*
- [86] I. ICHCHOU, *Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Université Abou Bakr Belkaid, page 27.*
- [87] A. Mendibide (2003). *Caractérisation de revêtements PVD nanostructures à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, page 43.*
- [88] A. Philip, A. Schweitzer, *Fundamentals of CORROSION Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010, page 120.*

# CHAPITRE II

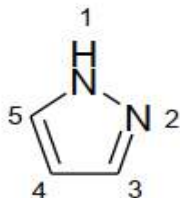
---

*Synthèse bibliographique sur les  
pyrazoles et les isoxazoles*

## II. 1. Pyrazoles

### II. 1. 1. Etude bibliographique portant sur les principales méthodes d'accès au noyau pyrazole

Le noyau pyrazole est un isomère structural de l'imidazole [1]. Le nom pyrazole provient du noyau pyrrole auquel on a ajouté un atome d'azote (azole) (Fig. II. 1). Les deux atomes d'azote possèdent des propriétés différentes ; l'un se comportant comme celui de la pyridine peut subir une protonation en milieu acide ; l'autre possède la propriété de l'azote du pyrrole, le doublet participant à l'aromaticité du cycle. En nomenclature officielle, le motif pyrazole se nomme 1,2-diazole. Le pyrazole est un hétérocycle aromatique plan  $\pi$ -excédentaire. Les réactions de substitutions électrophiles se font préférentiellement en position 4 et les attaques en position 3 et 5.

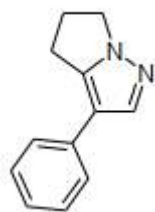


*Figure. II.1. Structure moléculaire du pyrazole*

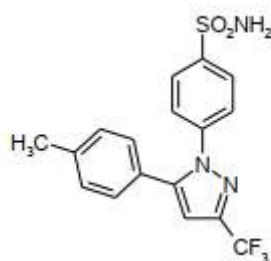
Les pyrazoles diversement substitués par des groupements aromatiques et hétéroaromatiques possèdent de nombreuses activités biologiques, ce qui les rend particulièrement intéressants. Les différentes voies d'accès au noyau pyrazole ont subi de nombreuses modifications depuis les premières synthèses décrites par KNORR [2], PECHMANN [3] ou HUIGEN [4].

### II. 1. 2. Dérivés pyrazoliques

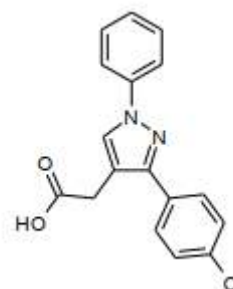
Le motif pyrazole est une structure hétérocyclique très importante et centrale dans de nombreux composés biologiquement actifs (Fig. II. 2) [5], cet hétérocycle est également très présent dans l'agrochimie, on le trouve dans de nombreux composés herbicides, fongicides et insecticides [6]. Par ailleurs, cette structure est particulièrement rare dans la nature. En effet, la withasomnine a été isolée à partir d'une plante (*withaniasomnifera* Dum) utilisée dans la médecine traditionnelle indienne pour le traitement de troubles légers (effets analgésiques antidépresseurs) [7].



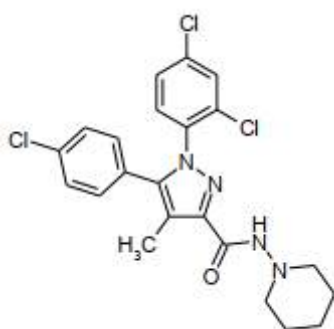
Withasomnine



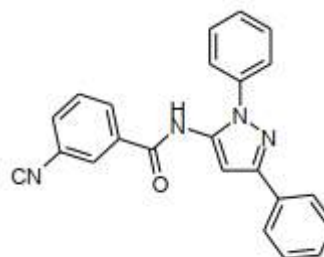
Celecoxibeanti-inflammatoire



Lonazolacanti-inflammatoire



Rimonabantanti-obésité



CDPPB

Figure. II.2. Dérivés pyrazoliques biologiquement actifs

### II. 1.3. Formation et fonctionnalisation du noyau pyrazole

#### II. 1. 3. 1. Cyclocondensation de l'hydrazine et de ses dérivés sur des systèmes carbonylés

La méthode la plus utilisée pour obtenir les pyrazoles substitués consiste en une réaction de cyclocondensation entre une hydrazine ou thiosemicarbazide appropriés jouant le rôle du nucléophile bidenté et une unité carbonée présentant deux carbones électrophiles en position 1 et 3 comme un dérivé 1,3-dicarbonylé **A** ou une cétone  $\alpha$ - $\beta$ -insaturée **B**, **C** et **D** (Sch. II. 1). Lors de l'utilisation de substrats électrophiles non symétrique  $R1 \neq R2$ , un mélange de deux régioisomères **E** et **F** est souvent obtenu si  $R3 \neq H$ , lorsque  $R3 = H$  un réarrangement prototropique rend le pyrazole **E** équivalent à **F**.

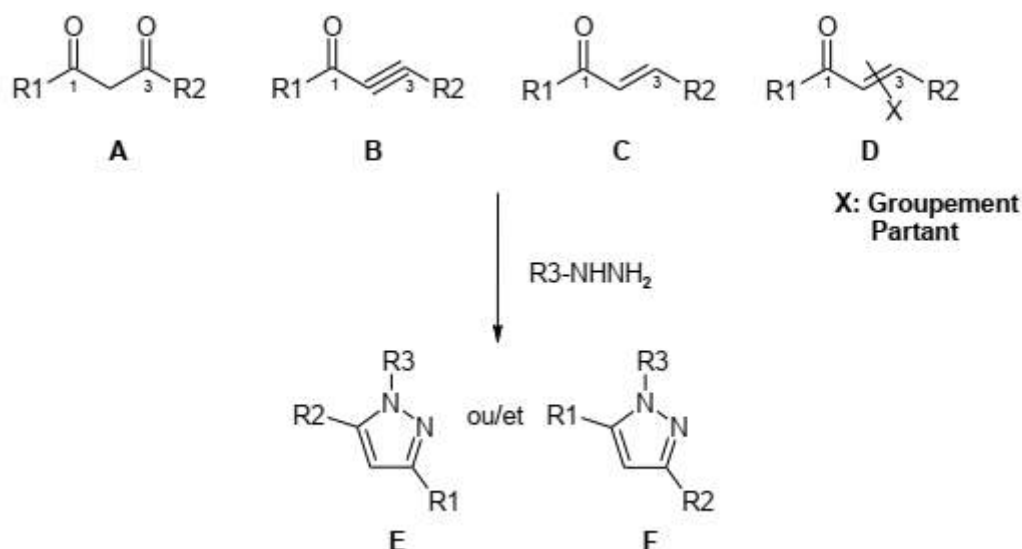


Schéma. II.1. Condensation d'hydrazine avec des dérivés carbonyles

### II. 1. 3. 2. A partir de 1,3 dicétone

La cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonylés avec les dérivés de l'hydrazine est une approche simple et rapide pour obtenir des pyrazoline poly substitués. Cette méthode développée par KNORR [8] à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle aboutit généralement en présence des substrats 1,3-dicarbonylés non symétriques à la formation de deux régioisomères s'avérer difficilement séparable (Sch. II. 2).

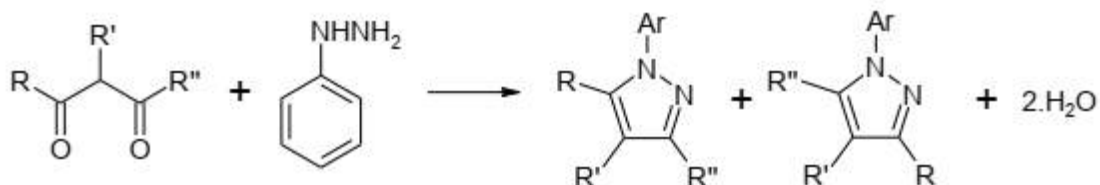


Schéma. II.2. Cyclocondensation des composés 1,3-dicarbonylés avec les dérivés de l'hydrazine

Le mécanisme de la réaction passe d'abord par la formation d'une imine suivie d'une cyclisation déshydratante pour former le pyrazole (Sch. II. 3).

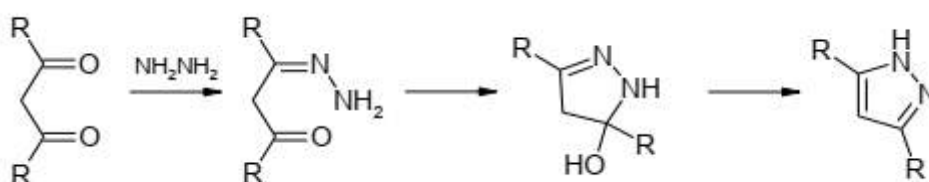


Schéma. II.3. Mécanisme d'accès au pyrazole

En 2006, Gosselin et collaborateurs [9] ont proposé de nouvelles conditions réactionnelles permettant la synthèse régiosélective de 1-arylpzazoles substitués en position 3, 4 et 5 à partir de composés 1,3-dicarbonylés. En effet, les auteurs ont découvert que la cyclocondensation d'un chlorhydrate d'aryl hydrazine avec des 1,3-dicétones dans les solvants dipolaires aprotiques donne de meilleurs résultats que dans le solvant polaire protiques (éthanol) généralement utilisés pour ce type de réaction. Après optimisation des conditions, il ressort que l'ajout d'une solution de HCl 10N au solvant de type amide (DMF, NMF, DMAc) ou urée (DMPU, TMU) permet d'augmenter les rendements en accélérant l'étape de déshydratation. La cyclocondensation des dicétones avec l'hydrazine a lieu à température ambiante dans le N,N-diméthylacétamide, en milieu acide, pour donner les pyrazoles correspondants avec de bons rendements et une bonne régiosélectivité.

La condensation de diverses hydrazines aryliques avec des 4,4,4-trifluoro-1-arylbutane- 1,3-diones 1a-b fournit les pyrazoles 3a-b, 4a-b avec 74-77% de rendements. La sélectivité obtenue et de l'ordre de 98 en faveur de l'isomère 3. Par comparaison, les réactions effectuées dans les conditions classiques dans l'éthanol à température ambiante, donnent des mélanges équimolaires de régioisomères. Néanmoins, une perte du contrôle de la régiosélectivité est observée lorsque le groupement -CF<sub>3</sub> est remplacé par un CH<sub>3</sub> ou CHF<sub>2</sub>. Finalement, les condensations d'hydrazines arylique 2 avec les 1,3-dicétones 5a-c substituées en position 2 par les 1,3-dicétones 5a-c substituées en position 2 par un groupement alkyle donnent les pyrazoles trisubstitués 6a-c,7a-c avec des rendements de 79 à 89% et une régiosélectivité supérieure à 99,8 :0,2 en faveur de l'isomère 6 dans tous les cas (Sch. II.4).

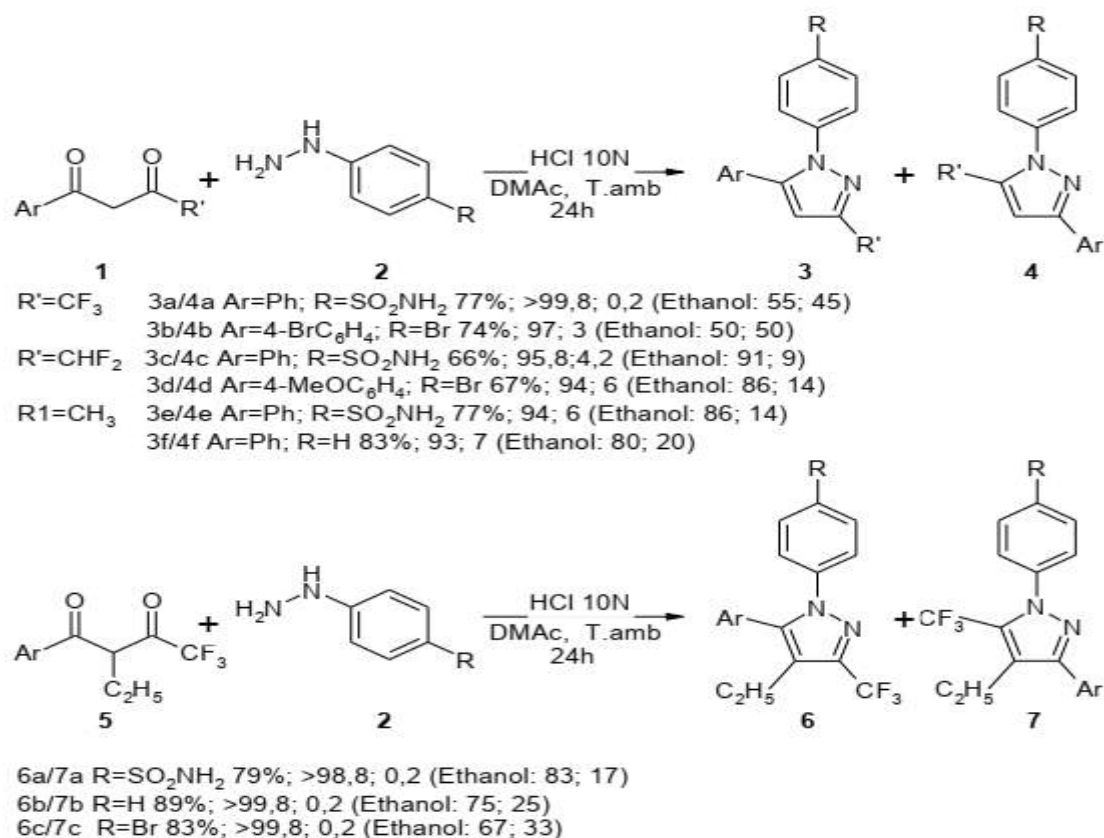


Schéma. II.4. Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonylés

II. 1. 3. 3. A partir de cétone acétyléniques

La réaction de cyclocondensation de l'hydrazine sur les cétones acétyléniques pour former des pyrazoles est connue depuis plus de 100 ans [10] toutefois, la réaction aboutit, là encore à un mélange de régioisomères (Sch. II. 5).

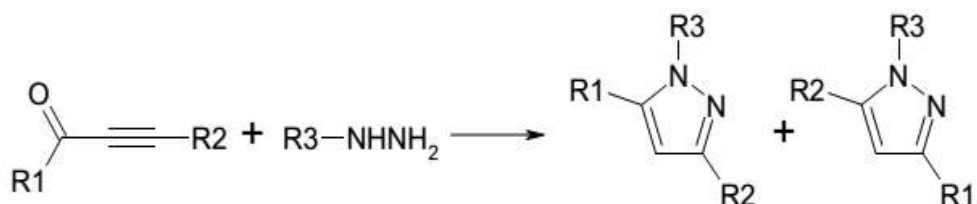
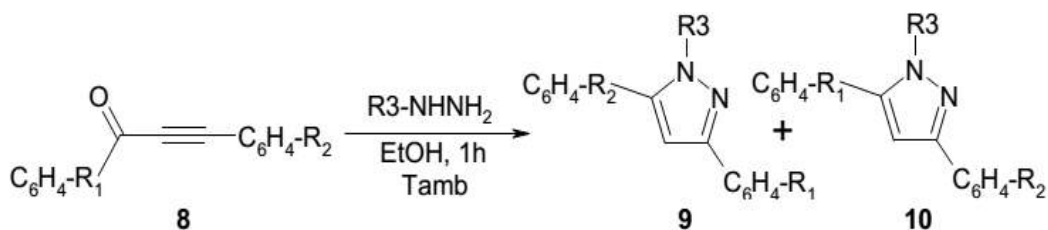


Schéma. II.5. Condensation avec dérivés 1,3-dicarbonylés

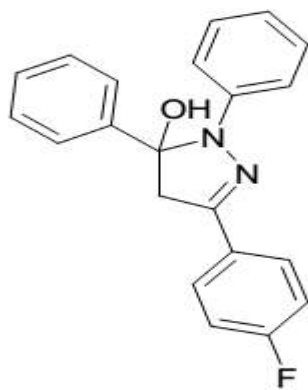
En 2004 BICHONDENOP et collaborateurs [11] sont intéressés aux facteurs déterminant la régiosélectivité de ce type de réaction dans le cadre de la synthèse de 3,5-diarylpyrazoles. Ils ont étudié la cyclocondensation des cétones acétyléniques **8** sur la méthylhydrazine ou des hydrazines aryliques dans l'éthanol, laquelle fournit deux pyrazoles régioisomères **9** et **10** difficilement séparables (Sch. II.6).



R1 ou R2=H, Me, NO<sub>2</sub>, Cl, OMe, Majoritaire pour R3=Me Majoritaire pour R3=Ar , R3=Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Ratio 9/10=93 ;7 à 97 ;3) (Ratio 10/9=87 ;13 à 99 ;1)

**Schéma. II.6. Synthèse des pyrazoles a partir des acétyléniques**

La différence de régiosélectivité observée lors de l'utilisation de méthylhydrazine ou d'une hydrazine arylique est expliquée par le fait que l'azote porteur d'un groupement méthyle est beaucoup plus nucléophile et réagira par une addition de type MICHAEL sur la triple liaison de la cétone acétylénique suivie de la formation intramoléculaire d'une imine. Dans le cas d'une hydrazine substituée par un groupement arylique, l'amine primaire et la plus nucléophile et réagira sur la triple liaison suivie de l'attaque de l'amine secondaire sur le carbonyle. Pour appuyer ce mécanisme, les auteurs ont isolé le 5-hydroxy-dihydropyrazole **11** (Fig. II.3).



**11**

**Figure. II.3. Pyrazole intermédiaire isolé**

**I. 1. 3. 4. A partir de cétones vinylique**

La réaction de cyclocondensation entre une cétone α,β-éthylénique et un dérivé de l'hydrazine aboutit à la synthèse de pyrazolines qui après oxydation, fournissent le noyau pyrazole (Sch. II.7).



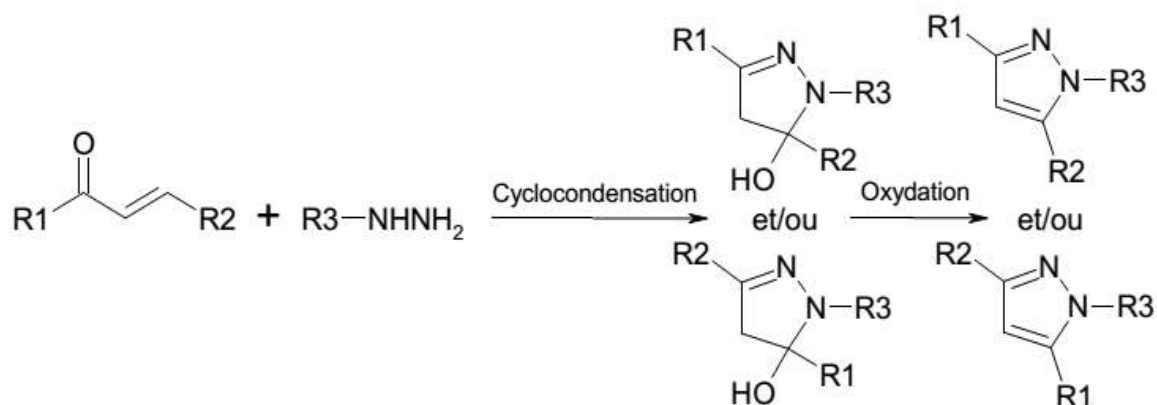
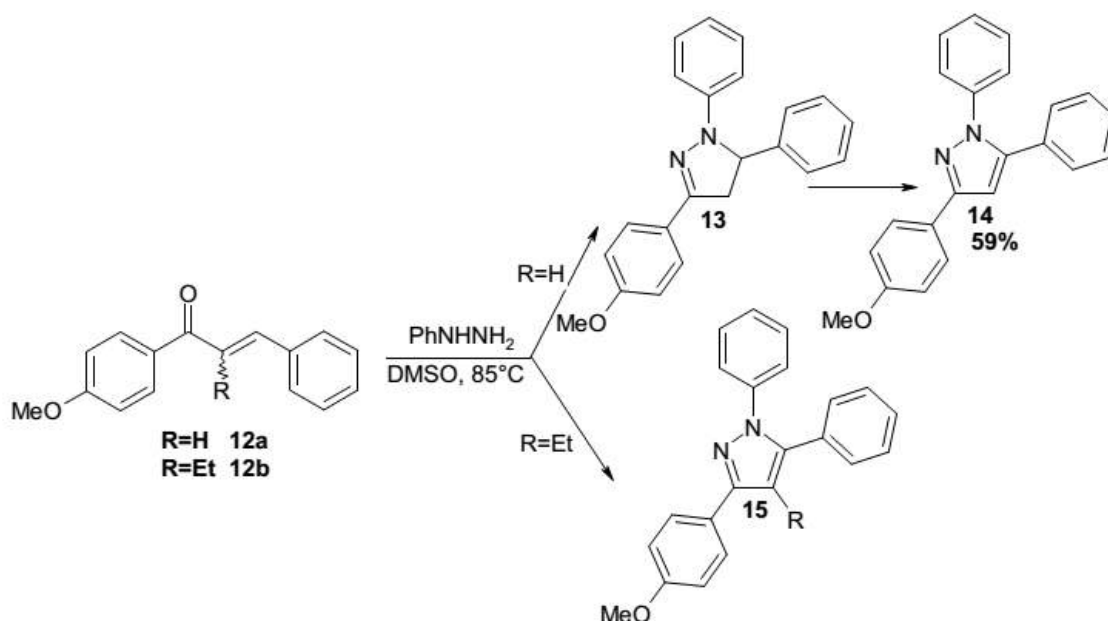


Schéma. II. 7. Synthèse des pyrazoles à partir des vinyliques

En 2000 HUANG et KATZENELLENBOGEN ont tenté sans succès d'effectuer la condensation d'hydrazines sur des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques **12** substitués en  $\alpha$  par des groupements alkyles afin d'accéder à des nouveaux ligands du récepteur d'estrogène de type 4-alkylpyrazoles, toutefois les produits ciblés ont pu être obtenus par alkylation des pyrazolines **17** en présence de LDA, avant de subir la réaction d'oxydation (Sch. II.8) [12].

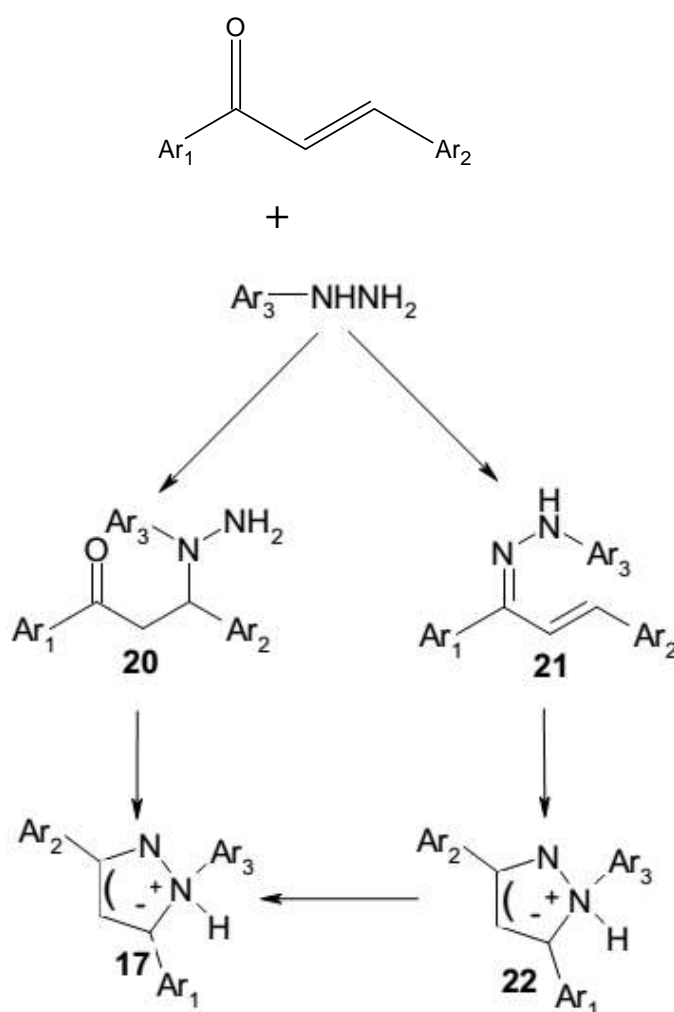


Ar1=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar2=Ph, 4-OTBDPSPH Ar1=Ph ; Ar2=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Ar3=Ph ; 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R=Me, Et, n-Pr

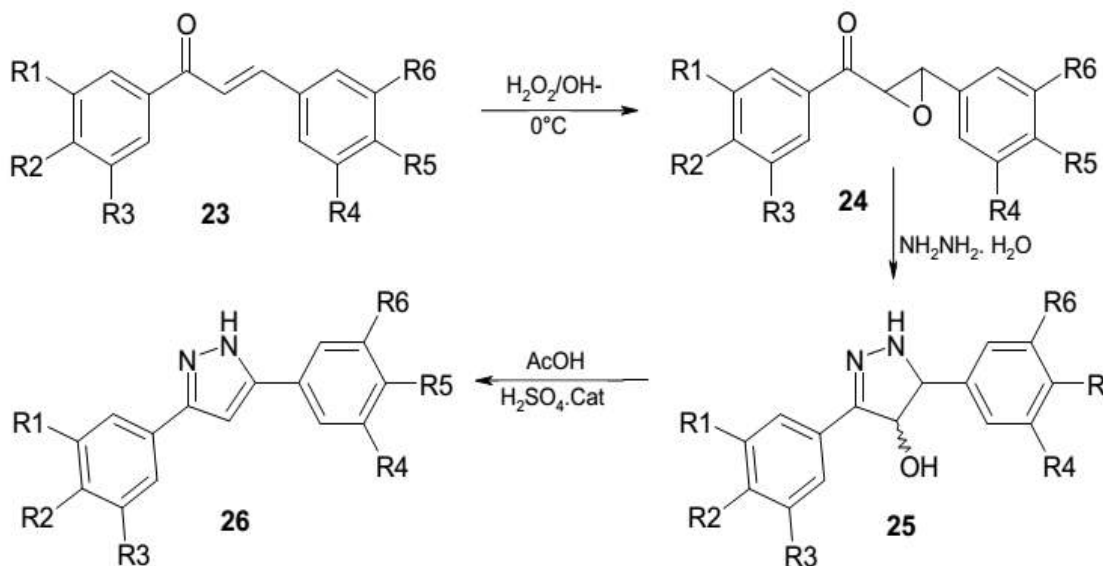
**Schéma. II.8. Synthèse des pyrazoles à partir des dérivés chalcones**

Les auteurs proposent deux mécanismes pour expliquer la régiosélectivité obtenue. La première voie passerait par l'addition de l'amine secondaire de l'hydrazine sur le carbone en position  $\beta$  de la cétone vinylique suivie de la formation intramoléculaire de l'amine **20** pour donner la pyrazoline **17**. La deuxième voie proposée passe d'abord par la formation de l'imine **21** suivie de l'addition de type MICHAEL de l'amine secondaire, un réarrangement prototropique fournirait ensuite la pyrazoline **17** désirée (Sch. II. 9).



**Schéma. II.9. Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir des chalcones**

BHAT et collaborateurs [13] ont décrit une méthode de synthèse de 3,5-diaryll-1H-pyrazoles **26** à partir de  $\beta$ -arylchalcone **23** ne nécessitant pas d'étape d'oxydation de l'intermédiaire pyrazoline **25** sont préalablement époxydes puis les époxycétones **24** ainsi obtenues sont mises en réaction avec l'hydrazine pour conduire, après déshydratation, à la formation des pyrazoles **26** souhaités (Sch. II.10).



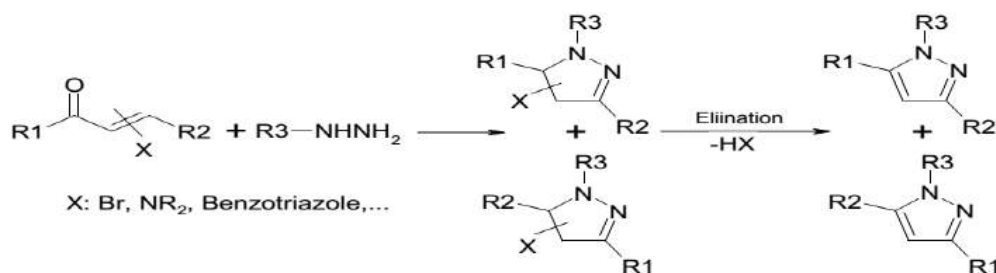
71-83% à partir de l'époxyde

R<sub>1</sub> = H, OCH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H, OCH<sub>3</sub>. R<sub>3</sub> = H, OCH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = H, OCH<sub>3</sub>. R<sub>5</sub> = H, OCH<sub>3</sub>, F

*Schéma. II.10. Synthèse des pyrazoles à partir des époxydes chalcones*

### II. 1. 3. 5. A partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant

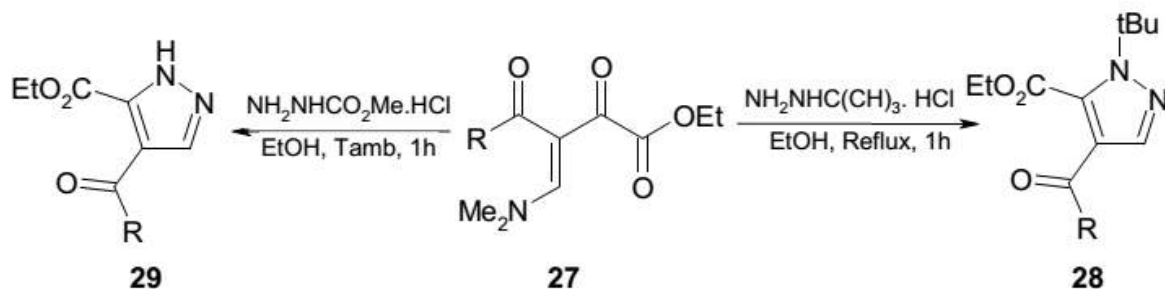
Les cétones  $\alpha,\beta$ -éthylénique possédant un groupement partant peuvent réagir avec les dérivés d'hydrazines pour former les pyrazolines qui, après l'élimination du groupement partant, fournissent les pyrazoles désirés (Sch. II.11).



*Schéma. II.11. Synthèse des pyrazoles à partir de cétones vinyliques possédant un groupement partant*

### II. 1. 3. 6. A partir des énamino-dicétones.

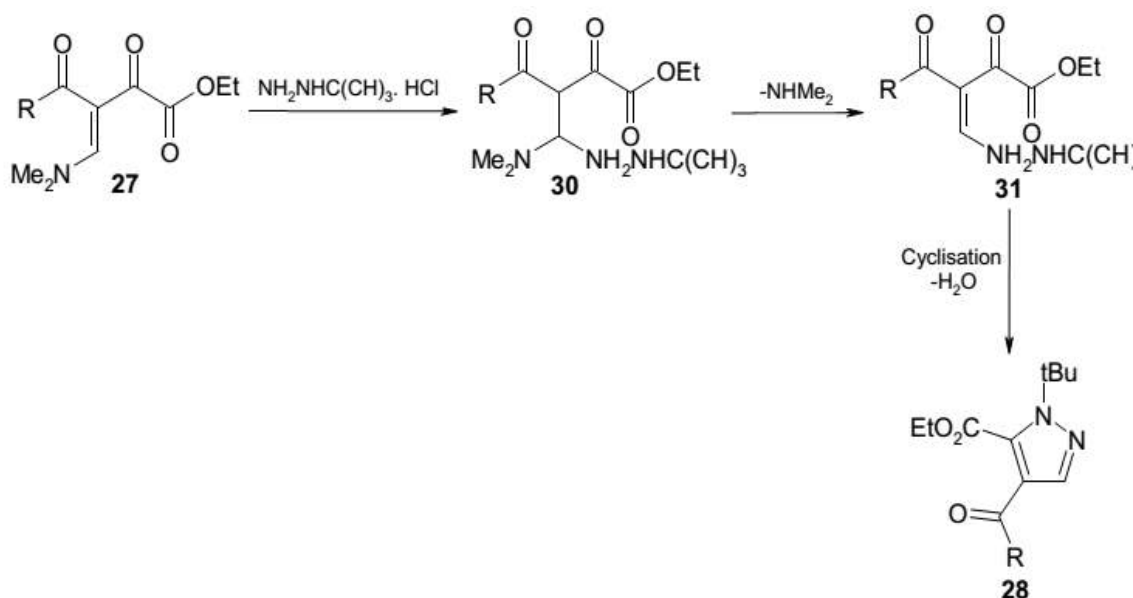
La cyclocondensation d'énamino-dicétones **27** non symétriques sur divers dérivés de l'hydrazine a été étudiée dans le cas de la tert-butylhydrazine et de la carboxy méthyl hydrazine. Les divers pyrazoles **28** et **29** sont obtenus régio spécifiquement et avec de bon rendement. Il est à noter que, dans le cas de la carboxy méthyl hydrazine, la réaction conduit directement aux NH-pyrazoles **29** correspondants (Sch. II.12) [14].



74-94% R = CF<sub>3</sub>, Aryle, Hétéro Aryle 73-91%

#### Schéma. II.12. Synthèse des pyrazoles à partir énamino-dicéteone

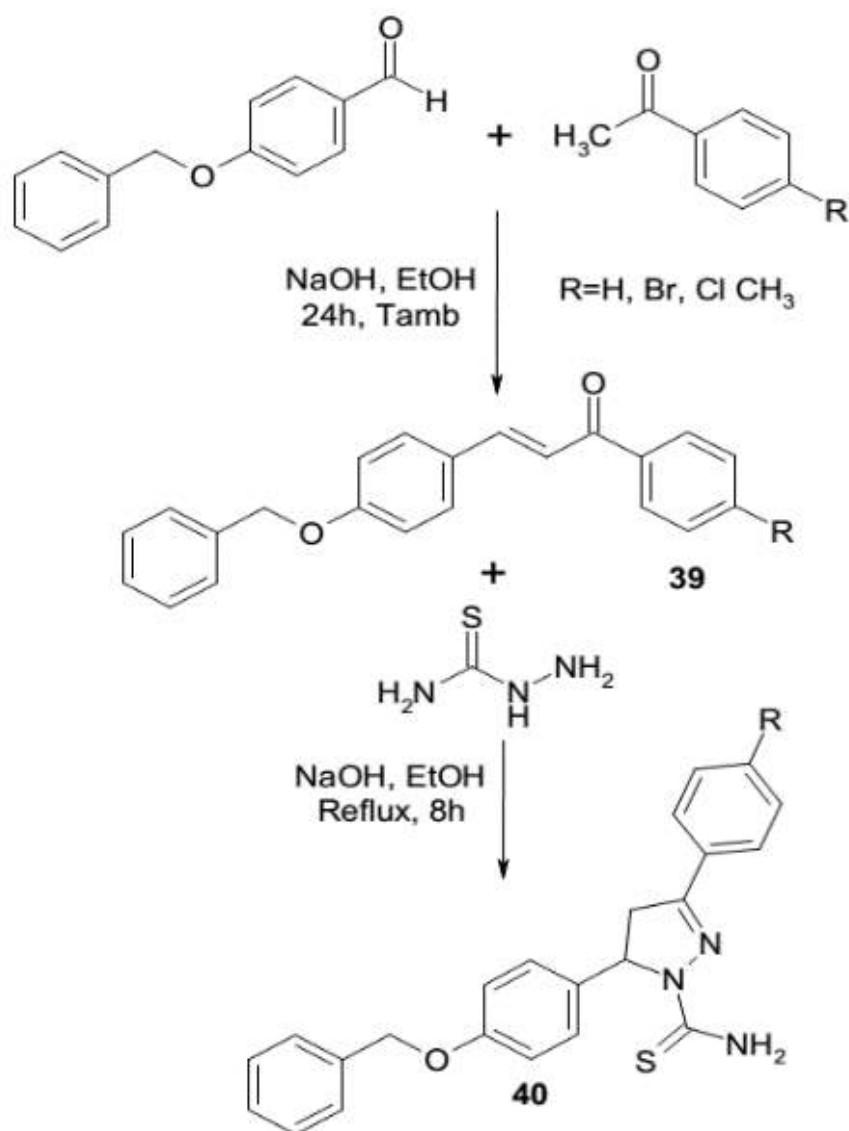
Sur le plan mécanistique, il a été proposé que, dans un premier temps, le dicéteone **27** réagisse avec l'hydrazine pour former l'adduit **30**. L'élimination de diméthylamine forme ensuite le composé insaturé **31**, lequel subit une réaction de cyclisation intramoléculaire déshydratante pour conduire au pyrazole **28** correspondants (Sch. II.13).



#### Schéma. II. 13. Mécanisme d'obtention des pyrazoles à partir énamino-dicéteone

### II. 1. 3. 6. A partir des chalcones

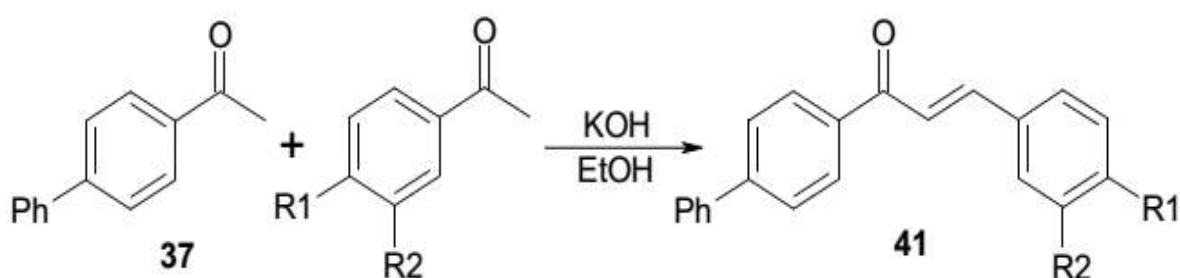
Les dérivés de chalcones **39** préparés par condensation de diverses acétophénone avec des dérivés de benzaldéhyde, peuvent être de bons précurseurs pour accéder aux pyrazoles (pyrazolines) **40**, lorsqu'ils réagissent avec l'hydrazine ou ces dérivés (thiosemicarbazide). Cette réaction s'effectue dans solvant polaire, généralement l'éthanol ou méthanol et nécessite un chauffage à reflux pendant une durée de 8h au plus (Sch. II.14) [15].



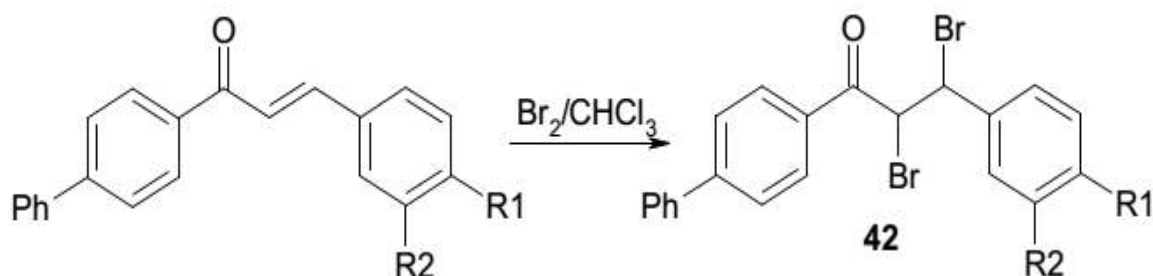
*Schéma. II. 14. Synthèse des pyrazoles à partir des chalcones*

### II.1. 3. 7. A partir des $\alpha$ -bromoétones

Les  $\alpha$ -bromoétones **43** dérivées de chalcones **41** sont également d'excellents substrats pour la formation de pyrazoles **44** par des réactions de cyclocondensation avec des dérivés de l'hydrazine [16]. Celles-ci sont générées in situ à partir de dibromochalcones **42**, ces dernières étant préparées en deux étapes par condensation de CLAISEN-SCHIMIDT d'une méthyl arylcétone **39** sur divers aldéhydes **40** en milieu basique, suivie d'une dibromation des chalcones ainsi obtenues (Sch. II. 15, 16, 17).



*Schéma. II. 15. Synthèse des chalcones*



*Schéma. II. 16. Bromation des chalcones*

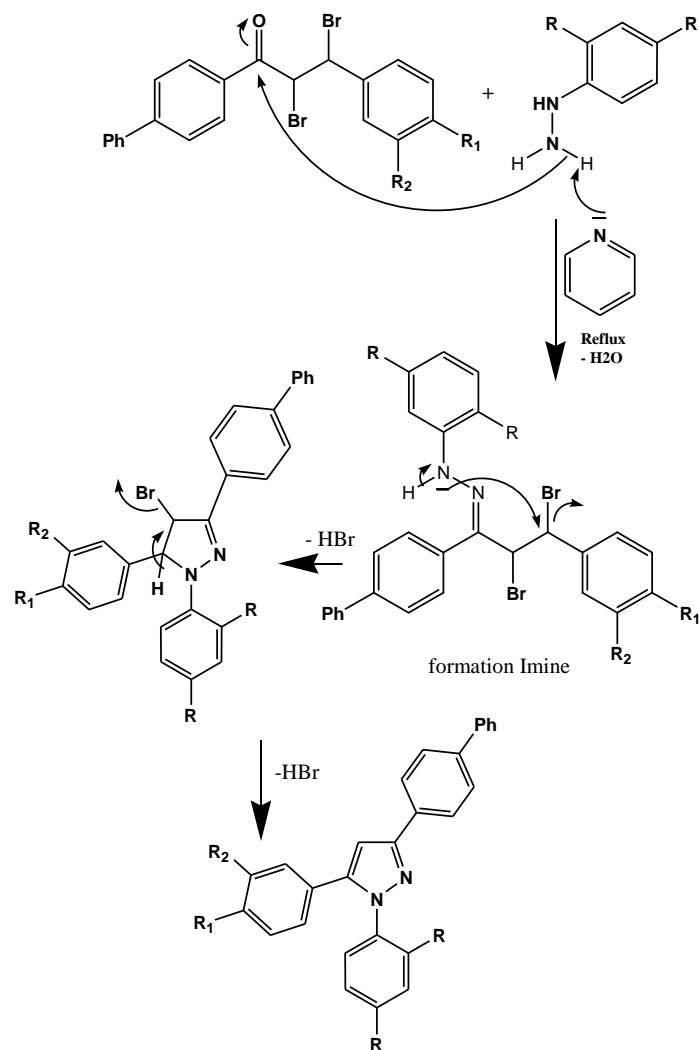


Schéma. II. 18. Synthèse des pyrazoles à partir de dibromo-chalcone

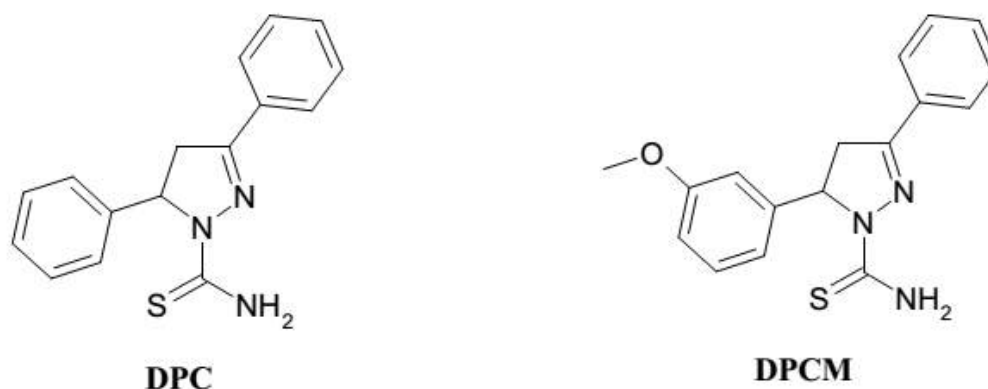
#### II. 1. 4. Application des pyrazoles comme inhibiteurs de la corrosion

Au cours d'années, la chimie des composés diazotiques a évolué de façon intensive. Cet intérêt pour les pyrazoles et en particulier les molécules 3,5- disubstitués provient de leurs propriétés particulières, notamment, leurs propriétés biologiques et pharmaceutiques en tant que analgésique, anti-inflammatoire, antipyrétique, anti-arythmique, calmant, de relaxant musculaire, psychoanaleptique, anticonvulsivant, et pour leurs activités antidiabétiques et antibactérien. [17, 18]. Les hétérocycles pyrazoles et pyrolidines ont émergé en tant que nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Ces inhibiteurs sont très efficaces même à très faible concentration, ce qui permet de limiter leur impact sur l'environnement [19].

Depuis longtemps de nombreuses revues et publications qui ont décrit la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrices des diazoles vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu

acide. Nous décrivons, dans la suite, quelques travaux récemment publiés concernant l'inhibition de la corrosion au moyen des dérivés diazoliques, et en particulier les composés organiques contenant l'entité pyrazole. Généralement ces molécules sont fortement adsorbées à la surface du métal pour que en diminuant la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type pyrazoliques N-carbothioamide a été récemment signalé dans la littérature.

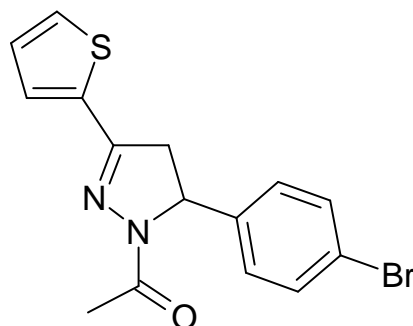
Ces composés, à savoir, 3,5-diphényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide **DPC** et 5-(3-méthoxyphényl)-3-phényl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide **DPCM** ont été utilisés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique HCl 1M. Les résultats montrent que le pouvoir inhibiteur des pyrazoles augmente avec la concentration et atteint 73.09 et 97.14%, pour **DPC** et **DPCM** respectivement. Le **DPCM** est avéré le plus efficace dans le HCl 1M. En outre, l'étude montre que les pyrazoles agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir [20].



**Figure. II.4. Structure moléculaire de l'inhibiteur DPC et DPCM**

Autres composés organiques hétérocycliques de type pyrazoliques, à savoir, 1-acétyl-4,5-dihydro-5-Bromophényl-3-(thiophen-2yl) pyrazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M et chlorhydrique HCl 1M, a été étudiée [21]. En effet ce composé inhibe la corrosion à faible concentration et le pouvoir inhibiteur obtenu en milieu sulfurique (83%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est plus élevé que celui trouvé en solution chlorhydrique (66%, HCl) pour la même concentration en inhibiteur à T=28°C. Le pyrazole agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode gravimétrique et les courbes de polarisation.





*Figure. II. 5. Structure moléculaire de l'inhibiteurs pyrazolique*

## **II. 2. Isoxazoles**

### **II. 2. 1. Généralité sur la synthèse des isoxazoline et ses dérivés**

L'isoxazoline est un hétérocycle insaturé à cinq chaînons dont l'atome d'azote et l'atome d'oxygène sont adjacents. A partir de cette se structure, les dérivés isoxazolines et l'isoxazolidines peuvent être totalement saturés ou partiellement, respectivement [22-25]. L'isoxazoline a été découvert depuis longtemps mais n'a été identifié qu'en 1888 par *Claisen*. L'isoxazoline est le dérivé partiellement saturé de l'isoxazole, connu en 1898 et qui été synthétisé après 1960, tandis que l'isoxazolidine (totalement saturé) a été découvert en 1918, et préparé pour la première fois en 1942. Depuis quelques années, l'intérêt de préparer des dérivés nouveaux de l'isoxazoline n'a pas cessé de croître, cela étant lié à leurs diverses utilisations en synthèse organique, ainsi qu'à leurs vertus avérée dans plusieurs domaines notamment en pharmacie, biologie, agriculture, médecine et aussi dans l'industrie [26].

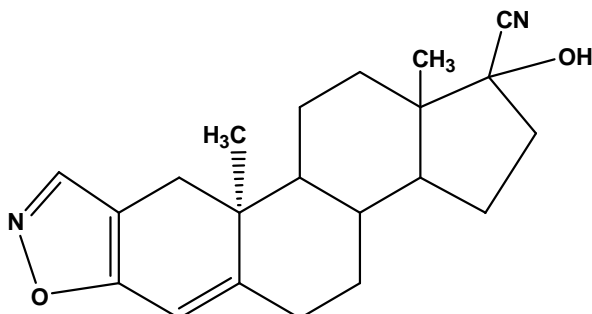
### **II. 2.2. Intérêt biologique dérivés isoxazoles**

L'importance pharmacologique, médicinale et industrielle des dérivés de l'isoxazole et l'isoxazoline, a suscité l'intérêt des chimistes et orienté leurs recherches vers la synthèse de nouveaux composés dans le but d'améliorer leur efficacité biologique.

Depuis 1888 le potentiel biologique et les diverses applications des dérivés de l'isoxazole a été largement développé, dont le traitement de plusieurs maladies telles que l'hypercholestérolémie, l'hyperlipidémie, l'artériosclérose et également comme des hallucinogènes agissant sur les maladies du système nerveux central, et ils sont utilisés également pour leurs effets dans la relaxation des muscles. Ils sont employés aussi comme herbicides tels l'*Echinochloa crus-galli*, la *Satariaviridis*, et l'*Avenafatua*. Les dérivés de l'isoxazole représentent également des édifices structuraux universels et sont des partenaire-clé dans la synthèse organique, puisqu'ils peuvent être convertis en  $\beta$ -hydroxycétones,  $\gamma$ -amino alcool, oxime  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé, Nous examinons dans ce qui suit quelques exemples

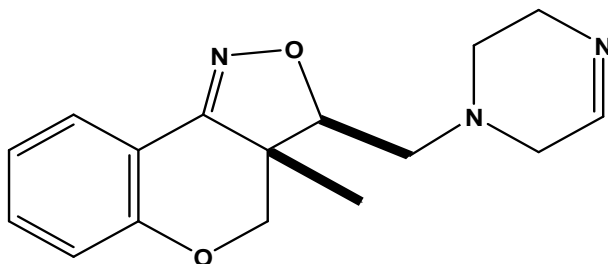
parmi les plus significatifs. De nombreux dérivés synthétiques ont des applications pharmacologiques intéressantes [20, 27].

Le Dantrolène (Fig. II. 6) est un relaxant musculaire connu par son action directe sur les fibres striées sans diminuer nullement les réflexes.



**Figure. II. 6. Dantrolène**

Les isoxazoles tricycliques 3-piperazinylméthyl-3a,4-dihydro-3H-[1] benzopyrano [4,3-C] isoxazole (Fig. II. 7) a démontré une activité pharmacologique importante, bien que les premiers tests effectués sur confirme son efficacité dans le traitement de la dépression nerveuse.



**Figure. II. 7. 3-piperazinylméthyl-3a,4-dihydro-3H-[1] benzopyrano [4,3-C] isoxazole**

Le 4,5-diméthyl-isoxazole-3-carboxylate d'éthyle (Fig. II.8) est un précurseur de composés qui ont trouvé une application dans le domaine pharmaceutique. En effet, cet ester se transforme par une synthèse simple et efficace en (2S, 3R, 4S)-4-Hydroxy isoleucine 2 ou en la lactone 3 correspondantes de la stéréochimie est contrôlée. Ces derniers constituent les principes actifs de plusieurs médicaments antidiabétiques et occupent ainsi une place appréciable en chimie médicinale [28].

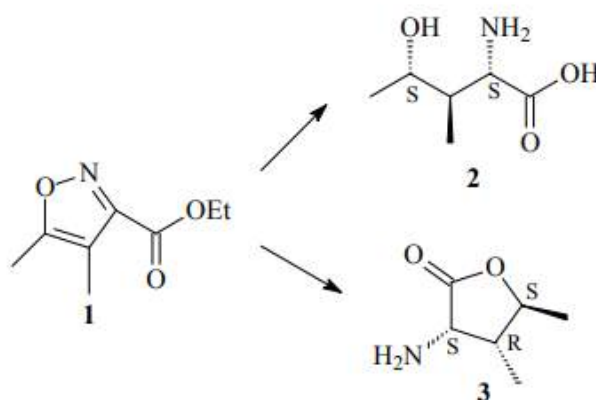


Figure. II.8. 4,5-diméthyl-isoxazole-3-carboxylate d'éthyle

De nouveaux isoxazolines benzofuraniques **3** et **4** (Fig. II. 9) ont été évalués contre diabète et de plusieurs maladies neurologiques tels l'Alzheimer et la maladie de Parkinson [29].

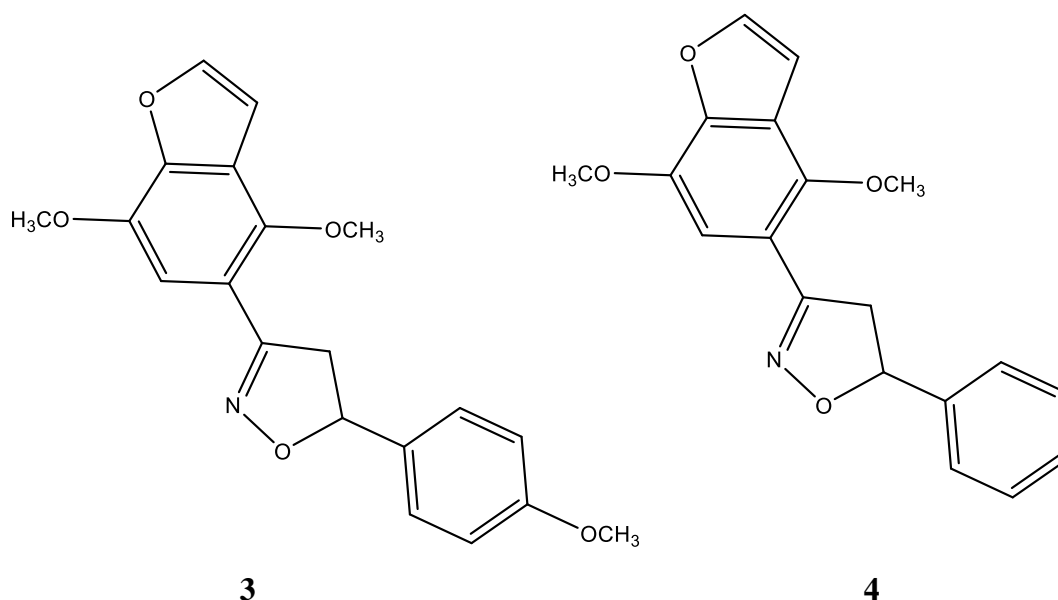


Figure. II. 9. Dérivés isoxazolinesbenzofuraniques

## II. 2.3. Quelques méthodes de synthèse des dérivés isoxazole

### II. 2. 3.1. La cycloaddition 1,3-dipolaire

La cycloaddition 1,3-dipolaire constitue une méthode générale est principale dans synthèse de l'isoxazole et ses dérivés. Elle représente l'une des méthodes les plus utilisées pour accéder à des hétérocycles à cinq chaînons de structures diversifiées et hautement fonctionnalisés. De nombreux travaux ont été consacrés à ces réactions depuis la découverte des 1,3-dipôles par R. Huisgen. L'introduction de la notion de la cycloaddition 1,3-dipolaire par R. Huisgen a ouvert la voie sur de nombreuses études relatives à ce type de réactions. Ce qui a conduit à la préparation d'un très grand nombre d'hétérocycles à cinq chaînons ayant

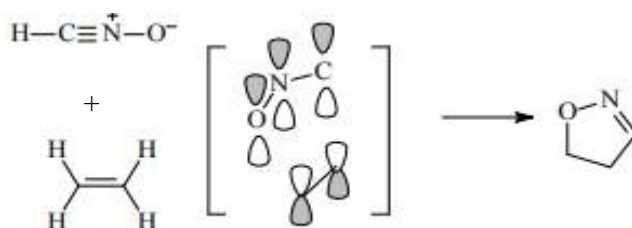
des applications dans divers domaines. R. Huisgen a défini le dipôle-1,3 comme étant une structure de résonance zwiterionique, portant une charge négative localisée sur une extrémité, qui réagit avec un système insaturé (dipolarophile) pour former un cycloaddition pentagonal (Fig. II.10) [30].



**Figure. II.10. Cycloaddition 1,3-dipolaire**

Actuellement, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire présente en synthèse organique l'une des méthodes les plus utilisées pour la construction d'hétérocycles à cinq chaînons de manière convergente et stéréo contrôlée.

Le schéma (Sch. 19) montre un exemple de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un oxyde de nitrile avec un alcène pour conduire à la formation un hétérocycle isoxazoline. R. Huisgen et son équipe ont proposé un mécanisme concerté de cette réaction, le schéma ci-dessous présente l'état de transition par lequel le système à quatre électrons ( $\pi$ ) interagit avec la liaison ( $\pi$ ) du dipolarophile [31].



**Schéma. II. 19. Cycloaddition 1,3-dipolaire entre un oxyde de nitrile avec un alcène**

### **II. 2. 3. 2. Nouvelles méthodes de synthèse des dérivés de l'isoxazole :**

De nouvelles méthodes de préparation des isoxazoles et leurs dérivés fournissent de bons rendements, et donnent les produits attendus avec des régiosélectivités précises. Parmi ces derniers on peut citer : le traitement de l'aldoxime par le N-tert-butyl-N-chlorocyanamide dans des proportions équimolaires dans le DCM à température ambiante, produit le chlorure d'hydroxymoyle. Ce dernier est convertit en isoxazoline correspondant en une seule étape, en un temps réduit et avec de bons rendements. Le bilan réactionnel est schématisé ci-dessous (Sch. II.20) [32].

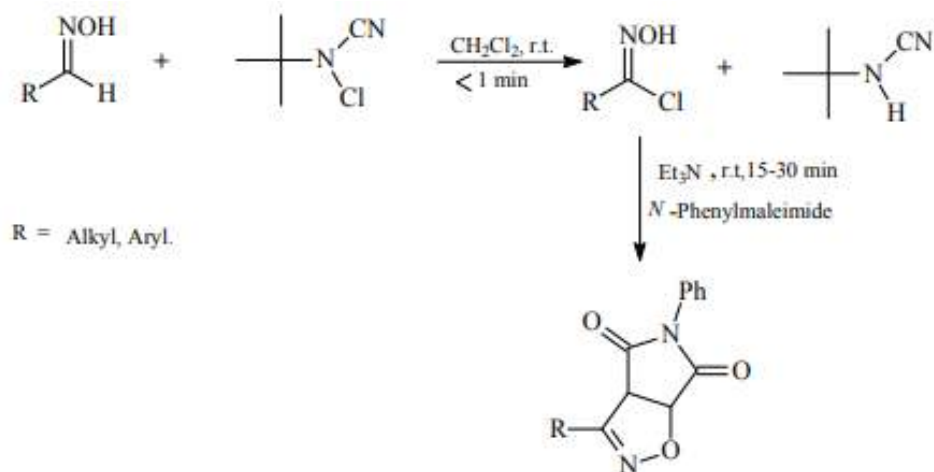


Schéma. II. 20. Synthèse à partir des oximes

Une autre méthode réalisée en 1993 décrit la synthèse de l'isoxazole 3,5-disubstitué à partir d'un alcyne et de l'acide nitrique (Sch. II. 21).

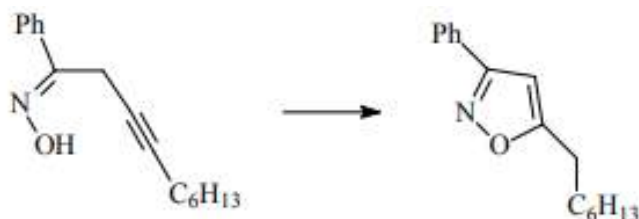


Schéma. II. 21. Synthèse de l'isoxazole 3,5-disubstitué

D'autres méthodes de synthèse des dérivés de l'isoxazole utilisent le réarrangement du spiroisoxazoline en isoxazole ou bien le réarrangement de Claisen. D'autres réactions de réarrangement ont été également rapportées [33].

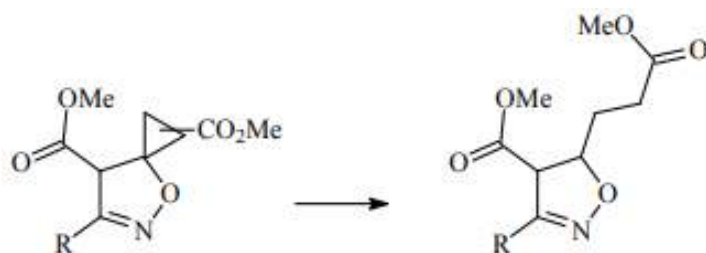


Schéma. II. 22. Synthèse par réarrangement

### II. 2. 3. 3. Synthèse à partir de la condensation des chalcones avec l'hydroxylamine

Cette méthode est simple et facile à mettre en évidence, elle consiste à faire réagir des dérivés de la chalcone ou les cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés avec l'hydroxylamine dans un solvant polaire tel que l'éthanol en présence d'une base comme l'hydroxyde de sodium. La réaction conduit aux isoxazoles 3,5-disubstitué avec des rendements importants et bonne pureté [34, 35].

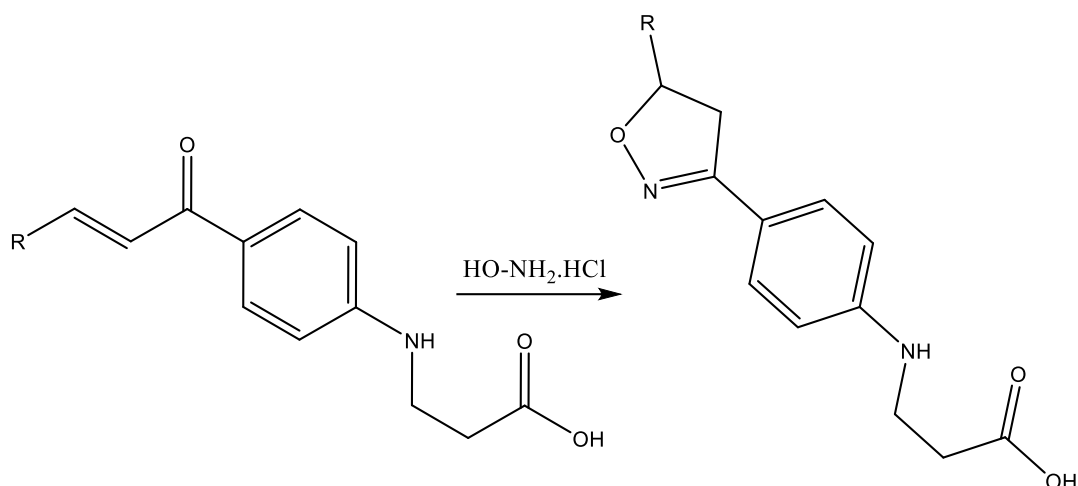


Schéma. II. 23. Synthèse à partir des chalcones

#### II. 2. 4. Application des isoxazoles comme inhibiteurs de la corrosion

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques de type isoxazoles, à savoir, 2-butyl-hexahydropyrrolo [1,2-b][1,2] oxazole (**BPOX**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0.5 M, a été étudiée par *G. Moretti et coll* [36]. Cette molécule est d'excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M, même à très faible concentration. Le 2-butyl-hexahydro pyrrolo [1,2-b][1,2] oxazole (**BPOX**) présente une meilleure efficacité inhibitrice, de l'ordre de 95% pour la concentration  $10^{-4}$  à  $T=30^{\circ}\text{C}$  en milieu acide chlorhydrique. Le (**BPOX**) agit par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}$  calculées montrent que cette isoxazole implique une adsorption mixte sur la surface métallique. Cette étude a été réalisée en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

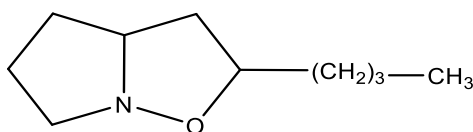


Figure. II. 11. Structure BPOX inhibiteur de corrosion de l'acier dans le HCl

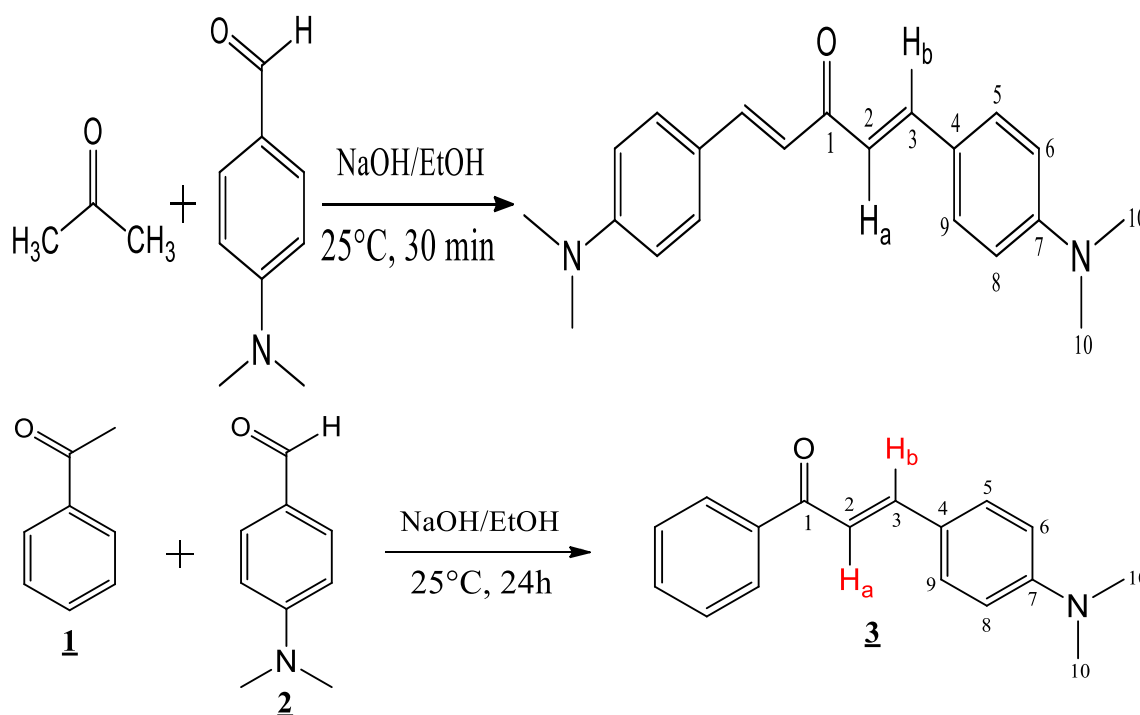
#### II. 3. Partie Expérimentale

##### II. 3. 1. Synthèse et caractérisation des dérivés pyrazoles carbothioamide et isoxazoles

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation de deux hétérocycles de la famille de pyrazole et isoxazole, à savoir, le (E) -5- (4-(diméthylamino) phényl) -3- (4-

(diméthyl amino) styryl) -2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (**DDP**) et le N,N-diméthyl-4-(3-phenyl-4,5-dihydroisoxazol-5-yl) aniline (**DOD**). L'hétérocycle pyrazole et isoxazole a été préparé en deux étapes en utilisant la méthode des chalcones décrite plus haut. Cette réaction consiste à faire réagir les chalcones préalablement synthétisés via la condensation de *CLAISEN-SCHIMIDT* avec le thiosemicarbazide et l'hydroxylamine, respectivement. L'ensemble de cette synthèse est subdivisé en deux étapes. La première est consacrée à la synthèse des dérivés de la chalcone à savoir, le 1,5-bis (4-(diméthylamino) phenyl) penta-1,4-dien-3-one (**4-DBA**) et 4-(diméthylamino)-1-phenylprop-2-en-1-one (**4-DMC**) selon le procédé donné dans le (Sch. II. 23). La deuxième étape est la cyclocondensation des chalcones avec le thiosemicarbazide et l'hydroxylamine pour conduire à l'hétérocycle pyrazole carbothioamide et l'isoxazole, respectivement. La réaction s'effectue dans l'éthanol comme solvant en présence de la soude (NaOH) comme le montre le (Sch. II. 24) [34, 35].

✓ Synthèse des chalcones (4-DBA) et (4-DMC)



*Schéma. II. 24. Synthèse des chalcones (4-DBA) et (4-DMC)*

✓ Synthèse de pyrazole carbothioamide (DDP) et isoxazole (DOD)

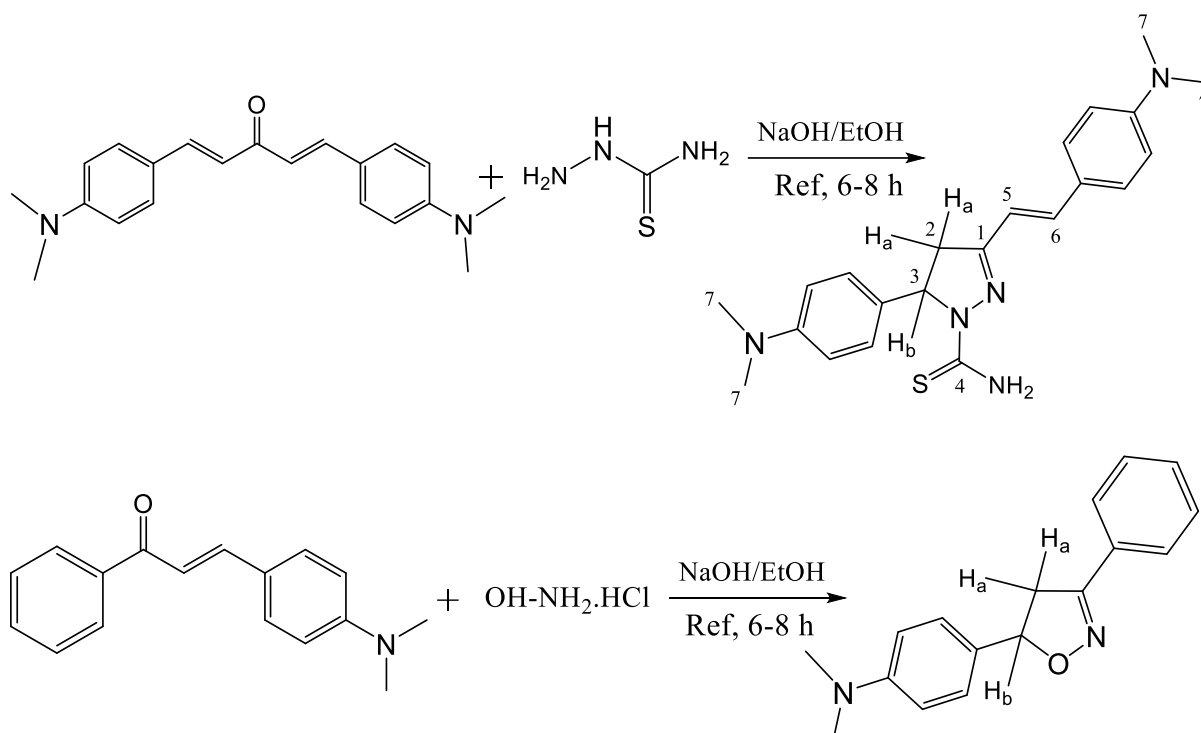


Schéma. II. 25. Synthèse de pyrazole carbothioamide (DDP) et isoxazole (DOD)

### II. 3. 2. Protocoles expérimentales

#### II. 3. 2. 1. Synthèse des chalcones

##### II. 3. 2. 1. 1. Synthèse de 1,5-bis(4-(diméthylamino)phényl)penta-1,4-dien-3-one (4-DBA)

Dans un Erlenmeyer, on place (1.5 g, 0.037 mol) d'hydroxyde de sodium dans un mélange de 20 ml d'eau et 50 ml d'éthanol. Une fois le solide dissout on ajoute goutte-à-goutte un mélange de (12.38 g, 0.033 mol) de benzaldéhyde fraîchement distillé et 2.5 ml d'acétone et placer dans l'ampoule de coulée en gardant la température entre 20 et 25°C.

Lorsque tous le contenu de l'ampoule ajouté, laisser 30 à 60mn sous vive agitation. Filtrez le solide jaune sur un filtre en verre fritté, essorez-le bien. Rincez le solide par de l'eau glacée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Recrystallisez le solide dans l'acétate d'éthyle. Filtrez, rincez le solide par quelques millilitres d'acétate d'éthyle glacé et séchez-le. (Rt =75%, Tf = 192°C).

##### II.3.2.1.2. Synthèse du chalcone 4-(diméthylamino)-1-phénylprop-2-èn-1-one (4-DMC)

Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissous 2g (0,05mol) d'hydroxyde de sodium dans un mélange eau-éthanol (20 : 20 ml). En ajoute à cette solution 6g (0,05mol) d'acétophénone fraîchement distillés et 5,3g de



benzaldéhyde pur. Le mélange est chauffé puis porté à reflux en agitant pendant 1h, ensuite le mélange est refroidi dans un bain de glace, la chaconne jaune précipite est lavé avec de l'eau et l'éthanol puis filtré et recristallisé dans l'éthanol. (Rt = 80%, Tf = 58°C). IR (KBr (cm<sup>-1</sup>) : 1573,79 (C=C, oléfine), 1661,51 (C=O, carbonyle), 3027,94-3055,77 (CH, aromatique).

### **II. 3. 2. 2. Synthèse de pyrazoline et isoxazoline**

#### **II. 3. 2. 2. 1. Synthèse de pyrazoline carbothioamide**

Le protocole expérimental de synthèse de pyrazoline (**DDP**) est le même pour la synthèse de l'isoxazoline (**DOD**). Le protocole de synthèse de (**DDP**) consiste à faire réagir le chalcone (**4-DBA**) obtenu précédemment avec le thiosemicarbazide dans l'éthanol en présence d'une base comme l'hydroxyde de sodium. Dans un ballon de 250 ml, on introduit (0.50 g, 0.0125 mol) de NaOH dans 30 ml d'éthanol. En suit (3.20 g, 0.01 mol) de la chalcone (**4-DBA**) et (1.30 g, 0.01 mol) de thiosemicarbazide ont été ajoutés. Le mélange est agité et porté à reflux pendant 6-8 h. À la fin de ce temps, le mélange réactionnel est refroidit dans un bain glace. Le pyrazoline (**DDP**) de couleur orange est recristallisé dans un mélange eau-éthanol (Rt = 77%, Tf = 185°C) .

#### **II. 3. 2. 2. 1. Synthèse de l'isoxazoline**

L'isoxazoline est synthétisé par le même protocole utilisé pour la synthèse de pyrazoline carbothioamide en remplaçant le thiosemicarbazide par l'hydroxylamine. Ce dernier est réagi avec le (**4-DMC**) pour donner l'isoxazole sous forme d'un solide blanc recristallisé dans un mélange eau/éthanol. (Rt = 62%, Tf = 176°C).

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

La méthode de synthèse des chalcones et les hétérocycles pyrazoline et isoxazoline décrite dans ce chapitre est simple pour être appliquée à la préparation des composés organiques de bonne pureté, qui peuvent être testés en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M dans la suite de ce travail. La facilité des modes opératoires, la disponibilité des réactifs de départ ainsi que les rendements satisfaisants font que des quantités importantes de produits peuvent être préparées pour les tests d'inhibitions de la corrosion de l'acier sous étude.

## Références bibliographiques

---

- [1] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Edition George Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1995**, 179.
- [2] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 2597.
- [3] H. V. Pechmann, *ChemBer*, **1898**, *31*, 2950.
- [4] R. Huisgen, R. Grashley; H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1962**, *1*, 48. (b) J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *Chem. Ber*, **1983**, *116*, 3062.
- [5] N.-T. Ha-Duong, S. Dijols, C. Marques-Soares, C. Minoletti, P. M. Dansette, D. Mansuy, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 3622. (b) T. de Paulis, K. Hemstapat, Y. Chen, Y. Zang, S. Saleh, D. Alagille, R. M. Baldwin, G. D. Tamagnan, P.J. Conn. *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*, 3332.
- [6] C. Lamberth, *Heterocycles*, **2007**, *71*, 1467.
- [7] H. B. Schroter, D. Neumann, A. R. Katritzky, R. J. Swinbourne, *Tetrahedron*, **1966**, *22*, 2895.
- [8] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 2597.
- [9] F. Gosselin, P.D. O. Shea, R.A. Webster, R.A. Reamer, R. D. Tillyer, E. J. J. Grabowski, *Synlett*, **2006**, 3267.
- [10] C. Moureu, R. Delange, *Bull. Soc. Chim.Fr.*, **1901**, *25*, 302.
- [11] B. C. Bichondenop, K. M. J. Brands, A. D. Gibb, D. J. Kennedy, *Synthesis*, **2004**, 43.
- [12] Y. R. Huang, J. A. Katzenellenbogen, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2833.
- [13] B. A. Bhat, S. C. Puri, M. A. Qurishi, K. L. Dhar, G. N. Qazi, *Synth. Commun.*, **2005**, *35*, 1135.
- [14] F. A. Rosa, P. Machado, P. S. Vargas, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *Synlett*, **2008**, 1673.
- [15] O. I. El-Sabbagh, *European Journal of Medicinal Chemistry*; **44** (2009) 3746-3753. **1999**, *51*, 2675.
- [16] A. A.-H Abdel-Rahman, A. E.-S. Abdel-Megied, M. A. M. Hawata, E. R. Kasem, M. T. Shabaan, *Monatsh. Chem.*, **2007**, *138*, 889.
- [17] H. V. Pechmann, *Chem. Ber.*, **1898**, *31*, 2950.
- [18] Y. Kobayashi, T. Yamashita, K. Takahashi, H. Kuroda, I. Kumadaki, *Chem. Pharm. Bull.*, **1984**, *32*, 4402.

- [19] N. Jiang, C.-J. Li, *Chem. Commun.*, **2004**, 394.
- [20] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *Research on Chemical Intermediates*, DOI 10.1007/s11164-016-2520-0.
- [21] X. Qi, J. M. Ready, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3242.
- [22] D. Vuluga, J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet-Delpon, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 156.
- [23] J.-W. Xie, Z. Wang, W.-J. Yang, L.-C. Kong, D.-C. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 4352.
- [24] A. M. Gonzalez-Nogal, M. Calle, P. Cuadrado, R. Valero, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 224.
- [25] Y. Hari, S. Tsuchida, R. Sone, T. Aoyama, *Synthesis*, **2007**, 3371.
- [26] D. Browne, J. Taylor, A. Plant, J. Harrity, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 396.
- [27] S. Chimichi. *Tetrahedron*, 2006, *62*, 90-96.
- [28] J. Kim, E. Ryu, *Synth. Commun.* 1990, *20*, 1373
- [29] T. D. Penning, A. Khilevich, B. B. Chen, M. A. Russell, *Bioorg& Med. Chem. Lett.* 2006, *16*, 3156.
- [30] A. B. Sheremetev, N. N. Makhova, et W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* 2001, *78*, 65.
- [31] I. Yavari, L. Moradi, *Tetrahedron Lett.* 2006, *47*, 1627
- [32] P. Caramella, P. Grünanger, “*1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*”, Vol. 1, A. Padwa, ed., **1984**, Wiley-Interscience, New York, Chapter 3, p. 291.
- [33] N. Kornblum, *Org. React.* **1962**, *12*, 101.
- [34] A. Voskienė, V. Mickevičius. Cyclisation of chalcones to isoxazole and pyrazole derivatives, *Chemistry of Heterocyclic Compounds.*, **45** (2009) 12.
- [35] D. Azarifar and H. Ghasemnejad, *Molecules*, **8** (2003) 642.
- [36] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole. *Corrosion Science* (2013).

# CHAPITRE III

---

*Etude de l'effet inhibiteur de pyrazole  
carbothioamide (DDP) sur la corrosion  
de l'acier doux dans le HCl 1 M*

### **III. Etude de l'effet inhibiteur d'un dérivé pyrazole carbothioamide**

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

Les solutions d'acide chlorhydrique sont largement utilisées dans plusieurs procédés industriels, tels que le décapage, le détartrage, le nettoyage à l'acide, l'acidification de puits de pétrole, etc.[1]. En raison de leur agressivité, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est considérée comme la méthode la plus efficace pour protéger de nombreux métaux contre les attaques acides et réduire la dissolution des métaux [2]. Les composés organiques sont connus pour être applicables en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier dans des environnements acides. En effet, les hétérocycliques sont des molécules organiques contenant des groupes fonctionnels avec des hétéroatomes sont considérées comme des inhibiteurs efficaces contre la corrosion des métaux dans les milieux acides [3,4]. Ces molécules peuvent facilement être adsorbées sur la surface du métal et former un film organique protecteur à la surface du métal, réduisant ainsi la vitesse de corrosion dans les solutions agressives acides [5-7]. Les dérivés du pyrazole sont bien connus et largement étudiés en raison de leurs propriétés chimiques et biologiques importantes [8], ils ont été couramment utilisés en chimie médicinale [9-13].

Cette famille de composés hétérocycliques possède des hétéroatomes tel que d'azote et le soufre, ainsi qu'un cycle pyrazole avec des substituants aryliques, pouvant être fortement adsorbées à la surface [14,15]. Ces composés sont considérés comme inhibiteurs de corrosion écologiques, car ils ont une faible toxicité et une solubilité élevée dans les solutions acides comparés aux autres familles de composés organiques. De plus, ce type de composés peut facilement être préparé avec un des rendements similaire voir élevés avec ceux trouver dans la littérature [14-18].

Dans ce chapitre nous présentons l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier doux par un dérivé pyrazole carbothioamide en milieu acide HCl 1M . Au cours de cette étude nous avons examiné les propriétés inhibitrices d'un dérivé pyrazole contenant une entité carbothioamide en tant que groupement donneur d'électrons. En effet, l'influence de la concentration, de la température et du temps d'immersion sur pouvoir inhibiteur du pyrazole a été étudié de manière systématique en utilisant différentes méthodes tel la méthode gravimétrique, les mesurent électrochimiques (courbes de Tafel et les impédances électrochimiques). Les paramètres thermodynamiques et cinétiques ont été calculés pour prédire le mécanisme d'inhibition. En outre, La morphologie de surface a également été

étudiée en faisant intervenir la microscopie électronique à balayage MEB. Enfin, l'effet des paramètres structuraux sur l'efficacité inhibitrice a été effectué à l'aide de calculs théoriques (DFT).

La structure de pyrazoline utilisée dans cette partie, à savoir le (E) -5- (4-(diméthylamino) phényl) -3- (4-(diméthylamino) styryl) -2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DDP) est donné dans la Fig III.1.

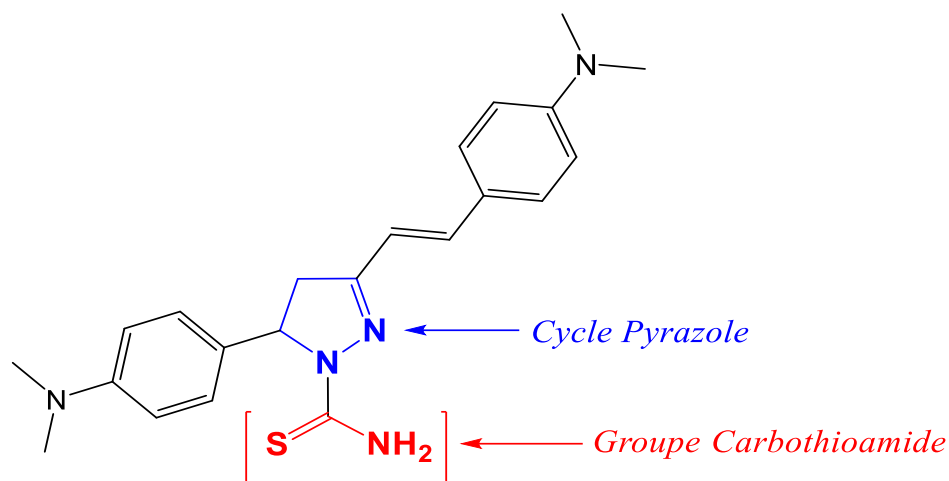


Figure III. 1. Structure moléculaire du (DDP) pyrazolique

### III. 2. Matériels utilisés

#### III.2. 1. Echantillons d'acier doux

Les tests de corrosion ont été effectués sur des échantillons d'acier doux DC06EK préalablement préparés. Les pièces d'aciers utilisées dans toutes les expériences sous sont forme rectangulaire de dimensions (20x15x2 mm). Les pièces subissent un polissage mécanique à l'aide du papier abrasif (800, 1000 et 1200) lavées à l'acétone, séchée à la température ambiante et stocker dans un dessiccateur afin d'éviter le contact des pièces avec l'humidité et l'oxygène de l'air.

Tableau III.1. Composition chimique (% en masse) d'acier doux DC06EK.

Element	C	Si	Mn	Cr	Al	Ti	Ni	Fe
wt %	0.0004	0.007	0.190	0.0008	0.069	0.17	0.0089	balance

### III.2. 2. Préparation de la solution inhibiteur

Le dérivé hétérocyclique (E)-5-(4- (diméthylamino) phényl) -3-(4- (diméthylamino) styryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide (DDP) a été préparé à partir des réactions décrites dans le Schéma III.1 et 2. La solution agressive HCl 1 M (37 % P.A, Merck), a été préparée par dilution de HCl à 37% avec de l'eau distillée. La solution considérée a été utilisée pendant ce travail comme milieu corrosif. La gamme de concentration pour l'inhibiteur utilisé était  $10^{-5}$ M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $10^{-4}$ M et  $5 \times 10^{-4}$ M, respectivement.

### III. 2. 3. Mesures de perte de poids et électrochimiques

Les mesures de perte de poids ont été effectuées dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M en l'absence et en présence différentes concentration en inhibiteur (DDP). Chaque mesure a été effectuée dans un bécher en verre contenant 100 ml de la solution acide. Les échantillons d'acier doux ont été complètement immergés de façons inclinées dans la solution. Après 1 heure d'immersion dans du HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes températures (30, 40, 50 et 60 °C), les pièces sont rincées à l'eau distillée, lavées à l'acétone, séchées et pesées. La vitesse de corrosion ( $v$ ) en (mg / cm<sup>2</sup>.h) est calculée à partir de l'équation suivante [19] :

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

Où ( $\Delta m$ ) est la perte de masse moyenne d'acier doux, (S) la surface totale de l'échantillon d'acier et (t) le temps d'immersion 1h. L'efficacité d'inhibition (P%) est calculée comme suite :

$$P \% = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100 \quad (2)$$

Où ( $v_0$ ) et ( $v$ ) sont la vitesse de corrosion des coupons en acier doux en l'absence et en présence de (DDP), respectivement.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre composée d'une électrode de platine (EC) et une électrode au calomel saturé (ECS), utilisées comme électrode auxiliaire et électrode de référence, respectivement. L'acier doux joue le rôle de l'électrode de travail avec une surface réactive de 1 cm<sup>2</sup> a été utilisé pour les tests électrochimiques. Les courbes potentiodynamiques courant-potentiel ont été enregistrées en

modifiant automatiquement le potentiel d'électrode de -750 mV à -350 mV avec une vitesse de balayage de  $0,5 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$ . Les mesures d'impédances ont été effectuées à des potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ) sur une plage de fréquences de 10 kHz à 40 mHz, avec une perturbation de l'amplitude du signal de 10 mV.



*Figure III.2. Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.*

#### **.III.2. 4. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB**

Un appareil JEOL (JSM-7001F) a été utilisé pour observer la différence marquée sur la morphologie de la surface des échantillons d'acier doux sans et avec la présence de l'inhibiteur(DDP) dans la solution HCl 1M après 24h d'immersion. Les échantillons d'acier doux ont été immergés pendant 24h dans la solution HCl 1M sans et avec la concentration optimale de (DDP)  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  à 303 K.



*Figure III. 3. Appareil MEB (JEOL JSM-7001F) utilisé dans l'analyse de surface.*



### III. 2. 5. Calculs de la chimie quantique DFT

Afin de trouver une corrélation entre la structure moléculaire de (DDP) et ses propriétés anticorrosion, une étude de la chimie quantique a été réalisée. Les structures géométriques et les propriétés électroniques du (DDP) pyrazole ont été calculées par le logiciel GAUSSIAN 09W [20], à l'aide de la méthode B3LYP fonctionnelle à trois paramètres de densité hybride de Becke avec le jeu de bases standard 6-31G\* [21]. L'énergie d'interaction et l'énergie de liaison ( $E_{Int}$ ,  $E_{Bind}$ ) entre l'inhibiteur testé et la surface de Fe (1 1 0) a été calculé e avec la configuration la plus stable d'énergie minimale en utilisant les équations (3) et (4) [20, 22].

$$E_{Int} = E_{(Inh-Fe)} - (E_{Inh} + E_{Fe}) \quad (3)$$

$$E_{Bin} = -E_{Int} \quad (4)$$

Où  $E_{Inh - Fe}$  est l'énergie totale du cristal de fer avec la molécule inhibitrice adsorbée,  $E_{Inh}$  et  $E_{Fe}$  sont les énergies totales de la molécule d'inhibiteur libre et du cristal de fer, respectivement.

### III.3. Résultats et discussions

#### III.3. 1. Effet de la concentration en DDP sur la corrosion de l'acier doux dans la solution HCl 1 M

L'effet de la concentration de l'inhibiteur pyrazoline (DDP) sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M à 303 K est donné dans à la Fig III.3. Comme le montre cette figure, l'augmentant de la concentration en (DDP) se traduit par une diminution dans la vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) de l'acier doux dans HCl 1M. Cela signifie que la présence de (DDP) réduit la dissolution de l'acier doux dans HCl 1M, c'est à dire que le (DDP) joue le rôle d'inhibiteur de corrosion dans la solution corrosive.

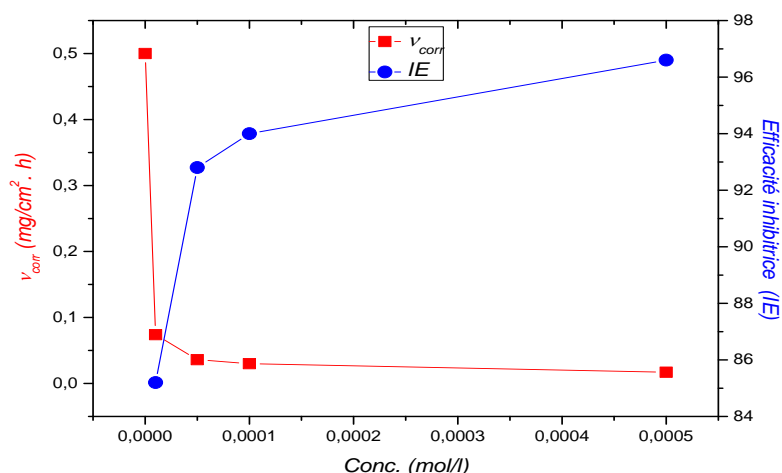


Figure III. 4. L'évolution de la vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) et l'efficacité d'inhibition (P%) avec la concentration de (DDP) dans HCl 1 M à 303 K.

Les valeurs de vitesse de corrosion ainsi que les taux d'inhibitions en absence et en présence de (DDP) sont présentées dans le Tab III.2. Ces résultats (Tab. III.2 et la Fig.III. 3) montrent que l'efficacité inhibitrice (P%) augmente avec l'augmentation de la concentration en pyrazoline. En effet, La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice (96,60%) a été obtenu à la concentration optimale en (DDP,  $5 \times 10^{-4}$ M) à 30 °C. Ces constatations indiquent que (DDP) est un inhibiteur efficace dans la solution de HCl 1M. La performance élevée de ce type de composé hétérocyclique suggère que le pyrazoline carbothioamide est fortement adsorbé à la surface en impliquant les interactions entre les hétéroatomes (S et N), le motif pyrazole ainsi que les liaisons multiples ( $\pi$ ) et la surface de l'acier [23-25].

Tableau III.2.Valeurs de vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de DDP dans HCl 1M à 303 K.

Inhibiteur	Conc (mol/l)	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> . h)	P %
DDP	Blanc	0.50	----
	$10^{-5}$	0.074	85.20
	$5 \times 10^{-5}$	0.036	92.80
	$10^{-4}$	0.030	94.00
	$5 \times 10^{-4}$	0.017	96.60

### III. 3. 2. Effet de la température sur l'efficacité d'inhibition de (DDP)

L'effet de la température sur l'efficacité de l'inhibitrice a été étudiée par des mesures de perte de poids à (303, 313, 323 et 333K) sans et avec différentes concentrations de pyrazoline (DDP) (Tab. III. 3). La Fig. III. 4) montre la variation de l'efficacité d'inhibition avec la température. Nous pouvons ainsi observer que l'efficacité inhibitrice (P%) de (DDP) augmente avec la concentration en inhibiteur, tandis que celles-ci diminuent avec la température. Cela montre que les températures plus élevées pourraient affecter les réactions électrochimiques en diminuant le taux de protection de l'inhibiteur par désorption des molécules d'inhibitrices de la surface de l'acier [26].

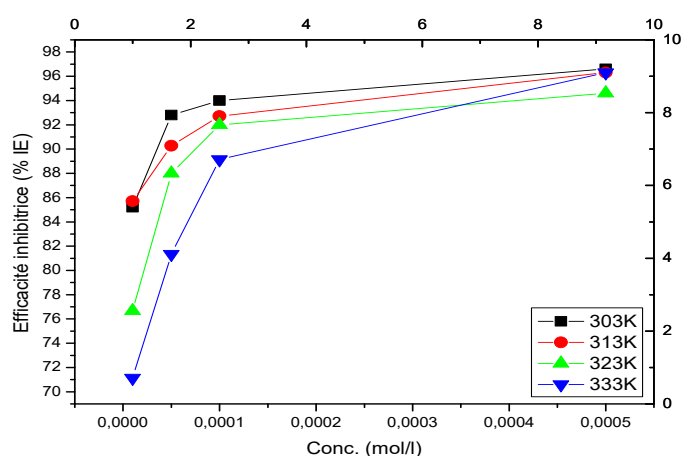


Figure III. 5. Relation entre l'efficacité d'inhibition (P%) et la concentration de (DDP) dans du HCl 1M à différentes températures.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition obtenues à partir des mesurent de perte de poids à différentes températures dans du HCl 1M sont données dans le Tab. III.3. Les résultats révèlent que le maximum de (P%) était d'environ (96.60%,  $5 \times 10^{-4}M$ ) et (96.30%,  $5 \times 10^{-4}M$ ) à 303K et 333K, respectivement, ce qui indique que le (DDP) est un bon inhibiteur dans HCl1M à cette concentration de  $5 \times 10^{-4}M$  [27, 28]. En outre, la diminution des valeurs d'efficacité inhibitrice avec l'élévation de la température peut être due à l'adsorption physique (interactions faibles) des molécules d'inhibitrices sur la surface du métal sous étude [29].

Tableau III.3. Valeurs de vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice (P%) pour la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M en l'absence et en présence de (DDP) à 303, 313, 323, 333 K.

Température (K)	Conc (mol/l)	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> . h)	P %
303	Blanc	<b>0.5</b>	----
	10 <sup>-5</sup>	0.074	85.20
	5.10 <sup>-5</sup>	0.036	92.80
	10 <sup>-4</sup>	0.030	94.00
	5.10 <sup>-4</sup>	0.017	<u>96.60</u>
	313	Blanc	<b>0.7</b>
10 <sup>-5</sup>		0.100	85.71
5 × 10 <sup>-5</sup>		0.068	90.28
10 <sup>-4</sup>		0.051	92.71
5 × 10 <sup>-4</sup>		0.026	<u>96.30</u>
323		Blanc	<b>1.50</b>
	10 <sup>-5</sup>	0.350	76.66
	5 × 10 <sup>-5</sup>	0.180	88.00
	10 <sup>-4</sup>	0.120	92.00
	5 × 10 <sup>-4</sup>	0.081	<u>94.60</u>
	333	Blanc	<b>3.50</b>
10 <sup>-5</sup>		0.010	71.14
5 × 10 <sup>-5</sup>		0.653	81.34
10 <sup>-4</sup>		0.380	89.14
5 × 10 <sup>-4</sup>		0.130	<u>96.30</u>

La relation entre la vitesse de ( $v_{corr}$ ) de l'acier doux en milieu acide et la température absolue (T) est souvent exprimée par l'équation d'Arrhenius [29] :

$$\ln v_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Où ( $v_{corr}$ ) est la vitesse de corrosion, ( $E_a$ ) est l'énergie d'activation apparente, ( $R$ ) est la constante des gaz parfait (8,314 J/K.mol), ( $T$ ) est la température absolue et ( $A$ ) est le facteur pré-exponentiel. Les tracés de  $\ln(v_{corr})$  en fonction de l'inverse de la température absolue ( $1/T$ ) pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en (DDP) sont donnés dans la Fig III.5. Les valeurs de l'énergie d'activation en absence et en présence de (DDP) à différentes températures calculés à partir des tracés de  $\ln(v_{corr})$  vs ( $1/T$ ) sont données dans le Tab. III. 4. Les données du Tab III. 5 montrent que tous les coefficients de régression linéaire ( $R^2$ ) sont très proches de l'unité (1), ce qui montre que la relation linéaire entre  $\ln(v_{corr})$  et l'inverse de la température absolue ( $1/T$ ) est bonne. En outre, la valeur de ( $E_a$ ) en présence de (DDP) est supérieure à celle de la solution de HCl 1 M non inhibée. On peut aussi observer que les paramètres d'énergie d'activation pour le processus de corrosion augmentent de 54.84 kJ/mol à 80.41 kJ/mol en l'absence et en présence de (DDP), respectivement. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur réduit de manière significative la dissolution du métal dans le milieu acide chlorhydrique [30]. Selon la littérature, une augmentation des valeurs de ( $E_a$ ) en présence d'inhibiteur pour l'acier doux par rapport à la solution blanc est généralement due aux interactions électrostatiques (processus de physisorption) des molécules à la surface de l'électrode. De plus, la faible valeur de l'énergie d'activation (60.21 kJ/mol) à la concentration optimale ( $5 \times 10^{-4}M$ ) se traduit par la stabilité du système formé (Métal-DDP) à l'interface [31, 32].

**Tableau III.4. Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier doux dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de (DDP).**

<i>Inhibiteur</i>	Concentration (mol/l)	A Facteur Pré-exponentiel	Coefficient de régression ( $R^2$ )	Ea (kJ/mol)
	Blanc	$1.23 \times 10^9$	0.9841	54.84
<b>DDP</b>	$10^{-5}$	$6.00 \times 10^{11}$	0.9755	75.50

$5 \times 10^{-5}$	$2.22 \times 10^{12}$	0.9883	80.41
$10^{-4}$	$3.62 \times 10^{10}$	0.9854	70.50
$5 \times 10^{-4}$	$3.75 \times 10^8$	0.9820	60.21

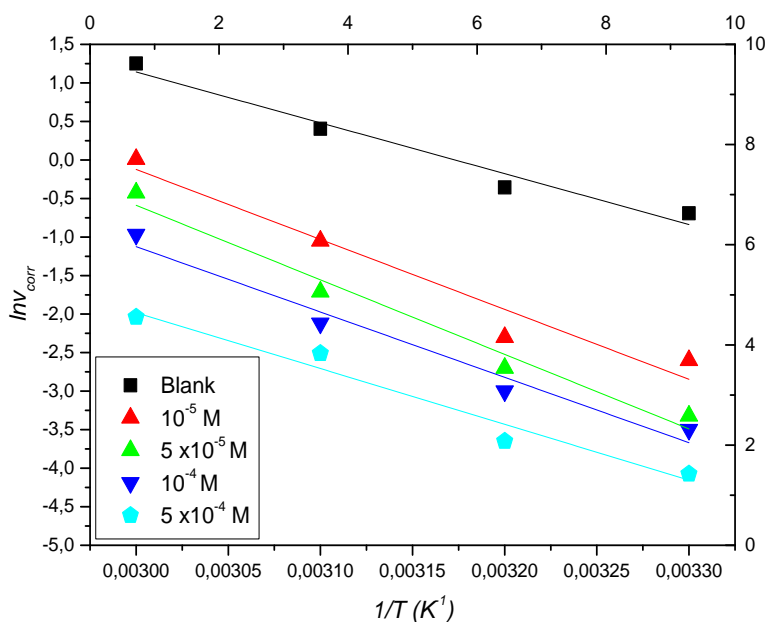


Figure. III .6. Diagramme d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de (DDP).

### III.3. 4. Effet du temps d'immersion sur le film (DDP) adsorbé sur la surface de l'acier

L'évolution de film adsorbé par les molécules de (DDP) sur la surface de l'acier avec le temps d'immersion a été réalisée à l'aide des mesures gravimétriques dans un intervalle de temps allant 30 min à 24h. Le Tab. III. 5, montre que la variation des vitesses de corrosions et de l'efficacité d'inhibition (P%) avec le temps d'immersion en absence et en présence d'inhibiteur (DDP). D'après le Tab. III.6, Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier doux sont fortement diminuées avec la durée d'immersion en présence d'inhibiteur de (DDP), tandis que l'efficacité d'inhibition est légèrement modifiée avec le temps pour atteindre une valeur de l'ordre de 98% à  $5.10^{-4}$  M. Cette constatation suggère que le film organique formé par l'adsorption des molécules de (DDP) sur la surface du métal devient plus en plus compacte et uniforme à une durée d'immersion relativement longue [33, 34].

**Tableau.III.5. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M en l'absence et en présence de (DDP,  $5 \times 10^{-4}$  M) à  $T = 303$  K.**

<i>Temps d'immersion</i> (h)	<i>v<sub>corr</sub> (mg/cm<sup>2</sup>.h)</i>		<i>P%</i>
	<i>Blanc</i>	<i>DDP (<math>5 \times 10^{-4}</math> M)</i>	
30	0.56	0.030	94.56
1	0.5	0.017	96.52
2	0.38	0.022	94.30
4	0.37	0.012	96.76
6	0.40	0.009	97.60
8	0.42	0.008	98.00
24	0.52	0.009	98.11

### III. 3. 5. Paramètres thermodynamiques et model d'adsorption de DDP

Il convient de noter que la protection des métaux contre la corrosion par l'utilisation de composés organiques est souvent expliquée par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière peut être envisagée sous trois formes : adsorption physique, chimisorptions ou adsorption mixte (physisorption avec chimisorptions) [35]. Le phénomène d'adsorption peut être mis en œuvre en étudiant les isothermes d'adsorption.

Afin d'étudier la variation de la quantité adsorbée avec la concentration d'inhibiteur, en supposant que l'adsorption de (DDP) sur la surface de l'acier doux et obéit au mode isotherme d'adsorption de Langmuir, selon l'équation suivante [36] :

$$\frac{C_i}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_i \quad (6)$$

Où ( $C_i$ ) est la concentration d'inhibiteur, ( $K_{ads}$ ) la constante d'équilibre d'adsorption et ( $\theta$ ) le taux de recouvrement calculée comme suit [37] :

$$\theta = \frac{v_o - v}{v_o} \quad (7)$$

Où  $v_0$  et  $v$  le taux de corrosion en l'absence et en présence de (DDP), respectivement.

Les paramètres de régressions linéaires entre  $(C_i/\theta)$  et  $(C_i)$  sont donnés dans le Tab. III.6. Les droites de  $(C_i/\theta)$  en fonction de  $(C_i)$  à différentes températures 303, 313, 323 et 333K sont illustrées à la Fig.III. 6. Et Fig. III. 7. Il est clair que tous les coefficients de corrélation linéaire ( $R^2$ ) et les valeurs de la pente sont égaux à (1), ce qui indique que l'adsorption de (DDP) sur une surface d'acier doux suit parfaitement l'isotherme d'adsorption de Langmuir dans toutes les températures utilisées [38-41]. Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) sont calculées à partir de l'inverse de l'interception de  $(C_i/\theta)$  avec  $(C_i)$ . Elle est généralement liée à l'enthalpie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), comme indiqué dans l'équation suivante [42] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (8)$$

Où ( $R$ ) est la constante des gaz parfait (8,314 J/K.mol), ( $T$ ) la température absolue, et la valeur (55,5) est la concentration molaire en eau de la solution [38]. Les valeurs de ( $K_{ads}$ ) et ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) de (DDP) à 303 K, 313 K, 323 K et 333 K sont données dans le Tab. III.6.

**Tableau. III.6. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de (DDP) sur la surface d'acier doux dans HCl 1 M à 303 K, 313 K, 323 K et 333 K.**

<i>Inhibiteur</i>	<i>T (K)</i>	<i>K<sub>ads</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>Pente</i>	<i>ΔG<sub>ads</sub><sup>o</sup></i> (kJ/mol)
<b>DDP</b>	303	$4.60 \times 10^5$	0.9999	1.03	<b>-43.00</b>
	313	$3.35 \times 10^5$	0.9999	1.03	<b>-43.55</b>
	323	$3.00 \times 10^5$	0.9999	1.05	<b>-44.65</b>
	333	$1.31 \times 10^5$	0.9990	1.02	<b>-43.74</b>



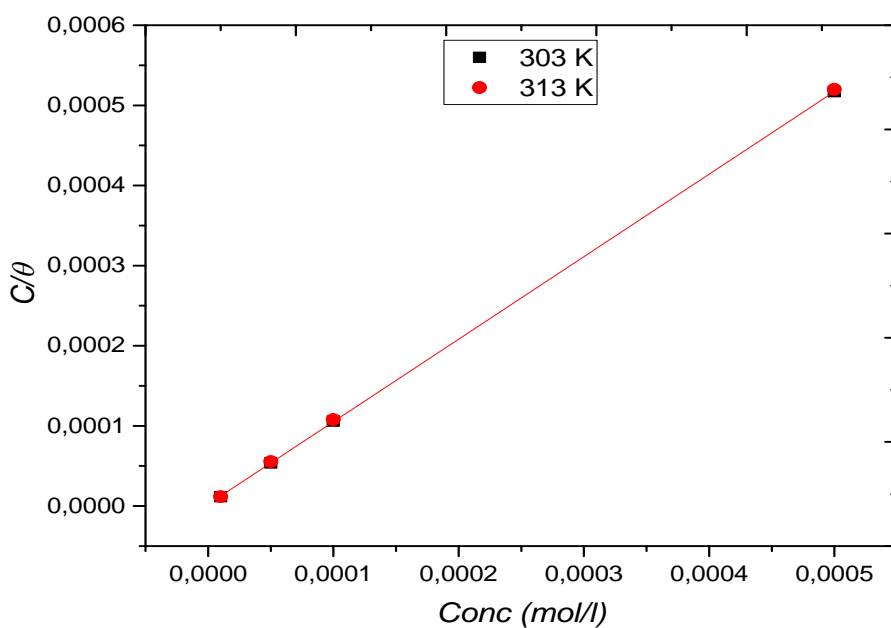


Figure. III. 7. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl

1M à différentes concentrations en DDP à T= 303 K et 313 K

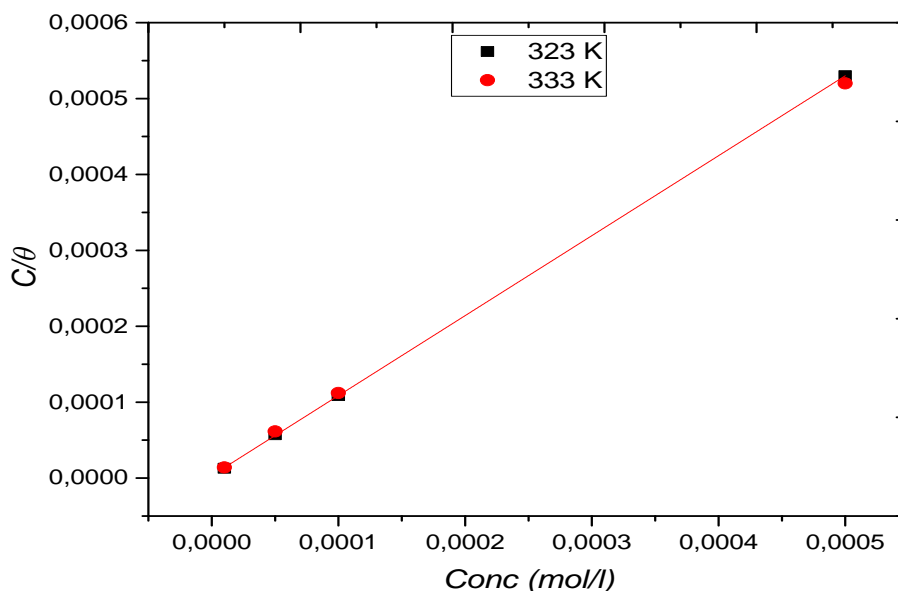


Figure. III.8. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl

1M à différentes concentrations en DDP à T= 323 K et 333 K

Les valeurs négatives de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) confirment que l'adsorption de la molécule (DDP) sur la surface de l'acier est un processus spontané. En règle générale, les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) autour de -20 kJ/mol sont attribuées aux interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices chargées et le métal chargé (adsorption physique), tandis que celle moins de -40 kJ / mol impliquent le partage ou le transfert d'électrons des hétéroatomes avec à la surface du métal pour former des liaisons coordinations (chimisorption) [43-46]. Dans le présent travail, les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) obtenus sont proche de -43.00, -43.55, -44.65 et -43.74 kJ / mol pour (DDP) à 303, 313, 323 et 333 K, respectivement. Les résultats suggèrent que l'inhibiteur pyrazole est chimiquement adsorbé à la surface de l'électrode. Cependant, l'adsorption physique peut avoir lieu entre les molécules de pyrazoline chargés positivement et les anions chlorures ( $Cl^{-}$ ) adsorbés à l'interface Métal/Solution. Cette constatation est justifiée par le fait que le taux d'inhibition est diminué avec l'augmentation de la température. Le Tab. III. 6 montre également que les valeurs de ( $K_{ads}$ ) dans le cas de (DDP) sont supérieures à celles que les molécules (DPC et DPCM) de la même famille, ce qui confirme que la performance de (DDP) en tant que inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le HCl 1 M [47, 48].

### **III.3. 6. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par DDP**

La présence des hétéroatomes, du système conjugué ( $\pi$ ), du cycle pyrazole ainsi que des substituants aromatiques dans la structure (DDP) favorise le partage des électrons (transfert de charge) entre les molécules d'inhibiteur et l'orbitale (d) vacante de fer pour établir des liaisons coordinations (chimisorption). Les interactions électrostatiques (physisorption) peuvent avoir lieu entre les molécules chargées ( $DDPH^{+}$ ) et les ions chlorures ( $Cl^{-}$ ) adsorbés à l'interface de l'électrode. À partir de ces résultats, le processus d'adsorption de (DDP) sur la surface peut être présenté comme suit :

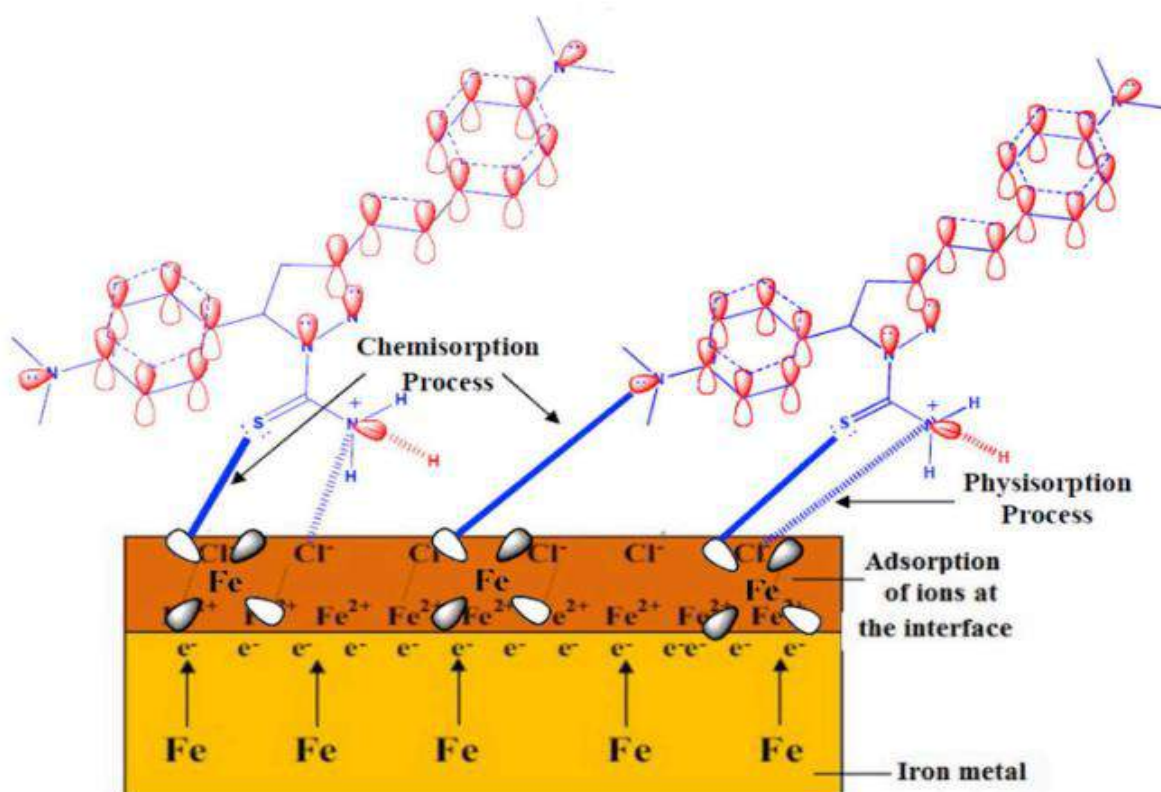


Figure. III. 9. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence de (DDP) dans HCl 1M

### III. 4. Mesures électrochimiques

#### III. 4. 1. Courbes de polarisation potentiodynamiques

La Fig III. 9 donne les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier doux dans le HCl 1M à différentes concentrations de (DDP) à 303 K. L'ajout de l'inhibiteur de (DDP) à la solution de HCl 1M entraîne une diminution de la vitesse de corrosion et modifier considérablement les courbes anodiques et cathodiques en abaissant les valeurs de densités de courants. Cela indique que les réactions cathodiques et anodiques de la corrosion de l'acier doux sont affectées par l'addition de (DDP) dans le HCl 1 M.

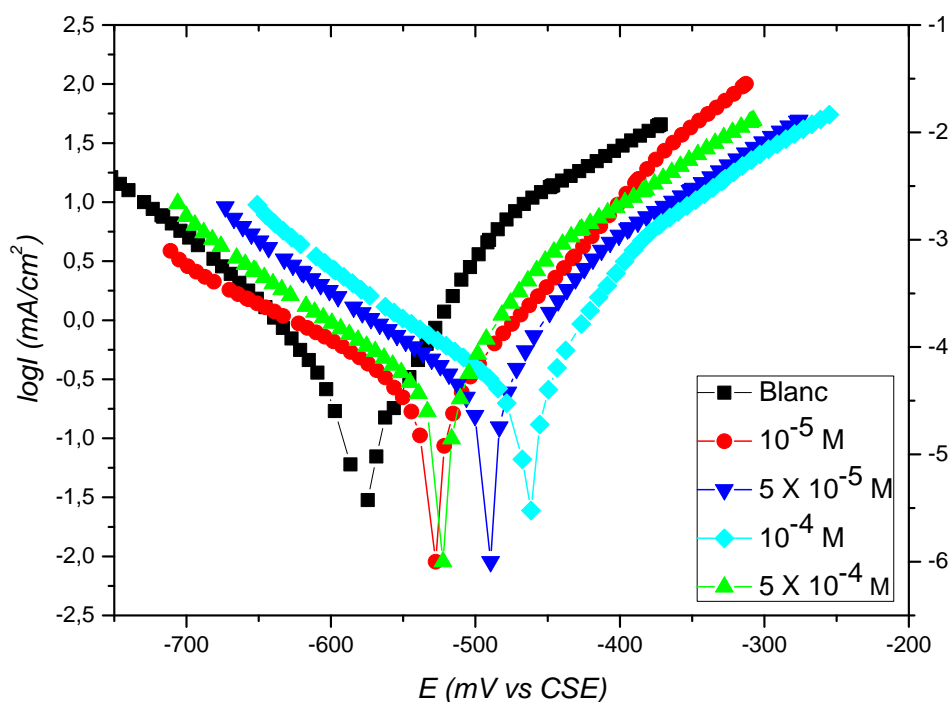


Figure. III .10. Courbes de polarisation pour l'acier doux dans HCl 1M avec différentes concentrations de (DDP) à 303 K.

Les paramètres électrochimiques du processus cinétique de la corrosion ont été calculés à partir de l'extrapolation des lignes linéaires de Tafel au potentiel de corrosion. Les résultats sont présentés dans le Tab. III.7. L'efficacité d'inhibition (P%) est par l'équation suivante :

$$\% IE = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (9)$$

Où ( $I_0$ ) et ( $I$ ) représentent les valeurs de la densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteur (DDP), respectivement, déterminées par extrapolation des pentes de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau. III. 7. Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de (DDP) à 30°C.

DDP (mol / l)	$E_{corr}$ (mV vs. SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A / cm^2$ )	$B_a$ (mV/dec)	$-B_c$ (mV/dec)	P%
Blanc	-583.3	290	73.1	95.6	...
$10^{-5}$	-531.0	39.4	71.6	149.5	86.41
$5 \times 10^{-5}$	-524.4	30.0	52.7	121.3	89.65
$10^{-4}$	-494.0	26.5	68.2	219.3	90.86
$5 \times 10^{-4}$	-468.1	13.1	71.0	137.5	95.50

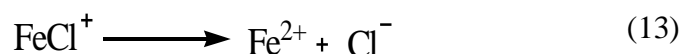
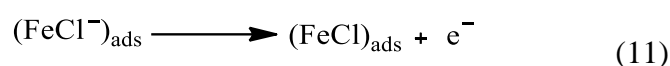
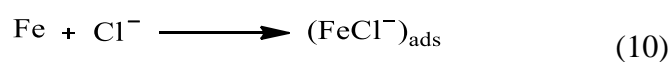
Les résultats donnés dans le Tab. III. 7 montrent que :

- ✓ L'addition de (DDP) au milieu corrosif se traduit par une diminution des densités de courants de corrosion, notamment à la concentration optimale en inhibiteur.
- ✓ L'augmentation de la concentration en (DDP) entraîne une augmentation de l'efficacité de l'inhibition pour atteindre une valeur maximale de 95,50 % à  $5 \times 10^{-4} M$ .
- ✓ La présence de (DDP) conduit à la variation du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers les potentiels positifs. De plus, nous pouvons noter que l'écart de potentiel de corrosion sont au voisinage de (52.3, 58.9, 89.3 et 115.2 mV) pour ( $10^{-5} M$ ,  $5 \times 10^{-5} M$ ,  $10^{-4} M$  et  $5 \times 10^{-4} M$ ), respectivement. Selon la littérature, lorsque la variation de ( $E_{corr}$ ) est supérieure à 85 mV par rapport au potentiel de la solution blanc, cela qui indique que l'inhibiteur est considéré comme un inhibiteur de type cathodique ou anodique, alors que lorsque le déplacement est inférieur à 85 mV, l'inhibiteur est considéré comme un type mixte. Dans notre cas, nous pouvons observer que le déplacement de ( $E_{corr}$ ) à ( $10^{-4} M$  et  $5 \times 10^{-4} M$ ) est supérieure à 85mV, mais à la concentration de ( $10^{-5} M$  et  $5 \times 10^{-5} M$ ) les valeurs de ( $E_{corr}$ ) sont inférieures à 85mV, ce qui signifie que le (DDP) peut être considéré comme un inhibiteur de type mixte avec une efficacité anodique prédominante [49].

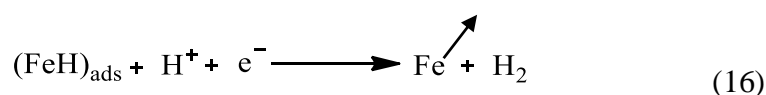
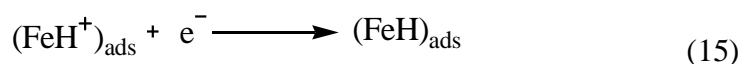
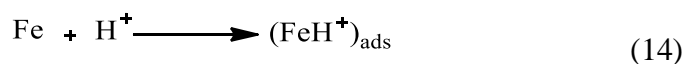
✓ Les valeurs des pentes anodiques et cathodiques de Tafel sont légèrement modifiées avec l'addition d'inhibiteur (DDP), suggérant que l'inhibiteur réduit la dissolution de l'acier doux en bloquant les sites réactifs anodiques et cathodiques sur surface de l'acier, sans modifier le mécanisme du processus de corrosion [50].

✓ La corrosion de l'acier doux dans la solution HCl peut être expliquée en terme de réactions chimiques [51, 52].

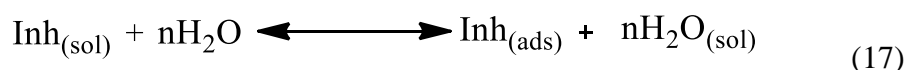
1- La réaction de dissolution anodique du fer en présence d'anion chlorure dans la solution d'acide chlorhydrique.



2- D'autre part, la réaction d'évolution d'hydrogène H<sub>2</sub> peut être représentée par :

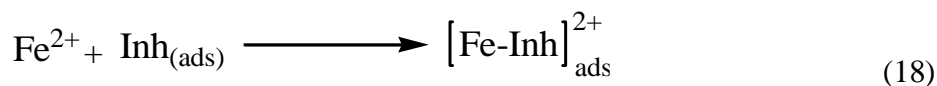


3- Il est généralement admis que le mécanisme d'adsorption implique le remplacement de molécules d'eau adsorbées à la surface du métal.



Où (n) est le nombre de molécules d'eau remplacées par un inhibiteur organique.

4- Les molécules d'inhibiteur peuvent ensuite se combiner avec du Fe<sup>2+</sup> fraîchement généré pour former des complexes métal-inhibiteur, selon l'équation (13). Il est donc possible de suggérer que la présence des ions chlorures (Cl<sup>-</sup>) sur la surface de l'acier peut faciliter l'adsorption les espèces positives par interactions électrostatiques [53].



### III. 4. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes de Nyquist et Bode pour l'acier doux dans HCl 1M à 303 K en absence et en présence de diverses concentrations en inhibiteur de pyrazole sont présentés dans la Fig III.10 et la Fig III. 11, respectivement. Ces diagrammes ont été obtenus après 1 heure d'immersion dans le HCl 1M à 303 K.

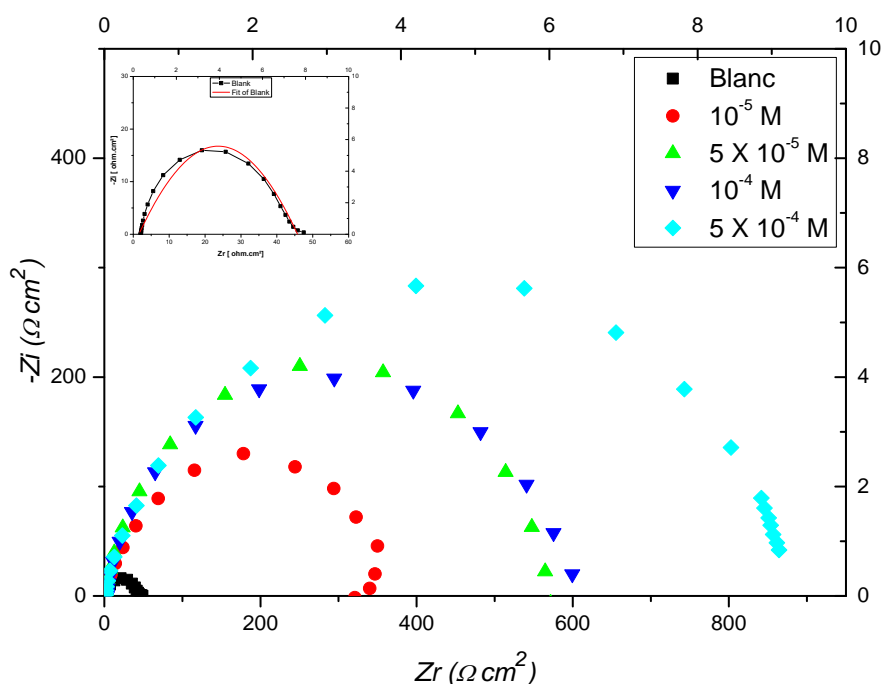


Figure. III. 11. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de (DDP) à 303 K.

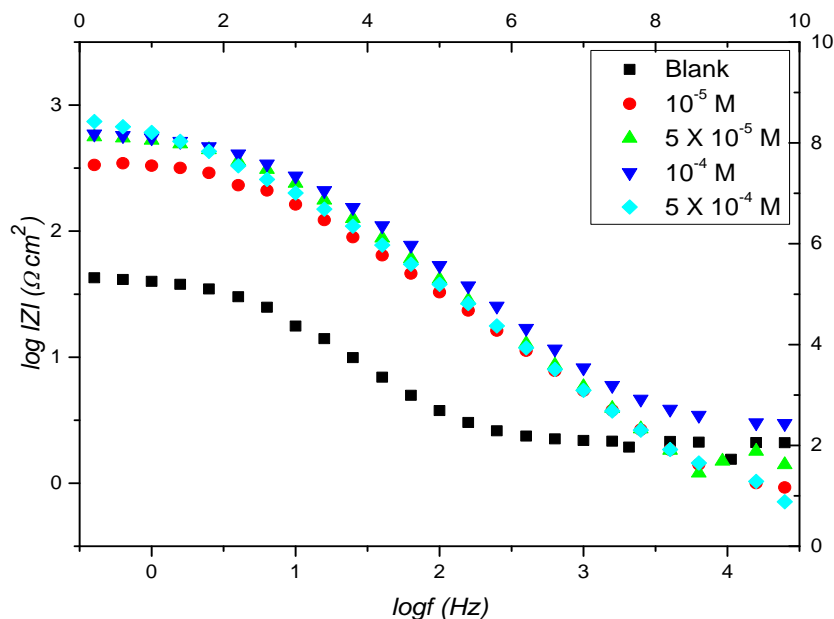


Figure. III .12. Diagrammes de Bode pour l'acier doux dans la solution HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de (DDP) à 303 K.

Les spectres d'impédance de la Fig III.9 sont présentés sous forme de demi-cercle dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration en (DDP). Cela indique que le processus de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M est contrôlé par le phénomène de transfert de charge et que l'ajout de (DDP) à la solution électrolytique inhibe la corrosion de l'acier sans affecter le mécanisme de corrosion de l'acier doux dans la solution acide [54]. De plus, il est clair que l'addition de (DDP) augmente la taille de la boucle capacitive par rapport à celle la solution non inhibée [55]. Ces résultats confirment l'évolution du film protecteur adsorbé à la surface de l'acier avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur (DDP) [56]. Les spectres d'impédances électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sont simulés par le schéma de circuit équivalent présenté dans la Fig III.12.

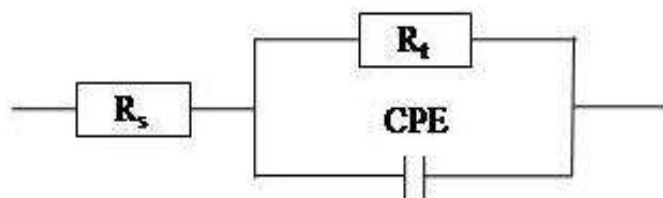


Figure. III. 13. Circuit équivalent des spectres d'impédance obtenus en présence de (DDP) dans HCl 1M.



Les paramètres d'impédances électrochimiques telles que la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), la capacité à double couche ( $C_{dl}$ ) et l'efficacité inhibitrice (P%) sont indiqués dans le Tab III.8. Les valeurs de (P%) sont calculées à partir des tracés de Nyquist, selon l'équation (10) suivante [57].

$$\%IE = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \quad (19)$$

Où  $R_t$  et  $R'_t$  sont les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec (DDP), respectivement.

**Tableau. III. 8. Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de (DDP) à 303 K.**

<i>Concentration DDP</i>	$R_t (\Omega \text{ cm}^2)$	$n$	$C_{dl} (\mu F/cm^2)$	$P\%$
<b>Blanc</b>	42.11	0.89	755.80	....
<b><math>10^{-5}</math></b>	347.60	0.84	81.48	87.88
<b><math>5 \times 10^{-5}</math></b>	571.70	0.78	69.60	92.63
<b><math>10^{-4}</math></b>	776.30	0.86	64.74	94.60
<b><math>5 \times 10^{-4}</math></b>	893.40	0.85	126.8	95.30

Les résultats obtenus à partir des diagrammes de Nyquist sont récapitulés dans le Tab. III.8. nous pouvons remarquer que :

- ✓ La résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration de (DDP) dans HCl 1 M.
- ✓ L'ajout de l'inhibiteur (DDP) conduit à une diminution des valeurs de la capacité de la double couche comparées à celles en absence de l'inhibiteur.
- ✓ La diminution de la capacité de la double couche est souvent due au remplacement progressif des molécules d'eau par les molécules inhibitrices (DDP) à l'interface de l'électrode, conduisant à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique en accord avec l'équation de Helmholtz [58].

$$C_{dl} = \frac{\epsilon^{\circ} \epsilon S}{d} \quad (20)$$

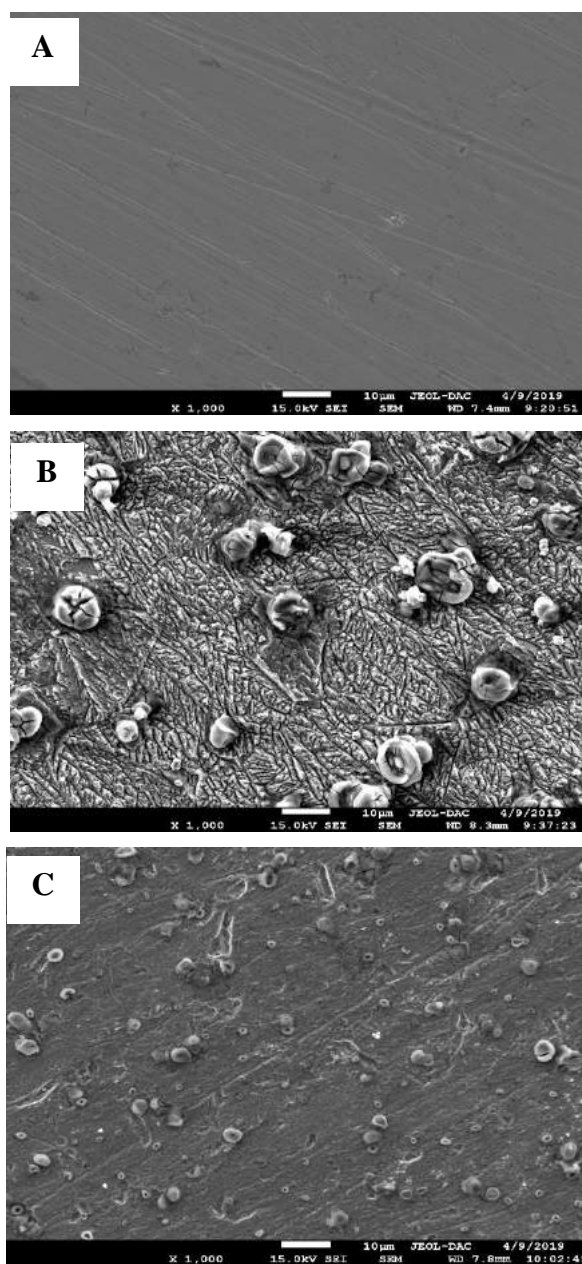
Où (S) est la surface d'électrode, ( $\epsilon^{\circ}$ ) permittivité de l'air, ( $\epsilon$ ) constante diélectrique locale et (d) l'épaisseur du film.

Le pouvoir protecteur de (DDP) augmente avec la concentration de (DDP) pour atteindre 95,30% ( $5 \times 10^{-4}M$ ), ce qui confirme l'efficacité de ce type de dérivé du pyrazole contenant l'entité carbothioamide (-CSNH<sub>2</sub>) [14].

Les valeurs de facteur d'hétérogénéités (n) pour la solution inhibée sont inférieures par rapport à la valeur de la solution non inhibée, suggérant l'adsorption des molécules de (DDP) sur la surface du métal.

### **III.3. 7. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie de surface de l'acier doux dans du HCl 1M sans et avec l'inhibiteur (DDP) a été observée à l'aide de microscopie électronique à balayage afin de montrer que l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'hétérocycle pyrazoline carbothioamide est due à la formation d'une couche organique protectrice. La Fig III.13 montre les photos de la surface de l'acier doux dans la solution HCl 1M après 24 h immersion en absence et en présence de composé (DDP à  $5 \times 10^{-4}M$ ). La Fig III.13(A) montre une surface uniforme ainsi que la présence des fissures due à la rugosité de l'acier. La Fig III. 13(B) de la surface de l'acier après immersion dans le HCl 1M non inhibé révèle l'attaque agressive du milieu corrosif sur la surface de l'acier. Par ailleurs, la présence d'inhibiteur de (DDP) dans la solution HCl 1M conduit à la formation d'un dépôt organique à la surface de l'acier, comme le montre la Fig III.13 (C). Par conséquent, l'action inhibitrice de cette molécule résulte de la formation d'un film organique protecteur à l'interface de Métal/HCl.



**Figure III. 14.** Images du MEB de la surface de l'acier : (A) avant immersion ; (B) après 24 h d'immersion dans HCl 1 M à 303 K ; (C) après 24 h d'immersion dans HCl 1 M +  $5 \times 10^{-4}$  M (DDP) à 303 K.

### III.4. Études de la chimie quantique

#### III.4. 1. Calcul DFT

L'inhibition de la corrosion au moyen de composés organiques dépend principalement de plusieurs facteurs, y compris les paramètres structurels, tels que la stéréochimie de la

molécule, la densité électronique, les orbitales frontières moléculaires et d'autres facteurs qui jouent un rôle déterminant dans le mécanisme d'inhibition de la corrosion [59, 60].

En général, les molécules organiques, notamment les composés hétérocycliques contenant des groupes fonctionnels, les d'hétéroatomes et les systèmes aromatiques conjugués, ont une grande capacité à agir en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Afin de trouver une relation entre l'efficacité d'inhibition et les propriétés structurales de (DDP), certains paramètres de la chimie quantique tels que le moment dipolaire ( $\mu$ ), l'énergie totale ( $E_{tot}$ ), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée ( $E_{HOMO}$ ), l'énergie de l'orbitale la plus faible moléculaire inoccupée ( $E_{LUMO}$ ), l'écart énergétique ( $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) et le volume moléculaire ( $V$ ) ont été calculés à l'aide de la méthode B3LYP / 6-31G\*. Les paramètres électroniques sont donnés dans le Tab. III.9. La structure optimisée (HOMO, LUMO) et la distribution électronique des orbitales moléculaire HOMO et LUMO est donné dans la Fig. III. 14.

Tableau. III. 9. Paramètres électroniques calculés du dérivé de pyrazole (DDP)

<i>Inh</i>	$\mu(D)$	$E_{tot}(Har)$	$E_{HOMO} (eV)$	$E_{LUMO} (eV)$	$\Delta E (eV)$	$V (cm^3/mol)$
<b>DDP</b>	9.72	-1526.83	-5.08	-1.94	3.14	340.57

La Fig. III. 14 révèle que les orbitales HOMO et LUMO de (DDP) donnent lieu à des interactions entre l'inhibiteur et la surface du métal. Cette figure montre aussi que la densité électronique est fortement concentrée sur le noyau pyrazolique, sur le système conjugué de (DDP) et sur le substituant carbothioamide, suggérant que ces positions sont considérés comme centres des interactions donneur-accepteur entre l'inhibiteur et la surface de l'acier [61].

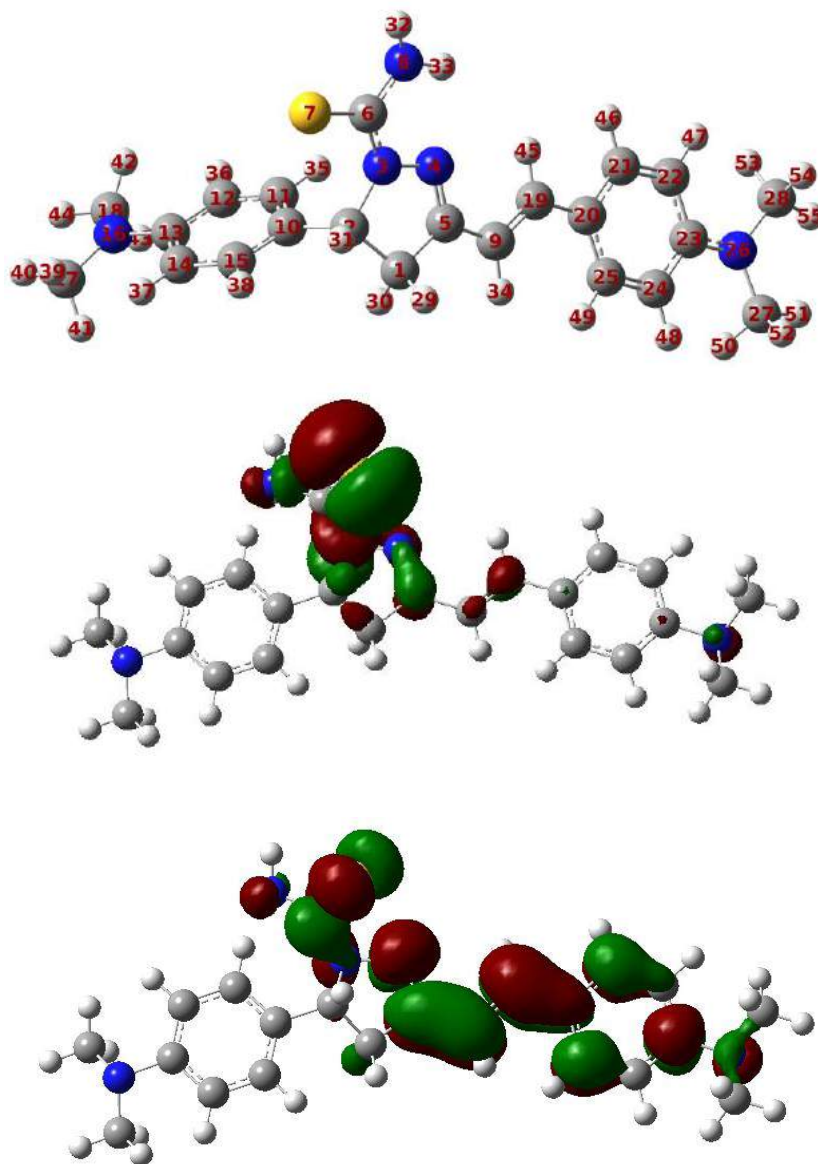


Figure III .15. Distribution électronique HOMO et LUMO du pyrazole (DDP) obtenue par la méthode B3LYP / 6-31G \*.

L'analyse des données du Tab. III.9 montre que l'énergie  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  et  $\Delta E$  calculées sont respectivement de -5.08 eV, -1.94 eV et de 3.14 eV. Selon la FMO (théorie des orbitales frontières), Une valeur de  $E_{HOMO}$  moins négative et un faible écart énergétique ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) impliquent la tendance des molécules inhibitrices à partager un ou plusieurs électrons avec l'orbitale vacante (d) des atomes de fer [62]. Par conséquent, ces résultats indiquent que les molécules (DDP) peuvent facilement transférer des électrons aux orbitales vacantes (d) de la surface du fer. En d'autres termes, les molécules (DDP) ont été fortement

adsorbées sur la surface de l'acier, impliquant le partage d'électrons afin d'obtenir une meilleure activité d'inhibition de la corrosion par rapport aux autres composés hétérocycliques de la même famille [14, 33, 60]. De plus, les valeurs croissantes du moment dipolaire ( $\mu = 9.72D$ ) et du volume moléculaire ( $V = 340.57 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) peuvent faciliter l'adsorption en influençant sur le processus de transport à travers la couche adsorbée en favorisant ainsi les interactions électrostatiques entre la charge métallique et les molécules chargées de l'inhibiteur [63]. Ces résultats montrent la performance de (DDP) par rapport aux molécules (DPC, DPCM) de la même famille de pyrazole [14].

### III. 4. 2. Indices de Fukui

Les indices de Fukui indiqués dans le Tab III.10 ont été calculés afin de prédire les meilleurs sites d'adsorption impliqués dans le transfert de charge en terme nucléophile et électrophile [64]. Les indices de Fukui pour l'attaque nucléophile et électrophile ont été calculés par la méthode (NPA : Natural Population Analysis) en utilisant l'équation (12) et (13).

$$fk(r)^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (12)$$

$$fk(r)^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (13)$$

Les données du Tab III.10 montrent que les valeurs les plus élevées de ( $f_k^+$ ) pour les attaques nucléophiles sont attribuées aux N4, S7 et C19, tandis que les valeurs les plus élevées de ( $f_k^-$ ) sont attribuées aux S7, ce qui indique que ces positions sont les sites privilégiés pour l'adsorption de (DDP) sur la surface du métal à travers le processus donneur-accepteur (Fig III. 15). Ces résultats sont en bon accord avec les structure optimisées, la distribution électronique HOMO et LUMO citées dans la Fig III.14. Cette constatation nous permet de calculer l'énergie d'interaction et l'énergie de la liaison pour la meilleure disposition de la molécule (DDP) sur la surface du fer, comme indiqué dans la figure (Fig. III.15). Les valeurs des énergies sont rapportées dans le Tab. III.11.

Tableau III.10. Indices de Fukui (DDP) pyrazole estimés par la méthode NPA

Atome $k$	$f_k^+$	$f_k^-$	Atome $k$	$f_k^+$	$f_k^-$
C 1	-0.01254	-0.00414	C 15	0.00261	-0.00057
C 2	0.00644	-0.00776	N 16	0.00977	0.08172
N 3	-0.00491	0.05164	C 17	-0.00353	-0.01286
<b>N 4</b>	<b>0.11707</b>	0.02524	C 18	-0.00296	-0.01239
C 5	0.06665	0.01542	<b>C 19</b>	<b>0.14144</b>	0.02520
C 6	0.01070	-0.02174	C 20	-0.02612	0.02981
<b>S 7</b>	<b>0.12452</b>	<b>0.16483</b>	C 21	0.03801	0.01517
N 8	0.02312	0.02042	C 22	0.00970	0.02845
C 9	0.06110	0.03695	C 23	0.07868	0.02368
C 10	-0.02739	0.03681	C 24	0.00371	0.02494
C 11	-0.00734	-0.00361	C 25	0.06416	0.01205
C 12	0.00503	0.02657	N 26	0.02993	0.07652
C 13	0.01589	0.00956	C 27	-0.00836	-0.01252
C 14	0.00963	0.03630	C 28	-0.00839	-0.01262

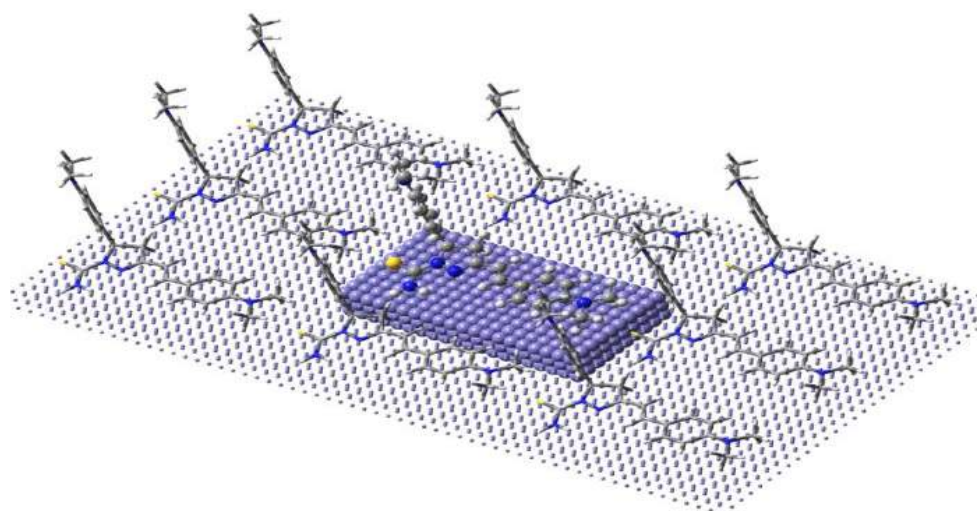


Figure. III. 16. La configuration la plus stable pour l'adsorption de pyrazole (DDP) sur la surface de l'acier



Tableau. III.11. Energie d'interaction et de la liaison pour (DDP) calculés par DFT

Système	Energie d'interaction (kcal/mol)	Energie de liaison (kcal/mol)
Fe-DDP/Vacuum	-21.11	21.11
Fe-DDP/HCl solution	-27.01	27.01

Les valeurs d'énergie d'interaction calculées du système (DDP-Fe) sous vide et de la solution HCl sont, respectivement ; -21.11 kcal / mol et -27.01 kcal / mol. La valeur plus élevée et négative de l'énergie d'interaction est due à la forte d'adsorption de la molécule (DDP) sur la surface du fer [65, 66]. En outre, la valeur positive élevée d'énergie de liaison pour l'inhibiteur (27.01 kcal/mol) suggère que le film organique protecteur formé par l'adsorption de (DDP) à l'interface Métal/HCl est stable et adhère à l'attaque acide. Ces résultats confirment la complémentarité entre les données expérimentales et les calculs de la chimie quantique [66].

### III.5. Conclusion

À partir des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- 1- Le (DDP) est considéré comme un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M. Les valeurs (P%) augmentent avec la concentration de (DDP) pour atteindre 96,60% à  $5 \times 10^{-4}$  M.
- 2- L'adsorption de (DDP) sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) indiquent que l'adsorption de pyrazole sur la surface de l'acier doux est chimiquement favorisée.
- 3- Le pyrazole (DDP) est classé comme inhibiteur de type mixte dans le HCl 1M. Les impédances électrochimiques confirment l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.
- 4- Analyse de surface par MEB montre la formation d'une couche organique, qui protège efficacement l'acier de l'attaque du milieu agressif.
- 5- Les calculs de la chimie quantique illustrent que le (DDP) peut être adsorbé sur la surface de l'acier selon le processus donneur-accepteur.



## Références bibliographiques

---

- [1] J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, 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 (2004) 111-121.
- [2] M.A. Migahed, Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2M HCl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 48-53.
- [3] I.I. Bergmann, *Corrosion Inhibitors*, Macemillan, New York, 1963.
- [4] Y.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Springer US, 1996.
- [5] K.M. Ismail, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7811-7819.
- [6] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, Inhibitive action of some bipyrazolic compounds on the corrosion of steel in 1 M HCl: Part I: Electrochemical study, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 373-379.
- [7] H. Ashassi-Sorkhabi, S. Moradi-Alavian, M.D. Esrafil, A. Kazempour, Hybrid sol-gel coatings based on silanes-amino acids for corrosion protection of AZ91 magnesium alloy: Electrochemical and DFT insights, *Progress in Organic Coatings*, 131 (2019) 191-202.
- [8] F.M. Abdelrazek, P. Metz, N.H. Metwally, S.F. El-Mahrouky, Synthesis and Molluscicidal Activity of New Cinnoline and Pyrano [2, 3-c] pyrazole Derivatives, *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 339 (2006) 456-460.
- [9] M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, F.F. Al-Blewi, M.R. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, I.-M. Chung, A new schiff base derivative as an effective corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: Experimental and computer simulations studies, *Journal of Molecular Structure*, 1168 (2018) 39-48.

- [10] A. Singh, K.R. Ansari, Y. Lin, M.A. Quraishi, H. Lgaz, I.-M. Chung, Corrosion inhibition performance of imidazolidine derivatives for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation water: Electrochemical, surface and theoretical studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95 (2019) 341-356.
- [11] A. Nazarov, N. Le Bozec, D. Thierry, Scanning Kelvin Probe assessment of steel corrosion protection by marine paints containing Zn-rich primer, *Progress in Organic Coatings*, 125 (2018) 61-72.
- [12] H. Idrissi, S. Ramadan, J. Maghnoij, R. Boulif, Modern concept of acoustic emission (AE) coupled with electrochemical measurements for monitoring the elastomer-coated carbon steel damage in phosphoric acid medium, *Progress in Organic Coatings*, 63 (2008) 382-388.
- [13] E.E. Elemike, H.U. Nwankwo, D.C. Onwudiwe, Experimental and theoretical studies of (Z)-N-(2-chlorobenzylidene) naphthalen-1-amine and (Z)-N-(3-nitrobenzylidene)naphthalen-1-amine, and their corrosion inhibition properties, *Journal of Molecular Structure*, 1155 (2018) 123-132.
- [14] H.B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, 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 (2016) 7085-7109.
- [15] F. El-Taib Heakal, S.K. Attia, S.A. Rizk, M.A. Abou Essa, A.E. Elkholy, Synthesis, characterization and computational chemical study of novel pyrazole derivatives as anticorrosion and antiscalant agents, *Journal of Molecular Structure*, 1147 (2017) 714-724.
- [16] R. A. Gupta, S. G. Kaskhedikar, Synthesis, antitubercular activity, and QSAR analysis of substituted nitroaryl analogs: chalcone, pyrazole, isoxazole, and pyrimidines, *Med Chem Res*, 22 (2013) 3863–3880
- [17] A.M. Farag, N. A. Kheder, K. M. Dawood, A. M. El Defrawy, A facile access and computational studies of new 4,5-biprazole derivatives, *Heterocycles*, 94 (2017) 1245-1256;
- [18] A. M. Farag, A. S. Mayhoub, S. E. Barakat, A. H. Bayomi, Synthesis of new N-phenylpyrazole derivatives with potent antimicrobial activity, *Bioorg. Med. Chem*, 16 (2008) 4569-4578.
- [19] M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, B. Mernari, F. Bentiss, Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3, 5-bis (n-pyridyl)-4-amino-1, 2, 4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid, *Corrosion science*, 50 (2008) 473-479.

[20] Gaussian 09, Revision A.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

[21] A.D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *The Journal of chemical physics*, 98 (1993) 1372-1377.

[22] S.F. Boys, F.d. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Molecular Physics*, 19 (1970) 553-566.

[23] H. B. Ouici, M. Belkhouja, O. Benali, R. Salghi, L. Bammou, A. Zarrouk, B. Hammouti, 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 (2015) 4617-4634.

[24] A. Singh, M. Talha, X. Xu, Z. Sun, Y. Lin, Heterocyclic Corrosion Inhibitors for J55 Steel in a Sweet Corrosive Medium, *ACS Omega*, 2 (2017) 8177-8186.

[25] R. Solmaz, E. Altunbaş, G. Kardaş, 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 (2011) 796-801.

[26] H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss, 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 (2017) 125-134.

- [27] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, Corrosion inhibition of mild steel in acidic media using newly synthesized heterocyclic organic molecules: Correlation between inhibition efficiency and chemical structure, in, AIP Publishing, 2015, pp. 020086.
- [28] R. Solmaz, 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 (2010) 3321-3330.
- [29] E.E. Oguzie, C. Unaegbu, C.N. Ogukwe, B.N. Okolue, A.I. Onuchukwu, Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives, *Materials Chemistry and Physics*, 84 (2004) 363-368.
- [30] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, 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 (2009) 620-634.
- [31] M.M. Osman, R.A. El-Ghazawy, A.M. Al-Sabagh, Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Materials chemistry and physics*, 80 (2003) 55-62.
- [32] M. Elachouri, M.S. Hajji, M. Salem, S. Kertit, J. Aride, R. Coudert, E. Essassi, Some nonionic surfactants as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solutions, *Corrosion*, 52 (1996) 103-108.
- [33] I.B. Obot, E.E. Ebenso, I.A. Akpan, Z.M. Gasem, A.S. Afolabi, Thermodynamic and density functional theory investigation of sulphathiazole as green corrosion inhibitor at mild steel/hydrochloric acid interface, *Int J Electrochem Sci*, 7 (2012) 1978-1996.
- [34] S.L. Granese, B.M. Rosales, C. Oviedo, J.O. Zerbino, The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1439-1453.
- [35] E. Khamis, The effect of temperature on the acidic dissolution of steel in the presence of inhibitors, *Corrosion*, 46 (1990) 476-484.
- [36] X. Li, S. Deng, H. Fu, T. Li, Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4089-4098.
- [37] I. Sekine, Y. Hirakawa, Effect of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid on the corrosion of SS 41 steel in 0.3% sodium chloride solution, *Corrosion*, 42 (1986) 272-277.

- [38] W.A. Badawy, K.M. Ismail, A.M. Fathi, Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 4182-4189.
- [39] A. Azim, L.A. Shalaby, H. Abbas, Mechanism of the corrosion inhibition of Zn Anode in NaOH by gelatine and some inorganic anions, *Corrosion Science*, 14 (1974) 21-24.
- [40] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenee, Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel by 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole in sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 671-678.
- [41] X. Sheng, Y.-P. Ting, S.O. Pehkonen, Evaluation of an organic corrosion inhibitor on abiotic corrosion and microbiologically influenced corrosion of mild steel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 7117-7125.
- [42] E. Cano, J.L. Polo, A. La Iglesia, J.M. Bastidas, A study on the adsorption of benzotriazole on copper in hydrochloric acid using the inflection point of the isotherm, *Adsorption*, 10 (2004) 219-225.
- [43] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, 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 (2005) 2915-2931.
- [44] W.H. Li, Q. He, S.-t. Zhang, C.-l. Pei, B.-r. Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 289-295.
- [45] F. Bensajjay, S. Alehyen, M. El Achouri, S. Kertit, Corrosion inhibition of steel by 1-phenyl 5-mercapto 1, 2, 3, 4-tetrazole in acidic environments (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1/3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 50 (2003) 402-409.
- [46] M. Şahin, S. Bilgic, H. Yılmaz, The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums, *Applied Surface Science*, 195 (2002) 1-7.
- [47] P. Singh, A. Singh, M.A. Quraishi, Thiopyrimidine derivatives as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: electrochemical and quantum chemical studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60 (2016) 588-601.
- [48] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO<sub>4</sub>, *Applied surface science*, 253 (2007) 6130-6139.

- [49] X. Li, S. Deng, H. Fu, Three pyrazine derivatives as corrosion inhibitors for steel in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Corrosion science*, 53 (2011) 3241-3247.
- [50] C. Cao, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, *corrosion science*, 38 (1996) 2073-2082.
- [51] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 420.
- [52] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6386.
- [53] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1881–1887.
- [54] H.B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (2012) 2304-2319.
- [55] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2254-2269.
- [56] A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 68–76.
- [57] Q. Qu, Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y. Liu, Z. Ding, Synthesis and evaluation of Tris-hydroxymethyl-(2-hydroxybenzylideneamino)-methane as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 51 (2009) 569-574.
- [58] A. E. Elkholy, F. Heikal, Electrochemical measurements and semi-empirical calculations for understanding adsorption of novel cationic Gemini surfactant on carbon steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *J. Mol. Struct.*, 1156 (2018) 473-482.
- [59] R.N. Singh, A. Kumar, R.K. Tiwari, P. Rawat, A combined experimental and theoretical (DFT and AIM) studies on synthesis, molecular structure, spectroscopic properties and multiple interactions analysis in a novel Ethyl-4-[2-(thiocarbamoyl) hydrazinylidene]-3, 5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate and its dimer, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112 (2013) 182-190.

- [60] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. RashvandAvei, Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N2O2 schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1 mol/L HCl, *Journal of Materials Science & Technology*, 30 (2014) 239-252.
- [61] M. Messali, H. Lgaz, R. Dassanayake, R. Salghi, S. Jodeh, N. Abidi, O. Hamed, Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: Electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies, *Journal of Molecular Structure*, 1145 (2017) 43-54.
- [62] L.M. Rodríguez-Valdez, W. Villamisar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martínez-Villafañe, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corrosion science*, 48 (2006) 4053-4064.
- [63] K. Babić-Samardžija, K.F. Khaled, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.* 240, 327–340 (2005)
- [64] H. Lgaz, O. Benali, R. Salghi, S. Jodeh, M. Larouj, O. Hamed, M. Messali, S. Samhan, M. Zougagh, H. Oudda, Pyridinium derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: electrochemical, surface and quantum chemical studies. *Der Pharma Chem.* 8 (2016) 172–190. Brought to you by| Google Googlebot-Web Crawler SEO Said et al.: C11H19N2I| 3 phthalazinone derivatives and their antihypertensive activities, *Eur. J. Med. Chem*, 39 (2004) 1089-1095.
- [65] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion , *Corrosion Science*, 52 (2010) 3331-3340.
- [66] X. Li, S. Deng, H. Fu, Blue tetrazolium as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2786-2792.

# CHAPITRE IV

---

*Etude de l'effet inhibiteur de l'isoxazole  
(DDO) sur la corrosion de l'acier doux  
dans le HCl 1 M*



## **IV. Effet de l'isoxazole (DOD) à l'inhibition de la corrosion**

### **IV.1. Introduction**

Les composés organiques constituent une des méthodes les plus utilisées dans la protection des aciers contre la corrosion dans les solutions acides [1-5]. En effet, les composés organiques, en particulier les hétérocycliques ont été largement étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Ce type de molécules contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et le soufre, ainsi que des cycles benzéniques, peuvent partager un ou plusieurs paires d'électrons avec la surface pour former un film organique protecteur, qui limite l'attaque agressive du milieu acide à la surface du métal [6-10]. Les hétérocycles isoxazoles sont souvent utilisés dans le domaine de la chimie médicinale, ils ont été étudiés par de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés chimiques et biologiques importantes. En plus, un grand nombre de dérivés d'isoxazole ont été préparés et testés en tant qu'inhibiteur de corrosion des aciers en milieu acide.

Dans le présent chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion d'un dérivé isoxazole nommé : le N,N-diméthyl-4-(3-phényl-4,5-dihydroisoxazol-5-yl)aniline (DOD) substitué en position 3 et 5 par des substituants phényles comme groupes donneurs d'électrons. Comme étant donné dans le chapitre III, le pouvoir anticorrosion de ce composé a été évalué par la méthode gravimétrique, les courbes de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La morphologie de la surface des échantillons d'acier sans et avec (DOD) dans la solution électrolytique a été observée pour confirmer la présence du film ou de la couche formée par l'adsorption de molécules (DOD) sur une surface en acier doux en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). L'étude de la chimie quantique (calculs DFT et l'analyse des indices de Fukui) a été effectuée pour prédire le mécanisme d'inhibition de cet inhibiteur et afin de corréler les paramètres structurels de (DOD) et son efficacité d'inhibition.

### **IV.2. Matériels utilisés**

#### **IV. 2. 1. Inhibiteur et solution**

La structure moléculaire de N,N-diméthyl-4-(3-phényl-4,5-dihydroisoxazol-5-yl)aniline (DOD) est indiquée dans la Fig. IV.1. Le composé a été testé comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans une solution de HCl 1M. La gamme de concentration utilisée dans cette étude est  $10^{-5}$ M,  $5 \times 10^{-5}$ M,  $10^{-4}$ M et  $5 \times 10^{-4}$ M.

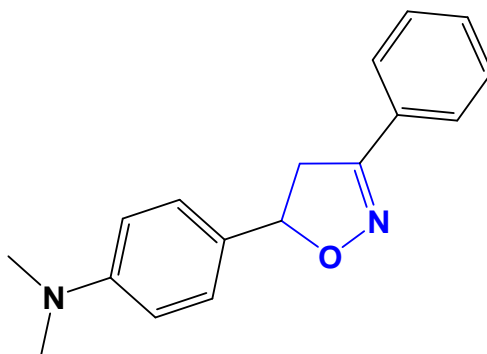


Figure VI. 1. Structure moléculaire du (DOD) isoxazole

### IV.3. Résultats et discussions

#### IV.3. 1. Effet de la concentration de DOD

La Fig IV.2 montre la variation de la perte de poids ( $\Delta W$ ) et la vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) de l'acier doux avec la concentration de (DOD) dans la solution HCl 1M à 303 K. L'augmentation de la concentration en inhibiteur diminue considérablement la perte de poids ( $\Delta W$ ), ainsi que la vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) de l'acier doux. Cet effet est souvent dû à l'adsorption des molécules de (DOD) et à la formation d'un film la surface en acier doux. Le pouvoir protecteur provient du caractère polaire de ce type d'inhibiteur [11]. Ce phénomène est attribué à la présence des systèmes conjugués, les hétéroatomes (oxygène et azote), l'entité diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), ainsi que du cycle isoxazole dans la structure (DOD). De plus, l'ajout de l'inhibiteur augmente le taux de recouvrement de la surface métallique en réduisant l'attaque agressive du HCl sur la surface en acier [12]:

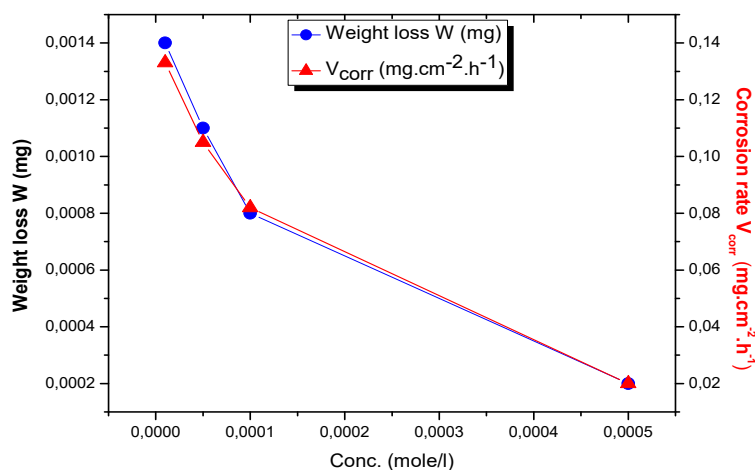


Figure. IV.2. Effet de la concentration de (DOD) sur la perte de poids ( $\Delta m$ ) et La vitesse de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) de l'acier doux après 1 h dans HCl 1 M à 303 K.

Les valeurs de vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) et d'efficacité d'inhibition (% IE) sont données dans le Tab. IV.1. Nous pouvons observer que la vitesse de corrosion diminue avec l'ajout de l'inhibiteur (DOD) au milieu corrosif ; d'autre part, l'efficacité d'inhibition (% IE) augmente avec l'augmentation de la concentration en isoxazole pour atteindre 92.00% pour ( $5 \times 10^{-4}$  M) à 303 K. Les résultats indiquent que (DOD) agit comme un excellent inhibiteur dans la solution de HCl 1M. La performance de ce type de molécule suggère une forte interaction du dérivé isoxazole [13, 14]. De manière générale, l'action inhibitrice des composés hétérocycliques dépend principalement des paramètres structuraux tels que la présence d'hétéroatomes, la nature des substituants et les propriétés électroniques (HOMO, LUMO, moment dipolaire...). Cette constatation a été démontrée dans de nombreux travaux [15-17].

Tableau. IV.1. Valeurs calculées de la vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) et de l'efficacité d'inhibition (P%) pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en l'absence et en présence de DDP à 303 K.

Inhibiteur	Conc. (mole/l)	Perte de poids $\Delta W$ (mg)	$v_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	P%
	Blanc	0.0044	0.50	----
DOD	$10^{-5}$	0.0014	0.140	72.00
	$5 \times 10^{-5}$	0.0011	0.100	80.00
	$10^{-4}$	0.0008	0.082	83.60
	$5 \times 10^{-4}$	0.0002	0.040	92.00

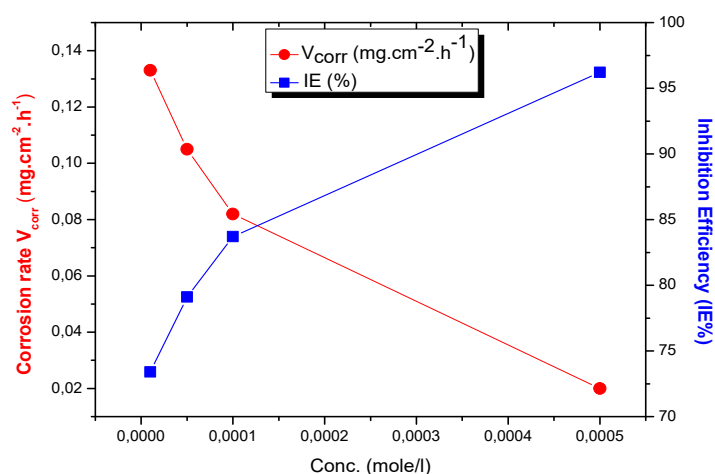


Figure. IV.3. Relation entre la vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) et l'efficacité d'inhibition (P%) avec la concentration de (DOD) dans HCl 1 M à 303 K.

### IV. 3. 2. Effet de la température sur l'activité de surface du DOD

La température est le facteur le plus important qui peut modifier le comportement des molécules organiques dans les solutions acides. Afin de déterminer l'efficacité de cet inhibiteur à des températures élevées, des mesures de perte de poids ont été effectuées dans du HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de (DOD) à 313 K, 323 K et 333K. Tab. IV.2 donne les valeurs de vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) de l'acier doux avec différentes concentrations d'isoxazoline (DOD) dans la solution de HCl 1M à 303, 313, 323 et 333K. On peut constater, que les valeurs de la vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) diminuent au fait à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente dans toutes les températures utilisées [18]. En revanche, celles-ci augmentent avec l'augmentation de la température du milieu en présence et en absence de (DOD) selon l'équation d'Arrhenius.

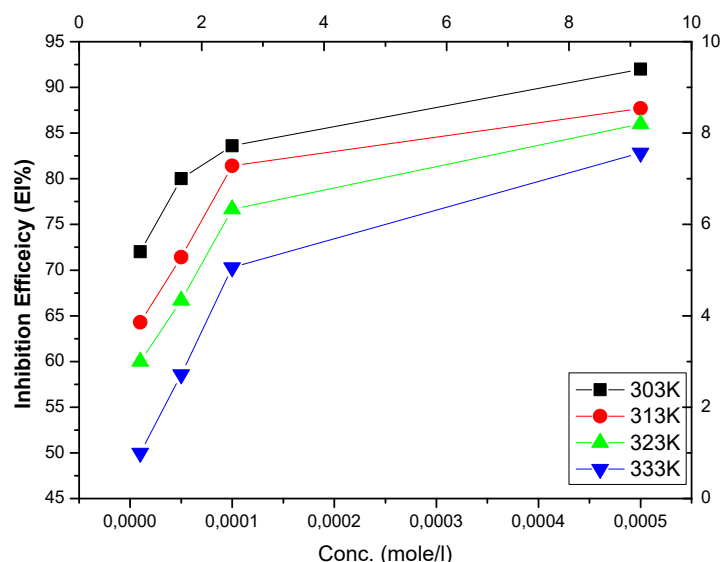


Figure. IV.4. Relation entre l'efficacité d'inhibition (P%) et la concentration de (DOD) dans HCl 1 M à T=303 K, 313 K, 323 K et 333K

Tableau. IV.2. Valeurs de vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) et de l'efficacité d'inhibition (P%) pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de (DOD) à  $T=303\text{ K}$ ,  $313\text{ K}$ ,  $323\text{ K}$  et  $333\text{ K}$ .

Température (K)	Conc (mol/l)	$v_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> . h)	P%
<b>303</b>	Blanc	<b>0.5</b>	----
	$10^{-5}$	0.140	72.00
	$5 \times 10^{-5}$	0.100	80.00
	$10^{-4}$	0.082	83.60
	$5 \times 10^{-4}$	0.040	<u>92.00</u>
<b>313</b>	Blanc	<b>0.7</b>	----
	$10^{-5}$	0.250	64.30
	$5 \times 10^{-5}$	0.200	71.43
	$10^{-4}$	0.130	81.42
	$5 \times 10^{-4}$	0.086	<u>87.71</u>
<b>323</b>	Blanc	<b>1.50</b>	----
	$10^{-5}$	0.600	60.00
	$5 \times 10^{-5}$	0.500	66.66
	$10^{-4}$	0.350	76.66
	$5 \times 10^{-4}$	0.210	<u>86.00</u>
<b>333</b>	Blanc	<b>3.50</b>	----
	$10^{-5}$	1.750	50.00
	$5 \times 10^{-5}$	1.450	58.60
	$10^{-4}$	1.040	70.30
	$5 \times 10^{-4}$	0.600	<u>82.85</u>

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir de la perte de poids pour différentes températures dans HCl 1M sont données dans le Tab. IV.2. Les résultats montrent que le maximum de (P%) était d'environ (92.00%,  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ), (87.71 %,  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ), (86.00 %,  $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ ) et (82.85 %,  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) à 303, 313, 323 et 333 K, respectivement, ce qui indique que le (DOD) agit comme un bon inhibiteur dans le HCl 1 M à cette concentration de  $5 \times 10^{-4}\text{M}$  [19, 20]. De plus, l'efficacité inhibitrice (P%) est légèrement modifiée à 313K,

tandis que celle-ci diminue considérablement à la température de 323 et 333K. Par exemple, l'efficacité inhibitrice (P%) est passée de (72.00%, 303 K) à (60.00%, 323 K) et (50.00%, 333K) pour la même concentration en inhibiteur ( $10^{-5}$ M). Cette constatation a été observée à faible concentration en (DOD), ce qui peut être due à la désorption des molécules inhibitrices de la surface de l'acier à température élevée [21]. Une diminution des valeurs d'efficacité d'inhibition avec une élévation de la température a suggéré l'adsorption physique (interactions faibles) des molécules inhibitrices sur la surface métallique [22].

#### **IV. 3. 2. Paramètres d'activation**

La relation entre la vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) de l'acier doux dans les milieux acides et la température absolue (T) est souvent exprimée par l'équation d'Arrhenius. Les paramètres apparents de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour la dissolution de l'acier doux DC06EK dans la solution de HCl 1M ont été calculés en utilisant l'équation d'Arrhenius donnée dans le chapitre. III (équation 5) [23]. La Fig. IV.5 présente les tracés Arrhenius de  $\ln(v_{corr}) = f(1/T)$  pour la corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1 M en absence et en présence d'inhibiteur(DOD) à des concentrations allant de  $10^{-5}$  M à  $5 \times 10^{-4}$ M. Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés en utilisant l'expression ( $E_a = \text{Pente} \times R$ ). Les résultats sont donnés dans le Tab. IV.3.

**Tableau. IV.3. Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations (DOD).**

<b>Inhibiteur</b>	<b>Concentration (mol/l)</b>	<b>A</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</b>
	Blanc	$1.32 \times 10^9$	0.9846	55.00
	$10^{-5}$	$2.30 \times 10^{11}$	0.9925	71.25
<b>DOD</b>	$5 \times 10^{-5}$	$5.52 \times 10^{11}$	0.9955	74.16
	$10^{-4}$	$1.50 \times 10^{11}$	0.9857	71.60
	$5 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{11}$	0.9975	74.50

Il est clair que les données du Tab. IV.3 montrent que tous les valeurs de l'énergie d'activation en présence de (DOD) sont supérieures à celle de son absence, indiquant que l'ajout de l'inhibiteur d'isoxazole a considérablement réduit la dissolution du métal en formant une barrière par adsorption de molécules (DOD) à l'interface Met/HCl [24, 25]. Selon la littérature, le plus élevé ( $E_a$ ) en présence d'inhibiteur par rapport à la solution blanc est dû aux interactions électrostatiques (processus d'adsorption physique) des molécules (DOD) à la

surface du métal. De plus, les valeurs élevées du facteur (A) en présence de (DOD) montrent l'augmentation de la cinétique du processus d'inhibition.

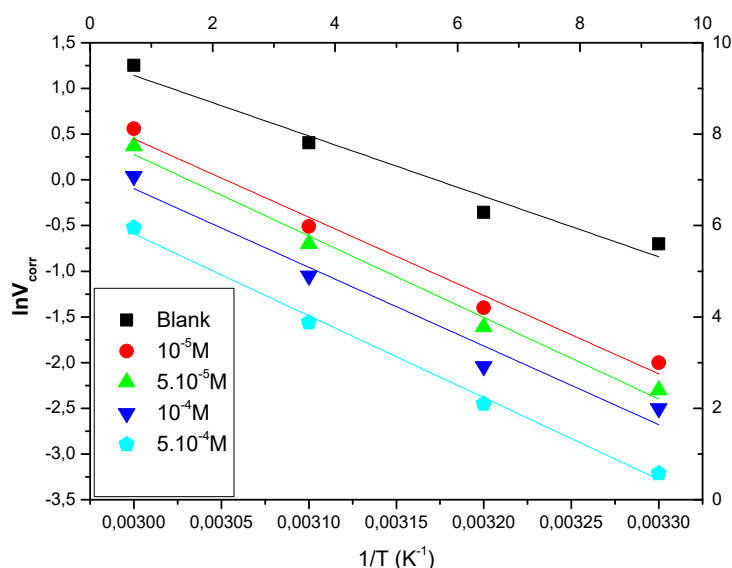


Figure. IV.5. Diagramme d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de DOD.

### IV.3. 3. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

La Fig. VI. 6 et la Fig. VI. 7 représente la variation de la quantité adsorbée en inhibiteur en fonction de sa concentration selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir décrit dans le chapitre. III (équation 6). Les coefficients de corrélations et les constantes d'adsorption ont été utilisés pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. IV. 4). Nous remarquons que les coefficients de corrélation linéaires sont de l'ordre de (1) et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité (1). Cela confirme que l'adsorption des molécules (DOD) suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir [26, 28]. Les valeurs de (K) sont utilisées pour calculer les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}$ ) par l'équation 8 donnée dans le chapitre. III.

Tableau. IV. 4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de (DOD) sur la surface d'acier doux dans HCl 1M 303, 313, 323 et 333 K.

Inhibiteur	T (K)	Coefficient de Régression (R <sup>2</sup> )	K <sub>ads</sub>	Pente	ΔG <sub>ads</sub> (kJ/mol)
<b>DOD</b>	303	0.9998	1.25 x 10 <sup>5</sup>	1.07	<b>-33.88</b>
	313	0.9998	1.05 x 10 <sup>5</sup>	1.12	<b>-34.53</b>
	323	0.9997	0.78 x 10 <sup>5</sup>	1.13	<b>-34.84</b>
	333	0.9995	0.51 x 10 <sup>5</sup>	1.17	<b>-34.74</b>

Le Tab. IV.4 montre que les valeurs obtenues de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) sont négatives confirmant que l'adsorption des molécules (DOD) sur la surface de l'acier est un processus spontané[29-31]. Généralement, les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) jusqu'à -20 kJ/mol sont cohérentes avec les interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) tandis que celles plus négatives que -40 kJ/mol impliquent un partage ou transfert d'électrons des molécules inhibitrices à la surface métallique (adsorption chimique) [32-35]. Dans le de (DOD) les valeurs calculées de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) sont : -33,88, -34,53, -34,84 et -34,74 kJ/mol à 303, 313, 323 et 333K respectivement. Les résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption de l'isoxazole (DOD) sur l'acier doux dans une solution de HCl 1M aux températures étudiées pourrait être une combinaison de la physisorption et de la chimisorption. Les valeurs élevées de la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) et ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) peuvent être attribuées à la forte adsorption des molécules inhibitrices de (DOD) à l'interface métal-solution [36]. Ces résultats sont souvent trouvés dans de nombreuses études utilisant des molécules d'isoxazole comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide [37]. La présence de l'hétéroatome, du système conjugué, du cycle isoxazole ainsi que de la structure du substituant aryle dans (DOD) favorise le partage d'électrons (transfert de charge) entre les molécules inhibitrices et l'orbitale de fer vacante (**d**) pour établir des liaisons de coordination (Chimisorption).



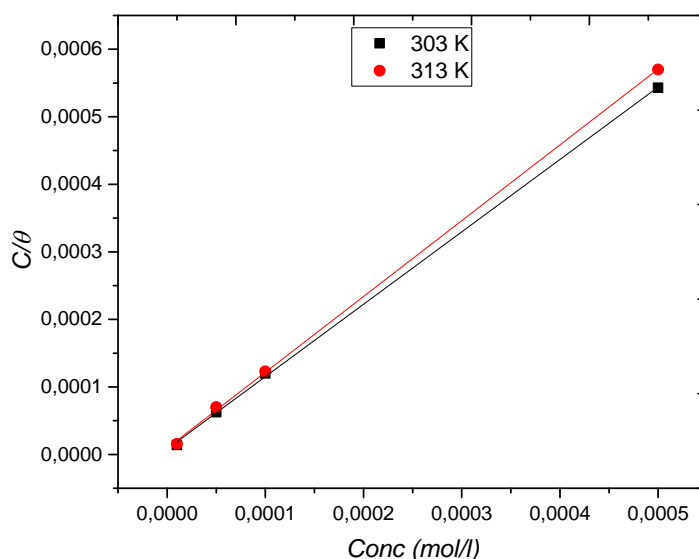


Figure. IV. 6. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (DOD) sur la surface de l'acier dans HCl 1 M à 303 et 313 K

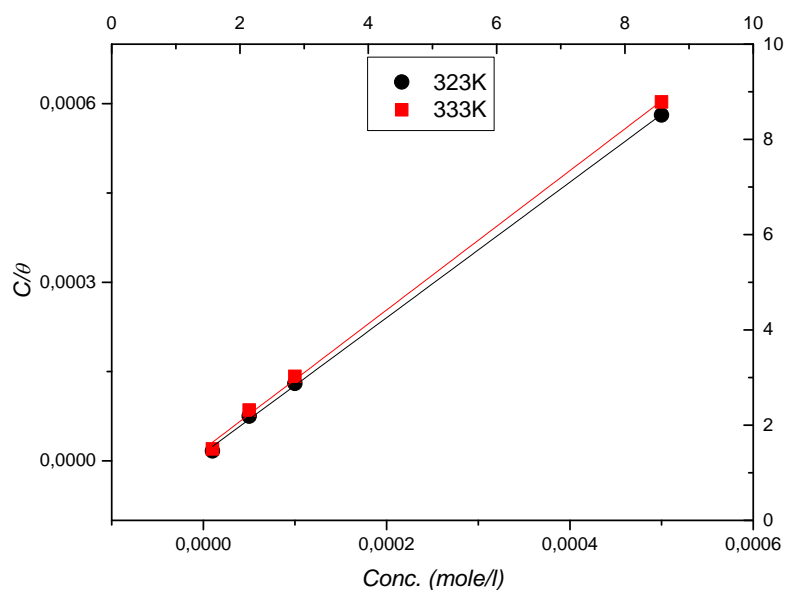


Figure. IV. 7. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (DOD) sur la surface de l'acier dans HCl 1 M à 323 et 333 K

Les interactions électrostatiques peut avoir lieu entre les molécules d'isoxazole chargées (DODH)<sup>+</sup> et les ions chlorure (Cl<sup>-</sup>) adsorbés à l'interface de l'électrode [51]. Le mécanisme

d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence de (DOD) dans une solution de HCl 1M peut être simulé comme suit.

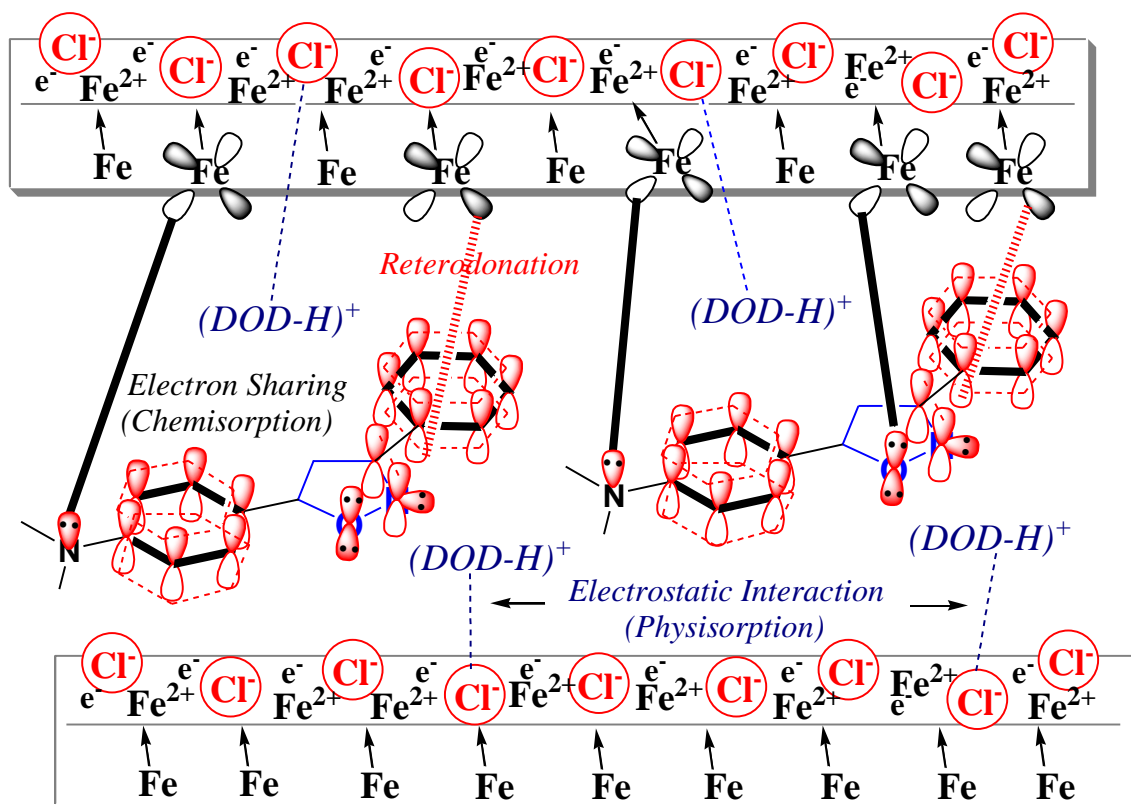


Figure IV.8. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence de DOD dans HCl 1M

#### IV.4. Mesures électrochimiques

##### IV. 4. 1. Courbes de polarisation potentiodynamiques

Les courbes de Tafel d l'acier doux dans la solution de HCl 1M sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur (DOD) sont donnés à la Fig IV. 9. Les paramètres de corrosion électrochimique tels que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), les pentes cathodiques et anodiques de Tafel ( $b_a$  et  $b_c$ ) et les valeurs d'efficacité d'inhibition (P%) sont donnés dans le Tab IV.5. d'après la Fig. IV.9, l'ajout de l'isoxazole (DOD) au milieu acide chlorhydrique réduit la dissolution anodique de l'acier doux et la réaction d'évolution cathodique de l'hydrogène, ce qui montre que les réactions anodiques et cathodiques pour l'acier doux ont été inhibées par la formation d'un film barrière

de molécules (DOD) entre le métal et le milieu considéré [38]. Les résultats montrent que l'adsorption de molécules (DOD) sur les sites actifs de l'acier doux diminuant le processus de la corrosion [39].

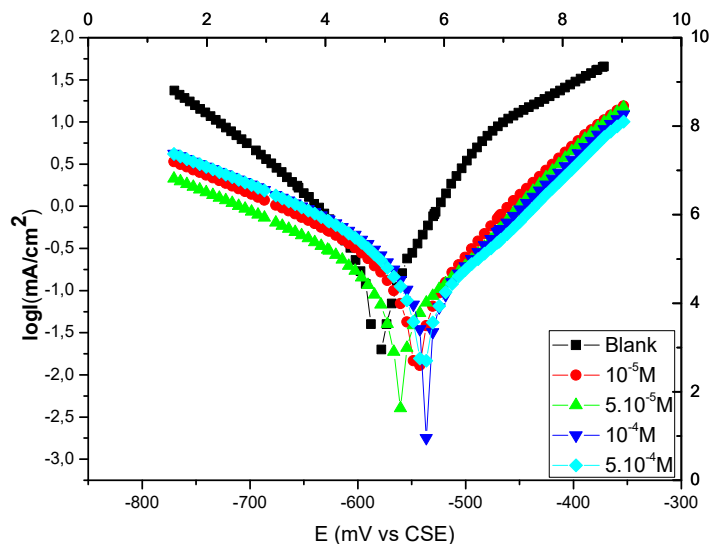


Figure IV.9. Courbes de Tafel de l'acier doux dans HCl 1 M avec différentes concentrations de (DOD) à 303 K.

Les paramètres électrochimiques du processus de corrosion cinétique ont été calculés à partir de l'extrapolation des lignes linéaires de Tafel au potentiel de corrosion et les résultats sont donnés dans le Tab IV.5. L'efficacité d'inhibition (P%) a été définie comme donné dans l'équation 9 (chapitre. III) :

Tableau IV.5. Paramètres cinétiques pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de (DOD) à 303 K.

DOD (mole/l)	$E_{corr}$ (mV vs. SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu A / cm^2$ )	Ba (mV/dec)	-Bc (mV/dec)	P (%)
Blanc	-583	290	73.1	95.6	....
$10^{-5}$	-548	113.10	88.3	124.4	61.00
$5 \times 10^{-5}$	-563	92.80	119	129.9	68.00

$10^{-4}$	-539	69.20	76.8	74	76.14
$5 \times 10^{-4}$	-542	48.90	79.4	67.6	83.13

Les données du Tab IV.5 montrent que :

✓ La densité du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) a considérablement diminué avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteur (DOD) dans la solution de HCl 1M. L'efficacité d'inhibition (P%) augmente avec l'ajout de (DOD) pour atteindre 83,13% pour  $5 \times 10^{-4}$ M à 303 K.

✓ La présence de (DOD) dans la solution d'HCl 1M fait déplacer les valeurs de potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers des valeurs moins négatives par rapport à celle obtenu en l'absence d'inhibiteur (DOD). Le changement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) dans cette étude est inférieur à  $\pm 85$ mV, ce qui signifie que l'isoxazole étudié peut être classé comme un inhibiteur de type mixte [37, 40].

✓ Le faible changement dans les valeurs de la pente de Tafel ( $b_a = 73,1$  à  $79,4$  mV/déc) et ( $b_c = 95,6$  à  $67,6$  mV /déc) confirme que l'action inhibitrice des molécules (DOD) est due à la formation d'une couche organique bloquant les sites actifs sans modifier le mécanisme d'inhibition [41, 42].

#### IV. 4. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist pour l'acier doux dans HCl 1 M à 303 K en absence et en présence de diverses concentrations d'inhibiteur d'isoxazole sont donnés dans la Fig IV.10. Ces diagrammes ont été obtenus après 1h d'immersion dans le HCl 1M à 303 K. On peut être observé à partir de cette figure que, les diagrammes de Nyquist en acier doux dans HCl 1 M en l'absence et la présence de diverses concentrations de (DOD) sont présentés sous forme de demi-cercle dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de (DOD) [43]. Ce résultat indique la formation d'une couche organique par adsorption progressive des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier et que le processus de corrosion de l'acier

doux est contrôlé par le mécanisme de transfert de charge [44, 45]. Cependant, nous pouvons signaler que les tracés d'impédances pour la solution à blanc et pour chaque concentration (DOD) ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela peut être attribué à la dispersion de

fréquence en raison de l'hétérogénéité de la surface de l'acier due aux impuretés et de l'adsorption de l'inhibiteur (DOD) [46, 47]. Le circuit équivalent du système électrochimique (métal/1M HCl a été ajusté en fonction du spectre d'impédance et de données obtenu dans les courbes de Nyquist, comme le montre la Fig IV.10.

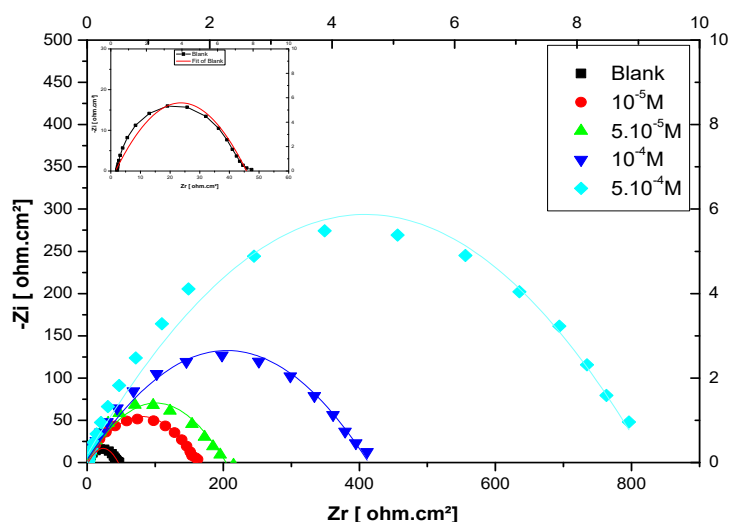


Figure IV.10. Tracés de Nyquist de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de DOD à 303K.



Figure IV. 11. Circuit électrique équivalent des spectres d'impédance obtenus pour le (DOD) dans HCl 1M

Les paramètres d'impédance électrochimique de la résistance au transfert de charge ( $R_t$ ), de la capacité à double couche ( $C_{dl}$ ) et de l'efficacité d'inhibition (P%) sont donnés dans le Tab IV.6.

Les valeurs (% IE) sont calculées par la résistance au transfert de charge obtenue à partir des tracés de Nyquist, selon l'équation 19 (Chapitre. III) [48].

Tableau IV.6. Paramètres d'impédance et efficacité d'inhibition pour la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M avec différentes concentrations de (DOD) à 303K.

Conc.	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	P%
Blanc	42.11	755.80	.....
$10^{-5}$	160.30	277.80	73.73
$5 \times 10^{-5}$	217.3	92.25	80.62
$10^{-4}$	407.70	123.30	89.67
$5 \times 10^{-4}$	806.50	78.93	94.78

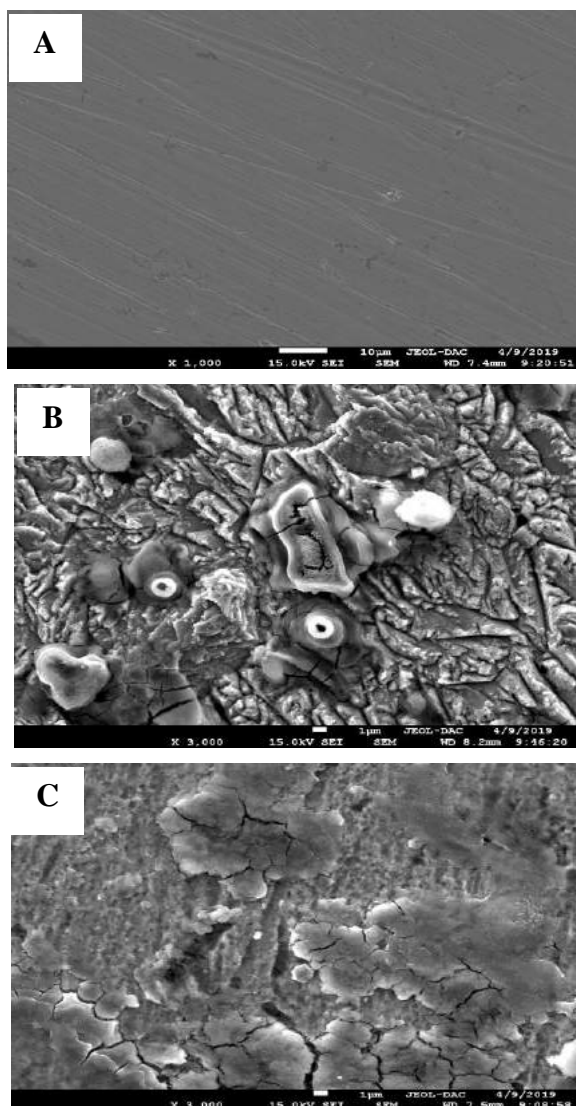
Les résultats dans Tab IV.6 indiquent :

✓ L'augmentation des valeurs de la résistance au transfert de charge ( $R_i$ ) avec l'ajout de la concentration (DOD) dans HCl 1M. En revanche, les valeurs de la capacité double couche ( $C_{dl}$ ) sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de (DOD) par rapport à celles en l'absence de l'inhibiteur, ce qui est souvent due à la formation d'un film protecteur des molécules (DOD) à l'interface de l'électrode en réduisant la dissolution de l'acier et protégeant le métal contre les attaques acides [49]. Les valeurs d'efficacité d'inhibition (P%) augmentent avec la concentration de (DOD) pour atteindre 95.78 % à ( $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) ce qui confirme également que le dérivé d'isoxazole étudié est plus efficace dans le HCl 1M par formation d'un film protecteur à cette concentration [50].

#### IV. 5. Analyse de surface par (MEB)

La Fig IV.12 montre les photos MEB de la surface (MS) après immersion pendant 24h dans HCl 1M en l'absence et en présence de  $5 \times 10^{-4}\text{M}$  d'inhibiteur (DOD). On observe à partir de la Fig IV.12(B) que la surface de l'acier doux après immersion 24h dans HCl 1M non inhibé est fortement endommagée par l'attaque agressive du milieu acide sur la surface du métal. En effet, il est clair que la présence d'inhibiteur (DOD) dans la solution de HCl 1M conduit à la formation d'un dépôt organique sur la surface de l'acier comme le montre la Fig

IV. 12 (C). Par conséquent, l'action inhibitrice de ce type de composé isoxazole peut être liée à la formation d'un film stable à l'interface Métal/ HCl, qui empêche ainsi l'attaque agressive du milieu à la surface de l'acier étudié. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus à partir des mesures de perte de poids et les mesures électrochimiques.

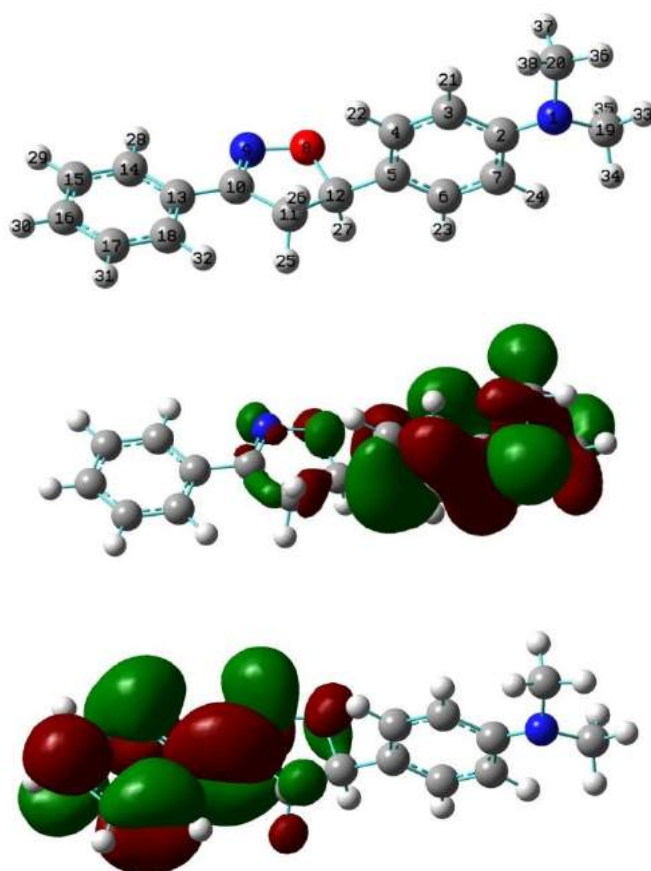


*Figure IV.12. Analyse MEB de la surface d'acier doux : (A) avant immersion ; (B) après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 303 K ; (C) après 24 h d'immersion dans  $5 \times 10^{-4}M$  (DOD) + HCl 1M à 303 K.*

## IV. 6. Études chimiques quantiques

### IV.6. 1. Calculs DFT

Afin de comprendre le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'inhibiteur (DOD) et afin d'étudier la relation entre la structure moléculaire de l'isoxazole et leurs propriétés inhibitrices, des calculs chimiques quantiques ont été calculés [51, 52]. Les paramètres de réactivité ( $E_{\text{HOMO}}$ ), ( $E_{\text{LUMO}}$ ), l'écart énergétique ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ), le volume moléculaire ( $V$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ) ont été calculés en utilisant la méthode B3LYP / 6-31 ++ G \*\* et B97-D3 / 6-31G (d). La structure optimisée, la distribution électronique (HOMO, LUMO) et les paramètres quantiques calculés sont donnés dans la Fig IV.13 et Tab IV.7 respectivement.



*Figure IV.13. Structure optimisée, distribution électronique HOMO et LUMO de l'isoxazole (DOD) obtenu par la méthode B3LYP / 6-31G \*\*.*

*Tableau IV.7. Paramètres chimiques quantiques calculés du dérivé isoxazole (DOD)*

Inh	$\mu$	$E_{\text{tot}}$ (Har)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$V$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\chi$	$\eta$	$\sigma$
-----	-------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------	-------------------------------	--------	--------	----------



(D)									
DOD	5.84	1526.83	5.48	1.55	3.93	194.164	0.129	1.96	0.51

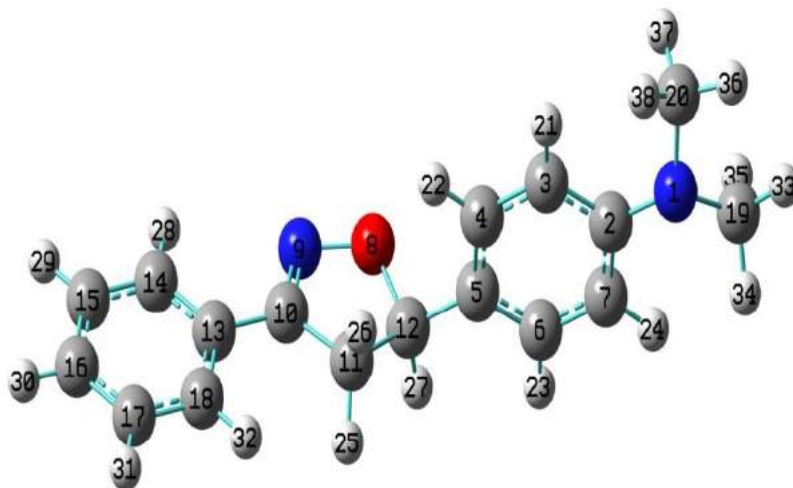
Fig IV.13 illustre que la distribution (HOMO) de (DOD) est fortement localisée sur le substituant N,N-diméthylaniline ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Ph-), et sur l'hétéroatome (N et O) ainsi que sur le cycle isoxazole, tandis que la distribution électroniques (LUMO) est majoritairement localisée sur le cycle benzénique en position (3) dans l'hétérocycle isoxazole, ce qui indique que ces sites peuvent considérer comme centres réactives pour les interactions donneur-accepteur entre les molécules inhibitrices et l'orbital(d) du fer. Les valeurs d'énergie (LUMO) et (HOMO) montrent la tendance du (DOD) à partager des électrons avec la surface métallique. De même, un faible écart d'énergie ( $\Delta E$ ) entraîne une adsorption plus forte et une efficacité d'inhibition plus élevée [53]. La valeur élevée du moment dipolaire 5.84 D a montré que le (DOD) peut facilement être absorbé dans le métal via des interactions électrostatiques (processus d'adsorption physique)[54]. Ces résultats ont été observés avec des molécules de la même famille d'isoxazole [37]. Cependant, de nombreux travaux montrent qu'il n'y a pas de relation entre le moment dipolaire et l'efficacité d'inhibition. En d'autres termes, certains auteurs ont suggéré qu'une augmentation du moment dipolaire entraîne une diminution de l'inhibition tandis que d'autres pensent que la diminution du moment dipolaire peut entraîner une augmentation de l'inhibition [55-58]. Une valeur élevée du moment dipolaire indique que (DOD) est considéré comme espèce hautement polaire et peut facilement offrir des électrons aux accepteurs. L'adsorption via le partage d'électrons pourrait se produire dans la partie de la molécule où ( $\sigma$ , paramètre local) a une valeur la plus élevée [59].

#### IV. 6. 2. Indices de Fukui

Tableau IV.8. Les indices de Fukui (DOD) isoxazole estimés à l'aide de la méthode NPA.

Atome k	qk(M)	qk(M+)	qk(M-)	f+	f-	f°
N 1	-0,50142	-0,21213	-0,50598	0,00456	<b><u>0,28929</u></b>	0,14693
C 2	0,19159	0,19613	0,18552	0,00607	0,00454	0,00531
C 3	-0,27031	-0,16768	-0,27263	0,00232	0,10263	0,05248
C 4	-0,17373	-0,17759	-0,17986	0,00613	-0,00386	0,00114
C 5	-0,13383	0,03533	-0,12669	-0,00714	<b><u>0,16916</u></b>	0,08101
C 6	-0,16749	-0,17552	-0,17475	0,00726	-0,00803	-0,00039
C 7	-0,27904	-0,16122	-0,28081	0,00177	<b><u>0,11782</u></b>	0,05980
O 8	-0,4675	-0,45321	-0,5355	<b><u>0,06800</u></b>	0,01429	0,04115
N 9	-0,1646	-0,15647	-0,35474	<b><u>0,19014</u></b>	0,00813	0,09914
C 10	0,22792	0,23415	0,0826	<b><u>0,14532</u></b>	0,00623	0,07578
C 11	-0,45446	-0,44742	-0,43853	-0,01593	0,00704	-0,00445
C 12	0,11127	0,09412	0,12866	-0,01739	-0,01715	-0,01727
C 13	-0,0931	-0,09476	-0,15141	<b><u>0,05831</u></b>	-0,00166	0,02833
C 14	-0,18294	-0,18048	-0,28418	<b><u>0,10124</u></b>	0,00246	0,05185
C 15	-0,2112	-0,21029	-0,22761	0,01641	0,00091	0,00866
C 16	-0,21014	-0,20672	-0,35406	<b><u>0,14392</u></b>	0,00342	0,07367
C 17	-0,19553	-0,19487	-0,22703	0,03150	0,00066	0,01608
C 18	-0,1988	-0,19663	-0,26914	<b><u>0,07034</u></b>	0,00217	0,03626
C 19	-0,36627	-0,38609	-0,36629	0,00002	-0,01982	-0,00990
C 20	-0,36612	-0,38627	-0,36612	0,00000	-0,02015	-0,01008
H 21	0,22567	0,24646	0,22404	0,00163	0,02079	0,01121
H 22	0,22078	0,24205	0,21887	0,00191	0,02127	0,01159
H 23	0,21916	0,24043	0,21687	0,00229	0,02127	0,01178
H 24	0,226	0,24688	0,22442	0,00158	0,02088	0,01123
H 25	0,24887	0,25472	0,22485	0,02402	0,00585	0,01494
H 26	0,24105	0,24864	0,21045	0,03060	0,00759	0,01910
H 27	0,20264	0,22024	0,17814	0,02450	0,01760	0,02105
H 28	0,22785	0,22882	0,20729	0,02056	0,00097	0,01077
H 29	0,22332	0,22425	0,20519	0,01813	0,00093	0,00953
H 30	0,223	0,22372	0,2051	0,01790	0,00072	0,00931
H 31	0,22285	0,22367	0,20471	0,01814	0,00082	0,00948
H 32	0,22709	0,2277	0,20627	0,02082	0,00061	0,01072
H 33	0,20991	0,23409	0,20917	0,00074	0,02418	0,01246
H 34	0,20377	0,23796	0,20329	0,00048	0,03419	0,01734
H 35	0,185	0,23782	0,18361	0,00139	0,05282	0,02711
H 36	0,20989	0,23416	0,20923	0,00066	0,02427	0,01247
H 37	0,18498	0,23825	0,18377	0,00121	0,05327	0,02724
H 38	0,20389	0,23774	0,20326	0,00063	0,03385	0,01724

La littérature montre que l'analyse des indices de Fukui peut être utilisée pour la détermination des centres d'adsorption possibles des inhibiteurs. De plus, les indices de Fukui peuvent aider à mieux comprendre les données expérimentales et à prédire les meilleurs sites d'adsorption pour les échanges nucléophiles et électrophiles [60]. Les indices Fukui répertoriés dans le Tab IV.8. indiquent que les valeurs les plus élevées de ( $f_{k+}$ ) pour l'attaque nucléophile sont associées aux atomes suivantes : N9 (0,19014), C10 (0,14532) du cycle isoxazole et à l'oxygène O8 (0,0068), tandis que la valeur élevée de ( $f_{k-}$ ) pour l'attaque électrophile se trouve sur N1 (0,28929) du substituant N, N-diméthylaniline, C5 (0,16961) et sur C7 (0,11782), ce qui montre que ces positions sont le site préféré pour l'adsorption de l'inhibiteur (DOD) par le processus donneur-accepteur (Fig IV.13.) [61]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec la structure optimisée, la distribution électronique HOMO et LUMO citées dans la Fig IV.14. En se basant sur ces résultats pour calculer l'énergie d'interaction et l'énergie de la liaison pour la configuration la plus stable de (DOD) sur la surface de l'acier doux comme le montre la Fig IV. 15. Les valeurs calculées de l'énergie d'interaction et de l'énergie de la liaison sont données dans le Tab IV.9.

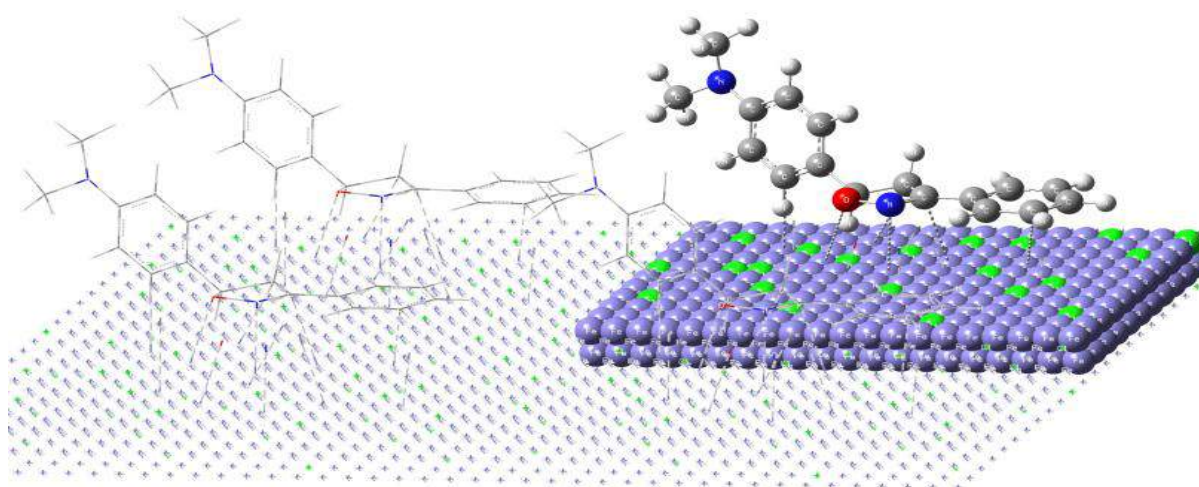


**Figure IV. 14.** Position des indices de Fukui pour l'attaque nucléophile et électrophile

**Tableau IV.9. Valeurs d'énergie d'interaction et de liaison pour (DOD) à l'aide de calculs DFT**

Systems	Interaction energy (kcal/mol)	Binding energy (kcal/mol)
Fe-DOD/Vacuum	-21.00	21.00
Fe-DOD/HCl solution	-29.03	29.03

Les valeurs d'énergie d'interaction calculées du système (DOD-Fe) dans le vide et la solution de HCl sont respectivement ; -21,11 et -29,01 kcal/mol. La valeur plus élevée et négative de l'énergie d'interaction est due à la forte adsorption de la molécule DOD sur la surface du fer [62, 63]. De plus, la valeur positive plus élevée de l'énergie de liaison pour l'inhibiteur cible (27,01 kcal / mol) suggère que la couche organique protectrice formée par l'adsorption de (DOD) à l'interface Métal/HCl est stable et adhère à l'attaque acide. Ces résultats confirment la complémentarité entre l'étude expérimentale et théorique[64].



**Figure IV. 15. La configuration la plus stable pour l'adsorption d'isoxazole (DOD) sur la surface de l'acier**

#### **IV.7. Conclusion**

D'après les résultats de l'étude expérimentale et théorique. Nous pouvons conclure que :

- 1-** L'isoxazoline (DOD) est un inhibiteur efficace pour la corrosion de l'acier dans le HCl 1 M. L'efficacité d'inhibition a augmenté avec la concentration de (DOD) pour atteindre 92.00 % ( $5 \times 10^{-4} \text{M}$ ) à 303 K.
- 2-** L'adsorption de (DOD) sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les données cinétiques ( $E_a$ ) et thermodynamiques ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) révèlent que l'adsorption de l'inhibiteur d'isoxazole sur la surface de l'acier implique à la fois l'adsorption physico-chimique.
- 3-** L'étude électrochimique montre que (DOD) agit comme un inhibiteur mixte dans 1M HCl, les mesures SIE révèlent que le processus de corrosion est contrôlé par le transfert de charge et la résistance au transfert de charge ( $R_{\text{ct}}$ ) augmente avec la concentration de (DOD), ce qui suggère la formation d'un film par les molécules inhibitrices de (DOD) à la surface de l'acier doux.
- 4-** L'analyse par le MEB révèle clairement la présence du film organique protecteur.
- 5-** Les résultats théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales. L'énergie d'interaction et de liaison montre que le (DOD) est fortement adsorbé à la surface de l'acier.

## Références bibliographiques

---

- [1] D. Asefi, M. Arami, N. M. Mahmoodi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1817–1821.
- [2] A. Meziani, D. Touraud, A. Zradba, M. Clausse, W. Kunz, *J. Mol. Liq.* 84 (2000) 301–311.
- [3] H. Akatsuka, M. Yamamoto, Y. Ohara, Y. Otsubo, *Colloids Surf. A* 326 (2008) 169–174.
- [4] R. Guo, T. Liu, X. Wei, *Colloids Surf. A* 209 (2002) 37–45.
- [5] S.Y. Shiao, V. Chhabra, A. Patist, M. L. Free, P. D. T. Huibers, A. Gregory, S. Patel, D. O. Shah, *Adv. Colloid Interface Sci.* 74 (1998) 1–29.
- [6] J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, 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 (2004) 111-121.
- [7] M. A. Migahed, Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2M HCl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 48-53.
- [8] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. BenkaDODur, Inhibitive action of some bipyrazolic compounds on the corrosion of steel in 1 M HCl: Part I: Electrochemical study, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 373-379.
- [9] C. M. Fernandes, L. X. Alvarez, N. E. dos Santos, A. C. Maldonado Barrios, E. A. Ponzio, Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion

inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses, *Corrosion Science*, 149 (2019) 185-194.

[10] S. Cao, D. Liu, H. Ding, J. Wang, H. Lu, J. Gui, Task-specific ionic liquids as corrosion inhibitors on carbon steel in 0.5 M HCl solution: An experimental and theoretical study, *Corrosion Science*, 153 (2019) 301-313.

[11] I. Sekine, Y. Hirakawa, Effect of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid on the corrosion of SS 41 steel in 0.3% sodium chloride solution, *Corrosion*, 42 (1986) 272-277.

[12] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole, *Corrosion Science* (2013)

[13] S. A. Ali, H. A. Al-Muallem, S. U. Rahman, M. T. Saeed, Bis-isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3070–3077.

[14] G. Trabanelli, in: F. Mansfeld (Ed.), *Corrosion Mechanism*, Marcel Dekker, New York, 1987.

[15] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, 2,5-Bis(n-Pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media, *Corrosion* 56 (2000) 733.

[16] Dileep Kumar Yadav, B. Maiti, M.A. Quraishi, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 52 (11) (2010) 3586–3598.

[17] J. Aljourani, K. Raeissi, M. A. Golozar, *Corr. Sci.* 51 (2009) 1836.

[18] E. Rashed, M. I. Hegab, R. E. Abdel-Megeid, N. Fathalla, F. M. E Abdel-Megeid, *Eur. J. Med. Chem.* 44 (2009) 3285.

- [19] R. A. Gupta, S. G. Kaskhedikar, Synthesis, antitubercular activity, and QSAR analysis of substituted nitroarylanalogs: chalcone, pyrazole, isoxazole and pyrimidine, *Med. Chem. Res.*, 22 (2013) 3863.
- [20] M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, B. Mernari, F. Bentiss, Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3, 5-bis (n-pyridyl)-4-amino-1, 2, 4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid, *Corrosion science*, 50 (2008) 473-479.
- [21] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1076.
- [22] Sk. A. Ali, M.T. Saeed, S.U. Rahman, The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 45 (2003) 53.
- [23] W. Li, L. Hu, Z. Tao, H. Tian and B. Hou, Experimental and quantum chemical studies on two triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acid media, *Materials and Corrosion* 62 (2011) 11
- [24] X. Li, S. Deng, X. Xie, G. Du, Synergistic inhibition effect of 5-aminotetrazole and 4,6-dihydropyrimidine on the corrosion of cold rolled steel in  $H_3PO_4$  solution, *Materials Chemistry and Physics* (2016) 1-14
- [25] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, Corrosion inhibition of mild steel in acidic media using newly synthesized heterocyclic organic molecules: Correlation between inhibition efficiency and chemical structure, in, AIP Publishing, 2015, pp. 020086.
- [26] A.U. Ezeoke, O. G. Adeyemi, O. A. Akerele, N. O. Obi-Egbedi, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 534–553.



- [27] X. H. Li, G. N. Mu, Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulfuric acid: weight loss study, electrochemical characterization, and AFM. *Appl. Surf. Sci.* 252, 1254–1265 (2005)
- [28] M. Yadav, S. Kumar, N. Tiwari, I. Bahadur, E. E. Ebenso, Experimental and quantum chemical studies of synthesized triazine, *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 151–167 derivatives as an efficient corrosion inhibitor for N80 steel in acidic medium.
- [29] İ. Dehri, M. Özcan, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 316–323.
- [30] E. E. Oguzie, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2993–2998.
- [31] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1628–1635.
- [32] M. B. Valcarce, M. Vazquez, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 313–321.
- [33] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO<sub>4</sub>, *Applied surface science*, 253 (2007) 6130-6139.
- [34] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S. S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2304-2319.
- [35] H. B. Ouici, M. Belkhouja, O. Benali, R. Salghi, L. Bammou, A. Zarrouk, B. Hammouti, 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 (2015) 4617-4634.
- [36] S. K. Shukla, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1990–1997.

- [37] N. A. Negm, F. M. Ghuiba, S.M. Tawfik, Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science* 53 (2011) 3566–3575.
- [38] E. Machnikova, K.H. Whitmire, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6024–6032.
- [39] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, 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 (2016) 7085-7109
- [40] E. A. Noor, A. H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154.
- [41] A. Singh, M. Talha, X. Xu, Z. Sun, Y. Lin, *ACS Omega*, 2 (2017) 8177-8186.
- [42] N. A. Negm, M. F. Zaki, Synthesis and characterization of some amino acid derived Schiff bases bearing nonionic species as corrosion inhibitors for carbon steel in 2N HCl, *J. Disper. Sci. Technol.* 30 (2009) 649-655.
- [43] I. Aiad, S. M. Shaban, H.Y. Moustafa, A. Hamed, Experimental investigation of newly synthesized gemini cationic surfactants as corrosion inhibitors of mild steel in 1.0 M HCl, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 54 (2018) 135-147.
- [44] M. El Achouri, S. Kertit, H. M. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. R. Infante, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of iron in 1MHCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- $\alpha,\omega$ -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide), *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267–273.

- [45] A. Fitoz, H. Nazır, M. Özgür, E. Emregül, K. Emregül, An experimental and theoretical approach towards understanding the inhibitive behavior of a nitrile substituted coumarin compound as an effective acidic media inhibitor, *Corrosion Science* .
- [46] P. Singh, M. A. Quraishi, Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitor: electrochemical and surface measurement, *Measurement*. 86 (2016) 114–124.
- [47] A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, Corrosion inhibitors for iron in hydrochloric acid solution by newly synthesized pyridazine derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1675–1684.
- [48] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of Armco iron in 1M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929–940.
- [49] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, Inhibitive action of novel Schiff base towards corrosion of API 5L carbon steel in 1 M hydrochloric acid solutions, *Trans. Indian Inst. Met.* 68 (2015) 729-739.
- [50] A. Singh, K. R Ansari, M. A. Quraishi, H. Lgaz, Y. Lin, Synthesis and investigation of pyran derivatives as acidizing corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid: Theoretical and experimental approaches, *J. Alloy. Compd.* 762 (2018) 347-362
- [51] Q. Qu, Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y. Liu, Z. Ding, Synthesis and evaluation of Tris-hydroxymethyl-(2-hydroxybenzylideneamino)-methane as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 51 (2009) 569-574.

- [52] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corrosion Science*, 44 (2002) 573-588.
- [53] R. N. Singh, A. Kumar, R. K. Tiwari, P. Rawat, A combined experimental and theoretical (DFT and AIM) studies on synthesis, molecular structure, spectroscopic properties and multiple interactions analysis in a novel Ethyl-4-[2-(thiocarbamoyl) hydrazinylidene]-3, 5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate and its dimer, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112 (2013) 182-190.
- [54] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. RashvandAvei, Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1 mol/L HCl, *Journal of Materials Science & Technology*, 30 (2014) 239-252.
- [55] M. Messali, H. Lgaz, R. Dassanayake, R. Salghi, S. Jodeh, N. Abidi, O. Hamed, Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: Electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies, *Journal of Molecular Structure*, 1145 (2017) 43-54.
- [56] L. M. Rodríguez-Valdez, W. Villamisar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martínez-Villafañe, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corrosion science*, 48 (2006) 4053-4064.
- [57] L. Guo, W. Dong, S. Zhang, Theoretical challenges in understanding the inhibition mechanism of copper corrosion in acid media in the presence of three triazole derivatives, *RSC Adv.* 4 (2014) 41956-41967.

- [58] Y. M. Tang, Y. Chen, W. Z. Yang, W. Liu, Z. S. Yin, J. T. Wang, Electrochemical and theoretical studies of thienyl-substituted amino triazoles on corrosion inhibition of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1553-1559.
- [59] L. L. Liao, S. Mo, H. Q. Luo, N. B. Li, Longan seed and peel as environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in acid solution: Experimental and theoretical studies, *J. Colloid Interface Sci.* 499 (2017) 110–119.
- [60] H. Zhao, X. Zhang, L. Ji, H. Hu, Q. Li, Quantitative structure – activity relationship model for amino acids as corrosion inhibitors based on the support vector machine and molecular design, *Corros. Sci.* 83 (2014) 261–271.
- [61] V. S. Sastri, J. R. Perumareddi, *Corrosion* 53 (1997) 617–622.
- [62] R. Chen, L. Guo, S. Xu, Experimental and Theoretical Investigation of 1-hydroxybenzotriazole as a corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6880e6895.
- [63] H. Lgaz, O. Benali, R. Salghi, S. Jodeh, M. Larouj, O. Hamed, M. Messali, S. Samhan, M. Zougagh, H. Oudda, Pyridinium derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: electrochemical, surface and quantum chemical studies. *Der Pharma Chem.* 8 (2016) 172–190.
- [64] A.Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3331-3340.

# CHAPITRE V

---

*Etude de l'effet inhibiteur d'un liquide ionique de la famille imidazole (IMD) sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M*

## V. Effet inhibiteur d'un liquide ionique de la famille imidazolium

Le liquide ionique (IMD) utilisé dans cette partie comme inhibiteur de corrosion est composé commercial appelé : le 1-Ethyl 3-méthyl imidazolium thiocyanate (IMD) se présente sous forme d'un liquide incolore de masse molaire 169.25g/mol, et une densité 1.14 g/ml, il a une bonne solubilité dans la solution de HCl. Cette molécule a été testée en tant qu'inhibiteur vert de la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1M. La structure moléculaire de cet hétérocycle est donnée dans la figure suivante :

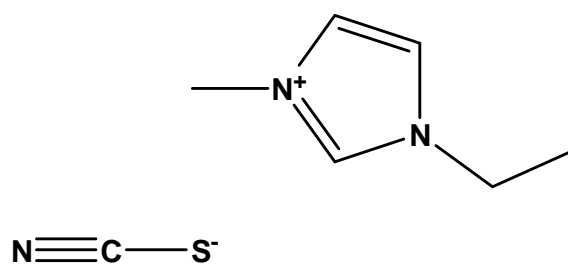


Figure. V.1. Structure moléculaire de 1-Ethyl 3-methyl imidazolium thiocyanate

### V. 1. Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de l'imidazolium

Les mesures de perte de masse (Tab.V. 1) effectuées sur le dérivé imidazolium (IMD) dans le HCl 1M a montré que ce dérivé inhibe la corrosion de l'acier doux à faible concentration, en effet la vitesse de corrosion diminué avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, tandis que le pouvoir inhibiteur augment avec sa concentration. L'efficacité inhibiteur passe de 51.18% pour la concentration de  $10^{-5}$ M à 84.10 % pour la concentration de  $5 \times 10^{-4}$  M. Ce comportement est souvent attribué à l'adsorption des molécules imidazolium sur la surface de l'acier en réduisant la vitesse de corrosion, et par conséquence, la dissolution du métal dans le milieu agressif est diminuée [1].

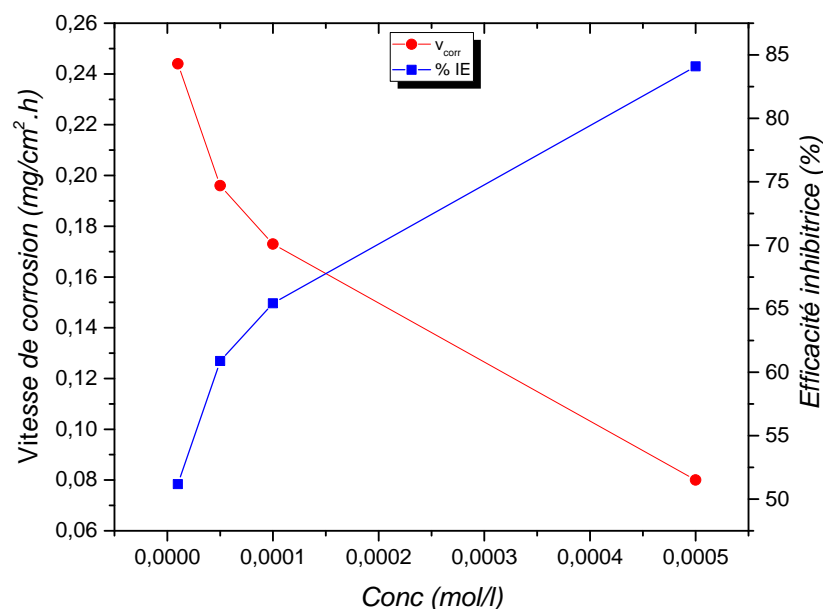
Tableau V.1. Efficacité d'inhibition et la vitesse de corrosion pour diverses concentrations en (IMD) sur l'acier doux dans la solution de HCl 1 M à 303K.

Inhibiteur	Conc (mol/l)	$v_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> . h)	P%
Imidazole	Blanc	0.50	----
	$10^{-5}$	0,244	51,18
	$5.10^{-5}$	0,196	60,88
	$10^{-4}$	0,173	65,42

5.10<sup>-4</sup>

0,080

84,10



**Figure. V. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice de (IMD) avec la concentration de l'inhibiteur à T=303 K**

## V. 2. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

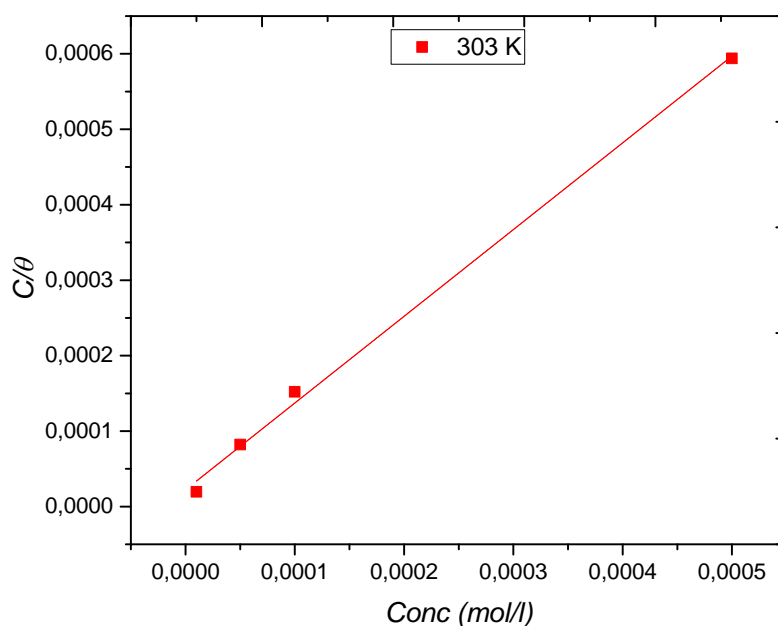
La figure. V.3 montre que la variation du rapport  $\frac{C}{\theta}$  en fonction de la concentration en inhibiteur (IMD) est linéaire pour T=303 K avec une valeur de la pente proche au égale (1), indiquant que l'adsorption de cette molécules sur la surface de l'acier doux en milieu HCl 1 M est probablement suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cette constatation est observée dans le cas de (DDP) et (DOD) à 303 K. En effet, lorsque l'adsorption des composés obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, cela montre la formation d'une monocouche et l'absence des interactions entre les molécules elles même. Le Tab. V. 2. Donne les valeurs thermodynamiques de l'adsorption de dérivé imidazolium à la surface de l'acier. Nous remarquons que la valeur de ( $\Delta G_{ads}$ ) est de signes négatifs indiquant la spontanéité du processus d'adsorption de ce dérivé sur la surface de l'acier [1-3]. Aussi la valeur élevée de la constante d'adsorption ( $K_{ads}$ ) montre aussi la forte adsorption de (IMD) sur la surface de l'acier à 303 K. En outre, la valeur de l'enthalpie libre d'adsorptions obtenue est autour de



(37.092 kJ/mole). Ce résultat révèle que (IMD) peut adsorber selon un processus d'adsorption chimique et physique sur la surface de l'acier en formant un film via un échange ou partage électrons entre l'acier et les doublets d'électrons libres (azote, système conjugué de l'hétérocycle imidazole) existent dans la structure de cette liquide ionique [4]. L'adsorption physique peut avoir lieu selon des interactions électrostatiques entre les cations imidazolium et les anions négatives (thiocyanate et chlorure) [1, 5].

**Tableau. V. 2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de (IMD) sur la surface d'acier doux dans HCl 1 M à 303 K.**

Inhibiteur	T (Kelvin)	Pente	$K_{ads}$	$R^2$	$\Delta G_{ads}$ (kJ/mole)
IMD	303	1,14	$4.5 \times 10^4$	0.9967	<b>-37.092</b>



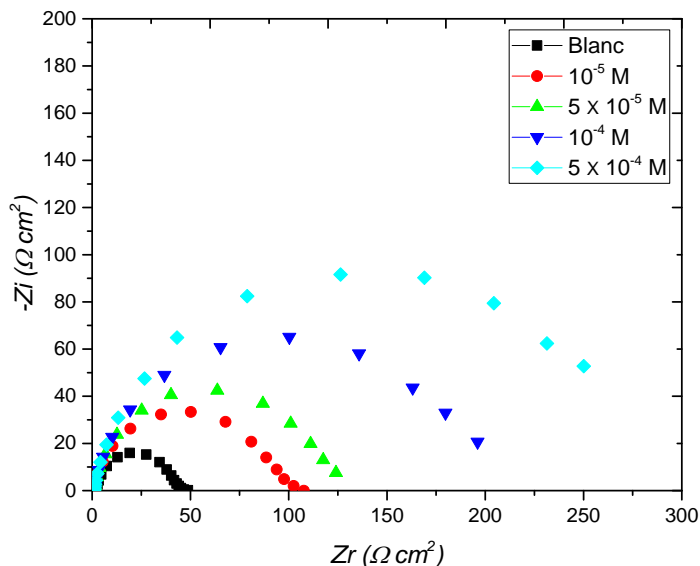
**Figure. V. 3. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en (IMD) à T= 303 K.**

### V. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations du (IMD) sont présentés dans la figures V. 4. Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [6], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur imidazolium et de la formation des couches organiques [7, 8].

Lorsque la concentration de l'inhibiteur passe de  $10^{-5}$  à  $5 \times 10^{-4}$  M, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue en absence d'inhibiteur est plus faible que celles obtenues en présence des différentes concentrations du (IMD). Ce résultat traduit l'influence de cette inhibiteur organique sur le processus à l'interface acier /milieu acide.

La figure V. 4 représente les diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier dans une solution HCl 1 M en absence et en présence de l'inhibiteur (IMD).



**Figure. V. 4. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de (IMD) à 303 K.**

Nous remarquons, pour toutes les concentrations en (IMD), la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ). A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la

résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du (IMD) dans les conditions opératoires considérées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation donnée dans le chapitre. III (équation 19):

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du (IMD) pour la corrosion de l'acier doux en milieu HCl1M obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont réunies dans le tableau. V. 3.

**Tableau. V. 3. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de ( $R_t$ ) pour différentes concentrations du MMI pour la corrosion de l'acier doux dans HCl1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique**

<i>Inhibiteur</i>	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	<i>P%</i>
<b>Blanc</b>	42.11	755.80	....
$10^{-5}$	100.4	250.4	58.05
$5 \times 10^{-5}$	122.4	363.9	65.59
$10^{-4}$	204.8	245.5	79.43
$5 \times 10^{-4}$	278.3	320.2	<u>84.86</u>

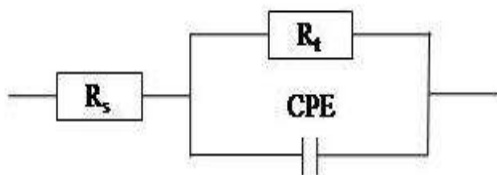
Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1 M avec et sans (IMD) sont regroupés dans le tableau V. 3 à partir au quel nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les valeurs de la résistance de transfert ( $R_t$ ) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration du (IMD). L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) et atteint une valeur maximale de 84.86 % à  $5 \times 10^{-4}$ M. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de perte de poids [9].
- Avec l'addition du (IMD), la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) diminue et passe de 755.88  $\mu F.cm^{-2}$ , pour la référence, à 320. 20  $\mu F.cm^{-2}$  pour  $5 \times 10^{-4}$  M du (IMD). Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [9].

En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz :

➤ Le (IMD) est plus efficace dans HCl 1 M.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal / solution, compatibles avec l'allure des courbes courant- tension stationnaires. Ainsi le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure V. 5, un élément de constant de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), l'ensemble est en série avec la résistance d'électrolyte ou solution ( $R_s$ ).



*Figure. V. 5. Le circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance*

**Tableau. V. 4. Comparaison de l'efficacité inhibitrice par la méthode gravimétrique, et la méthode des impédances électrochimiques.**

Inhibiteur	Conc (mol/l)	P% (Gravimétrie)	P% (Impédance)
	Blanc	----	----
<b>Imidazole</b>	$10^{-5}$	51,18	58.05
	$5 \cdot 10^{-5}$	60,88	65.59
	$10^{-4}$	65,42	79.43
	$5 \cdot 10^{-4}$	<u>84,10</u>	<u>84.86</u>

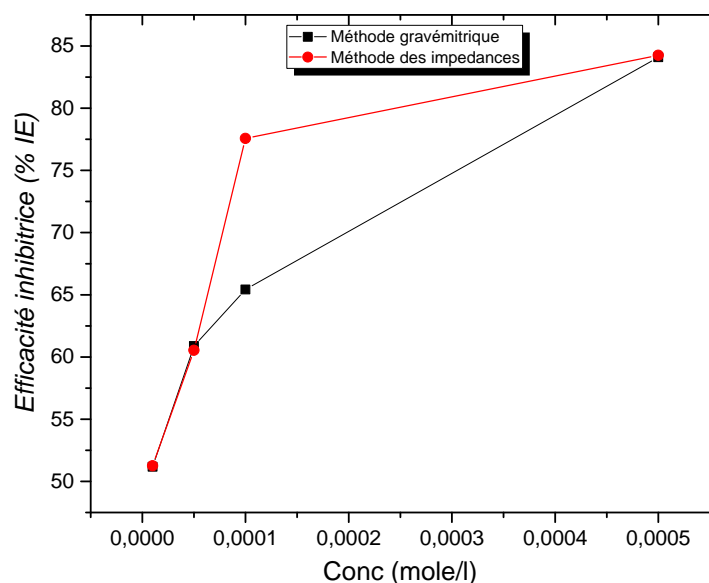


Figure. V. 6. Efficacité inhibitrice évaluée par la méthode gravimétrique et électrochimique en fonction de la concentration en (IMD) dans HCl 1M sur acier doux

#### V. 4. Etude théorique de l'inhibition de la corrosion

Afin de une meilleur interprétation aux résultats expérimentaux et pour prédire le mécanisme d'inhibition de la corrosion par la molécule d'imidazole, des paramètres chimie quantique : ( $E_{\text{HOMO}}$ ), ( $E_{\text{LUMO}}$ ), l'écart énergétique ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ), le volume moléculaire ( $V$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ) sont calculés. La structure optimisée, la distribution électronique (HOMO, LUMO) et les paramètres quantiques calculés sont donnés dans la Fig V.7 et Tab V.5, respectivement. D'après la Fig V.7, on remarque clairement que la distribution électronique HOMO est principalement localisée sur l'anoin thiocyanate ( $\text{NCS}^-$ ), tandis que la distribution électronique LUMO est située sur l'hétérocycle imidazolique, notamment sur les hétéroatomes d'azote et sur le système conjugué du motif imidazole, cela suggère que ces atomes ou groupes d'atomes sont fortement impliquer dans le partage d'électrons (transfert d'électrons) établit entre la surface de l'acier et la molécule (IMD) pour assurer une meilleur inhibition de la corrosion. Les valeurs des paramètres chimiques quantiques calculés sont données dans le Tab. V. 5. La valeur faible de  $\Delta E$  indique que cette molécule peut facilement adsorbée sur la surface de l'acier. Une valeur élevée du moment dipolaire dans notre cas (13.53 D) n'est pas souvent liée à la meilleur performance

inhibitrice, mais une polarité élevée peut augmenter les interactions électrostatiques entre les espèces inhibitrices et la surface de l'acier à travers l'effet synergique des anions du milieu (chlorure) comme le montre la figure (Fig. IV) cité dans le chapitre (IV). D'autres paramètres chimie quantique tel que hardness ( $\eta$ ), global softness ( $\sigma$ ), électronégativité ( $\chi$ ), potentiel d'ionisation ( $I = -E_{\text{HOMO}}$ ) et l'affinité électronique ( $A = -E_{\text{LUMO}}$ ) ont été calculés en utilisant les équations suivantes :

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I - A} \quad (2)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (3)$$

**Tableau. V. 5. Les paramètres chimiques quantiques calculés pour IMD**

Inh	$\mu$ (D)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	V (cm <sup>3</sup> /mol)	$\chi$	$\eta$	$\sigma$
IMD	13.53	-0.1778	-0.0547	-0.123	163.58	0.116	0.0615	16.26

Selon la littérature, une molécule avec une valeur élevée de ( $\eta$ ) est moins réactive, tandis qu'une grande valeur de ( $\chi$ ) indique que la molécule ne pourrait pas donner ces électrons facilement à un accepteur [10]. Le Tab. V. 5 montre que la molécule IMD a une valeur faible de ( $\eta$ ) et ( $\chi$ ), suggérant sa plus haute réactivité et capacité à transférer ses électrons à la surface du métal selon le processus donneur-accepteur. Les valeurs des indices de Fukui sont regroupées dans le tableau. V. 6. Les résultats révèlent que les valeurs élevées de ( $f_k^-$ ) sont attribuées aux atomes C1 (0,187840), C3 (0,186300), C2 (0,106960), tandis que les grandes valeurs de ( $f_k^+$ ) sont attribuées aux atomes S22 (0,693330) et N21 (0,344540). Par conséquent, les centres ont des indices de Fukui de l'attaque nucléophile ( $f_k^+$ ) élevées sont fortement situées sur l'entité thiocyanate (CNS<sup>-</sup>), cela indique que ces atomes donnent lieu à des interactions avec les espèces électrophiles. De plus, les molécules IMD chargées positivement peuvent facilement interagir avec les anions chlorures du milieu pour faciliter l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier [10].

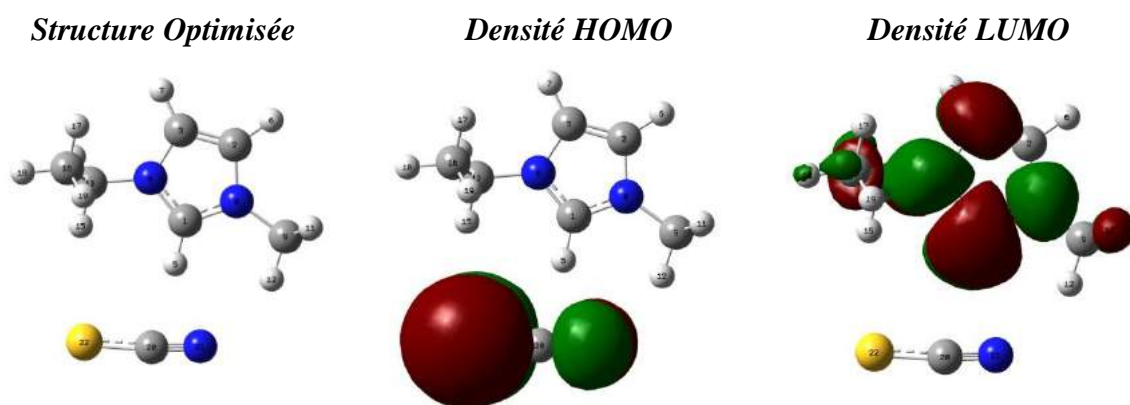


Figure V.7. Structure optimisée, distribution électronique HOMO et LUMO de l'imidazole (IMD) obtenu par la méthode B3LYP / 6-31G \*\*.

Tableau V.6. Les indices de Fukui (IMD) isoxazole estimés à l'aide de la méthode NPA.

Atome k	qk(M)	qk(M+)	qk(M-)	f+	f-	f°
C 1	0,29565	0,27244	0,10781	-0,023210	<u>0,187840</u>	0,082315
C 2	-0,06157	-0,04225	-0,16853	0,019320	<u>0,106960</u>	0,063140
C 3	-0,05827	-0,04303	-0,24457	0,015240	<u>0,186300</u>	0,100770
N 4	-0,35814	-0,35191	-0,40904	0,006230	0,050900	0,028565
H 5	0,30355	0,25748	0,2733	-0,046070	0,030250	-0,007910
H 6	0,26331	0,28044	0,22299	0,017130	0,040320	0,028725
H 7	0,26316	0,2786	0,21579	0,015440	0,047370	0,031405
N 8	-0,3579	-0,3473	-0,41049	0,010600	0,052590	0,031595
C 9	-0,4873	-0,48405	-0,4876	0,003250	0,000300	0,001775
H 10	0,24963	0,26714	0,21406	0,017510	0,035570	0,026540
H 11	0,24896	0,26763	0,22545	0,018670	0,023510	0,021090
H 12	0,30664	0,27816	0,29045	-0,028480	0,016190	-0,006145
C 13	-0,28179	-0,27101	-0,34188	0,010780	0,060090	0,035435
H 14	0,24968	0,26938	0,20888	0,019700	0,040800	0,030250
H 15	0,29332	0,25571	0,2755	-0,037610	0,017820	-0,009895
C 16	-0,70201	-0,70713	-0,718	-0,005120	0,015990	0,005435
H 17	0,23341	0,25438	0,22348	0,020970	0,009930	0,015450
H 18	0,26261	0,27143	0,22624	0,008820	0,036370	0,022595
H 19	0,25635	0,25094	0,24166	-0,005410	0,014690	0,004640
C 20	0,02929	-0,04634	0,03633	-0,075630	-0,00704	-0,041335
N 21	-0,59774	-0,2532	-0,59553	<u>0,344540</u>	-0,00221	0,171165
S 22	-0,35085	0,34248	-0,3863	<u>0,693330</u>	0,035450	0,364390

## **V. 5. Conclusion**

Les liquides ioniques sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide, même à faible concentrations. L'étude de l'effet inhibiteur d'un imidazolium à savoir le 1-Ethyl 3-méthyl imidazolium thiocyanate (IMD) vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1 M nous a permis de confirmer la performance de ces inhibiteurs et tirer les conclusions suivantes :

- (IMD) inhiber la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M même à faibles concentrations.
- L'effet inhibiteur de (IMD) augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.
- Adsorption du (IMD) suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les diagrammes de Nyquist montre l'augmentation de la résistance de transfert de charge avec la concentration de l'inhibiteur, ce comportement suggère la formation d'un film organique protecteur par l'adsorption des molécules (IMD) sur la surface de l'acier en bloquant les sites actifs dans la surface du métal.
- La molécule est adsorbée avec les hétéroatomes formant des liaisons donneur-accepteur d'électrons non appariés entre des hétéroatomes et des centres actifs de la surface du métal. En diminuant la vitesse de corrosion.



## Références bibliographiques

---

- [1] E. K. Ardakania, E. Kowsari, A. Ehsani, Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124195>.
- [2] A. Pourghasemi Hanza, R. Naderi, E. Kowsari, M. Sayebani, Corrosion behavior of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with 1,4-di [1'-methylene-3'-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid, *Corrosion Science*. 107 (2016) 96–106.
- [3] E. Kowsari, S.Y. Arman, M.H. Shahini, H. Zandi, A. Ehsani, R. Naderi, A. Pourghasemi Hanza, M. Mehdi, In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution, *Corrosion Science*. 112 (2016) 73–85.
- [4] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, M. Gong, L. Yin, Experimental and theoretical studies of two imidazolium-based ionic liquids as inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*. 95 (2015) 168–179.
- [5] P. Arellanes-lozada, O. Olivares-xometl, N. V Likhanova, I. V Lijanova, J.R. Vargas-garcía, R.E. Hernández-ramírez, Adsorption and performance of ammonium based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel, *Journal of Molecular Liquids*. 265(2018) 151–163.
- [6] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, *Corrosion.*, **37** (1981) 301.
- [7] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, **149** (1990).
- [8] W.J. Lorenz, *Dechemamono graphs 101*, Verlag Chemie, Weinheim **185** (1986).
- [9] T. Gu, Z. Chen, X. Jiang, L. Zhou, Y. Liao, M. Duan, H. Wang, Q. Pu, Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box-Behnken design optimization and mechanism probe, *Corrosion Science*. 90 (2015) 118–132.
- [10] A. Sehmi, H. B. Ouici, A. Guendouzi, M. Ferhat, O. Benali, and F. Boudjellal, *Corrosion Inhibition of Mild Steel by newly Synthesized Pyrazole Carboxamide Derivatives in HCl Acid Medium: Experimental and Theoretical Studies*, *Journal of The Electrochemical Society* (2020) DOI: 10.1149/1945-7111/abab25.

# *CONCLUSION GENERALE*

---

## Conclusion générale

---

Le contenu de ce travail subdivise en cinq chapitres suivants :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la corrosion et les différentes méthodes de protection contre le phénomène de corrosion, et en particulier dans le milieu acide.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés hétérocycliques à cinq chaînons tels que le pyrazole carbothioamide et l'isoxazole à partir des chalcones préalablement préparés par condensation aldolique d'un aldéhyde avec des cétones. Les composés à partir au quel nous nous sommes intéressés sont nommés systématiquement comme suit :

✓ (DDP) : le (E) -5- (4-(diméthylamino) phényl) -3- (4-(diméthylamino) styryl) -2,3-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide.

✓ (DOD) N,N-diméthyl-4-(3-phényl-4,5-dihydroisoxazol-5-yl)aniline

Troisième et le quatrième chapitre présentent l'étude de l'effet inhibiteur de (DDP) et (DOD) sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M. Cette étude a été réalisée en utilisant les mesures de perte poids, les mesures électrochimiques (Courbes de Tafel et les impédances électrochimiques). L'analyse de surface a également été réalisée par microscopie électronique à balayage MEB pour observer le film protecteur formé par l'adsorption des molécules inhibitrices de (DDP) et (DOD) sur la surface de l'acier. Les paramètres électroniques des hétérocycles et leurs effets sur l'efficacité inhibitrice de ces composés ont été calculés et discutés en faisant appel à la DFT.

Cinquième chapitre donne un aperçu sur l'utilisation d'un liquide ionique commercial de la famille des composés imidazolium comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M. Cette étude est réalisée par les mesures gravimétriques et électrochimiques.

Au cours de ce travail nous avons mis en évidence la réaction de *Claisen-Schmidt* ou la condensation aldolique pour préparer les chalcones. Ces derniers sont utilisés pour accéder aux noyaux pyrazolique et isoxazolique via la cyclocondensation intermoléculaire entre les chalcones préalablement synthétisés avec le thiosemicarbazide et l'hydroxylamine, respectivement. En effet ce procédé permettant l'obtention des produits de bonne pureté avec des rendements similaires avoir élevés à ceux trouvés dans la littérature.

La méthode de perte de masse constitue une première approche pour l'étude de l'action inhibitrice des hétérocycles sur la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration, le temps d'immersion ainsi que la température sur le pouvoir

## Conclusion générale

---

inhibiteur a été étudiée par les mesures de perte de poids. L'effet de la concentration montre que l'efficacité maximale correspondante à la concentration de ( $5 \times 10^{-4}M$ ), avec des taux égale à (96.60%, 92.00% et 84.10%) pour le (DDP), (DOD) et (IMD), respectivement, au-delà de cette concentration le pouvoir inhibiteur des hétérocycles reste stable est constant. On autre, l'augmentation de l'efficacité s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion dans l'intervalle de concentration utilisées. Ces résultats montrent clairement que le (DDP) est plus efficace dans le HCl.

L'influence de la température a été menée à 303, 313, 323 et 333 K. Les données obtenues illustrent que l'augmentation de la température se traduit par une diminution de l'activité inhibitrice pour les inhibiteurs utilisés, notamment dans les faibles concentrations. En effet, le pouvoir inhibiteur de (DDP) est légèrement changé avec l'élévation de la température à la concentration  $5 \times 10^{-4} M$  (96.60% à 303 K, 96.30% à 313 K, 94.60% à 323 K et 96.30% à 333 K). Dans le cas de (DOD) nous observons que l'augmentation de la température de la solution électrolytique peu affecter le film protecteur et par conséquent le pouvoir inhibiteur de (DOD) est diminué (92.00% à 303 K, 87.71% à 313 K, 86.00% à 323 K et 82.85% à 333 K) dans toutes les concentrations utilisées. Ces constatations montrent la performance de l'hétérocycle pyrazolique par rapport au composé isoxazole dans le HCl 1 M.

Les isothermes d'adsorptions de la variation de la quantité absorbée  $C/\theta$  en fonction de la concentration (C) en inhibiteurs aux températures utilisées se présentent sous forme de droite linéaire avec des valeurs de pente proche ou égale à l'unité (1) montrent que l'adsorption des inhibiteurs (DDP), (DOD) et (IMD) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est mono-moléculaire (monocouche) et que les interactions entre molécules inhibitrices absorbées à la surface de l'acier sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence une forte adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier. Aussi, les paramètres thermodynamiques suggèrent une adsorption mixte des inhibiteurs à la surface de l'acier avec une prédominance de l'adsorption chimique dans le cas de (DDP). La physisorption peut avoir lieu entre les molécules chargées positivement et les anions chlorures adsorbés à la surface de l'électrode d'acier doux.

L'analyse des courbes de Tafel montre que le (DDP), (DOD) peut être classé comme un inhibiteur de type mixte avec une efficacité anodique prédominance dans le cas de (DDP). Les courbes impédances électrochimiques indiquent une augmentation de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la concentration en (DDP), (DOD) et (IMD), ce qui suggère

## *Conclusion générale*

---

la formation d'un film protecteur des inhibiteurs à la surface de l'acier. L'analyse de surface (MEB) sans et avec inhibiteur (DDP) et (DOD) mis en évidence la présence d'une couche organique adsorbée à la surface de l'acier, ce qui montre que l'action inhibitrice de ces type de composé est due à la formation film organique qui limite l'attaque agressive du milieu acide à la surface de l'acier. Les calculs de la chimie quantique illustrent que le (DDP) et le (DOD) peut être adsorbé sur la surface de l'acier, impliquant des interactions donneur-accepteur entre les électrons, les hétéroatomes N, S et O (cycle pyrazole et isoxazole) et les orbitales vacantes (d) de atomes de fer. Les résultats montrent aussi que la meilleure efficacité inhibitrice de (DDP) peut être attribuée à la présence des groupements électron-donneur supplémentaires comme l'entité carbothioamide ( $S=C-NH_2$ ) et le groupe éthylénique ( $-CH=CH-$ ), ce qui renforce l'adsorption de cette molécule à la surface de l'acier. De plus, nous pouvons constater que les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec celles des calculs théoriques.

L'Etude réalisée a mis en relief les performances considérables des composés testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cependant il est intéressant que ce travail soit poursuivie en fait appelle à :

- ✓ Synthèse de composés hétérocycliques avec des substituants électrons donneur potentiellement active.
- ✓ La mise en évidence des méthodes plus performant permettant d'étudier le mécanisme de l'action inhibitrice de nouveaux hétérocycles synthétisés.
- ✓ Investigation de l'effet inhibiteur avec des méthodes théoriques avancées tel que la dynamique moléculaire et la monte Carlo.

## ABSTRACT:

Three heterocyclic compounds of : pyrazole (DDP), isoxazole (DOD) and imidazolium (IMD) were evaluated as corrosion inhibitor of mild steel in 1 M HCl. The inhibitory action was investigated using the gravimetric and electrochemical methods. The results show the strong adsorption of target molecules on the mild steel surface. The adsorption of these compounds on the steel surface follows the Langmuir adsorption isotherm and the calculated ( $\Delta G_{ads}$ ) values of the inhibitors suggested that the adsorption of this compound involves two types of interaction, chemisorption and physisorption. The SEM analysis reveals that the corrosion inhibition is due to the formation of a protective film on the metal surface. DFT calculations were performed to illustrate the relationship between the molecular structure of heterocyclic derivatives and their inhibitory properties. The results of the corrosion inhibition using different organic compounds showed that the (DDP) is more effective than the (DOD) and (IMD) in 1M HCl medium.

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

## RESUME

Trois composés hétérocycliques, à savoir ; pyrazole (DDP), isoxazole (DOD) et imidazolium (IMD) ont été évalués comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M. L'action inhibitrice a été étudiée en utilisant la méthode gravimétrique et électrochimique. Les résultats montrent la forte adsorption des molécules sur la surface de l'acier. L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les valeurs calculées ( $\Delta G_{ads}$ ) suggèrent que l'adsorption de ces composés implique deux types d'interactions, la chimisorption et la physisorption. L'analyse MEB révèle que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'un film protecteur sur la surface métallique. Les calculs DFT ont été effectués pour illustrer la relation entre la structure moléculaire des hétérocycliques et leurs propriétés inhibitrices. Les résultats de l'inhibition de la corrosion en utilisant différents composés organiques montrent que le (DDP) est plus efficace que le (DOD) et (IMD) dans le milieu HCl 1M.

**Mots clés :** corrosion, Inhibiteur, l'acier doux, Adsorption.

## ملخص

تم تقييم ثلاثة مركبات حلقيّة غير متجانسة من البيرازول (DDP)، أيزوكسازول (DOD) وإيميدازوليوم (IMD) كمثبطات لتآكل الفولاذ الطري في حمض الهيدروكلوريك بتركيز مولي يساوي 1مول/ل ' تمت دراسة الفعل المثبط باستخدام طريقة فقدان الكتلة والطريقة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج ان هناك ادمصاص قوي للجزيئات على سطح الفولاذ الطري. يتبع امتزاز هذه المركبات على السطح الفولاذي نموذج متساوي الحرارة للادمصاص حسب Langmuir والقيم المحسوبة ( $\Delta G_{ads}$ ) للمثبطات تشير إلى أن امتزاز هذه المركبات ينطوي على نوعين من التفاعل، الادمصاص الكيميائي والفزيائي. يكشف تحليل MEB أن تثبيط التآكل يرجع إلى تكون شريط واقى على السطح المعدني. أجريت حسابات DFT لتوضيح العلاقة بين البنية الجزيئية للمشتقات غير المتجانسة وخصائصها المثبطة. تظهر نتائج تثبيط التآكل باستخدام مركبات عضوية مختلفة أن (DDP) أكثر فعالية من (DOD) و (IMD) في الوسط الحمضي.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، المانع، الفولاذ الطري، الامتزاز.