N° d'ordre : 2552

The 'LO OLU STO

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectroscopies et Réactivité des Systèmes Chimiques

par

Fouad BENTISS

SYNTHESES ET ETUDES PHYSICOCHIMIQUES DES INHIBITEURS ORGANIQUES DE CORROSION EN MILIEU ACIDE

Soutenue le 5 juillet 1999 devant la commission d'examen :

Président Rapporteurs

Examinateurs

J. C. BOIVIN C. FIAUD G. GUILLAUMET D. BARBRY B. MERNARI M. LAGRENEE M. TRAISNEL A Mes Parents, Mes frères, Mes sœurs

Et à tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S) de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille (E.N.S.C.L.) dirigé par M. Francis ABRAHAM, Professeur à L'U.S.T.L. à qui j'exprime mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, en collaboration avec le Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs-Matériaux, dirigé par M. Jean Marie LEROY.

Je remercie particulièrement M. Michel LAGRENEE, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille, pour avoir encadré ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ma thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour avoir accepté à participer à mon jury de thèse.

M. Michel TRAISNEL, à qui j'exprime toute ma reconnaissance, tout d'abord pour sa participation à mon jury de thèse, et surtout, pour m'avoir patiemment co encadré pendant ces quatre années. Ses nombreux conseils directifs, son soutien et son attention ont largement contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement M. Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L., pour avoir pris le temps de lire ce travail et accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens vivement à remercier M. Christian FIAUD, Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Paris, pour avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail.

Que M. Gérard GUILLAUMET, Professeur à l'Université d'Orléans, trouve ici tous mes remerciements pour avoir aimablement accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier M. Didier BARBRY, Professeur à l'U.S.T.L., qui a examiné ce travail et aussi pour son collaboration en ce qui concerne la synthèse organique sous micro-ondes Je témoigne toute ma gratitude à M. Bouchaib MERNARI, Professeur à la faculté des Sciences d'Eljadida, Maroc, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse malgré ses nombreuses responsabilités.

Je tiens à remercier sincèrement M. Hervé VEZIN, pour les calculs théoriques et pour ses conseils judicieux, M. Léon GENGEMBRE pour les analyses par X.P.S., Jean Cristophe HORNEZ pour les mesures de toxicité et Philippe pour la reprographie.

Un grand merci à Patrick (Pat) pour avoir toujours réussi à me dépanner en produits chimiques, son aide à la résolution des mystères liés à l'informatique et sa contribution à faire régner une bonne ambiance dans notre petit bureau.

Merci également à ma famille qui, du Maroc, m'a toujours soutenu et encouragé que ce soit par des coups de téléphone réconfortants ou par d'autres choses...

Je tiens également à remercier Nadira pour son soutien et pour toute l'aide qu'elle m'a apportés.

J'exprime toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont conseillé et aidé.

Enfin je voudrais dire un grand merci à tous les thésards, les ex-thésards et toutes les personnes du labo qui ont contribué à faire régner une excellente ambiance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

PREMIER CHAPITRE9INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDEET METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR

I.1. INTRODUCTION	10
I.1.1. Application de revêtements	11
I.1.2. Emploi d'alliage passivable	12
I.1.3. Protection par inhibition	12
I.1.3.a. Domaine d'application	13
I.1.3.b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles	14
I.1.3.c. Mécanismes d'inhibition	15
I.2. INHIBITION EN MILIEU ACIDE	16
I.2.1. Type d'adsorption	17
I.2.1.a. Adsorption physique	17
I.2.1.b. Chimisorption	18
I.2.2. Structure moléculaire des inhibiteurs	19
I.2.3. Influence de la densité électronique	20
I.2.4. Influence de la concentration	21
I.3. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION	25
I.3.1. La gravimétrie	25
I.3.2. Méthodes électrochimiques	25
I.3.2.a. Méthode stationnaire: courbes de polarisation	26
I.3.2.b. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance	28
électrochimique	

 Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe 	29
 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique 	30
Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	33
Bibliographie du premier chapitre	37

40

<u>DEUXIEME CHAPITRE</u> SYNTHESE DES INHIBITEURS DE CORROSION : TRIAZOLES ET OXADIAZOLES

II.1. INTRODUCTION	41
II.2. SYNTHESE ORGANIQUE DES TRIAZOLES	41
II.2.1. Etude bibliographique	41
II.2.1.a. Historique	41
II.2.1.b. Nomenclature des triazoles	42
II.2.1.c. Propriétés des triazoles	43
II.2.1.d. Principaux modes de synthèse des 1,2,4-triazoles	43
II.2.2. Partie expérimentale: synthèse des 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazole	49
II.2.2.a. Mode opératoire	52
II.2.2.b. Caractérisation	52
II.3. SYNTHESE ORGANIQUE DES OXADIAZOLES	57
II.3.1. Introduction	57
II.3.2. Principaux modes de synthèse des 1,3,4-oxadiazoles	58
II.3.3. Partie expérimentale: synthèse des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles	62
II.3.3.a. Résultats et discussions	62
II.3.3.b. Mode opératoire et caractérisation	64
II.4. CONCLUSION	69
Bibliographie du deuxième chapitre	70

TROISIEME CHAPITRE

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES TRIAZOLES

III.1.	Etude comparative entre le 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole et le	73
	3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M	
	III.1.1. Inhibiteur	73
	III.1.2. Matériau utilisé	74
	III.1.3. Solutions	75
	III.1.4. Etude gravimétrique	75
	III.1.5. Etudes électrochimiques	77
	III.1.5.a. La cellule électrochimique	77
	III.1.5.b. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)	77
	III.1.5.c. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)	83
	III.1.6. Formation des films organiques par adsorption	92
	III.1.7. Isotherme d'adsorption	94
III.2.	Etude de l'effet du 3,5-di(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la	96
	corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M	
	III.2.1. Inhibiteur	96
	III.2.2. Etude gravimétrique	96
	III.2.3. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)	97
	III.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)	100
	III.2.5. Effet du temps d'immersion	106
	III.2.6. Effet de la température	108
	III.2.7. Le phénomène d'adsorption	112
	III.2.8. Viabilité Cellulaire	115
	III.2.8.a. Taux de survie	115
	III.2.8.b. Système de culture	115
	III.2.8.c. Résultat	116
III.3.	Analyse du film organique formé par spectroscopie des photoélectrons XPS	118
	III.3.1. Principe	118
	III.3.2. Conditions opératoires	119
	III.3.3. Résultats	121

III.4. CONCLUSION	127
Bibliographie du troisième chapitre	128
<u>QUATRIEME CHAPITRE</u>	130
ETUDE L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES OXADIAZOLES	
IV.1. Etude de l'effet du 2,5-di(2-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole sur la corrosion	131
de l'acier en milieu HCl 1M	
IV.1.1. Inhibiteur	131
IV.1.2. Etude gravimétrique	131
IV.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	132
IV.1.4. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)	138
IV.1.5. Effet de la température	141
IV.1.6. Adsorption et formation d'un dépôt organique	144
IV.1.7. Viabilité Cellulaire	147
IV.2. Etude du pouvoir inhibiteur du 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles de	149
la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M	
IV.2.1. Inhibiteur	149
IV.2.2. Etude gravimétrique	150
IV.2.3. Etude électrochimique	151
IV.2.3.a. Les courbes de polarisation	151
IV.2.3.b. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	154
IV.2.4. Effet du temps d'immersion	158
IV.2.5. Etude comparative entre les isomères du 2,5-di(n-pyridyl)-	159
1,3,4- oxadiazoles	
IV.2.6. Détermination de la morphologie par MEB	164
IV.2.7. Analyse du dépôt organique formé par spectroscopie des	165
photoélectrons XPS	
IV.2.8. Isotherme d'adsorption	169
IV.3. CONCLUSION	171
Bibliographie du quatrième chapitre	172

CINQUIEME CHAPITRE

CORRELATION ENTRE STRUCTURE MOLECULAIRE ET ACTIVITE ANTI-CORROSION

V.1. INTRODUCTION	174
V.2. Utilisation du QSAR dans la corrosion	174
V.3. Le modèle utilisé	175
V.4. Corrélation entre structure moléculaire et pouvoir inhibiteur	177
V.4.1. Diphényl-oxadiazole et diphényl-triazole	178
V.4.2. Les 3,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles	184
V.4.3. Les 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles	188
V.4.4. Corrélation entre les trois familles	190
V.5. CONCLUSION	194
Bibliographie du cinquième chapitre	195
CONCLUSION GENERALE	197
TRAVAUX SCIENTIFIQUES	200

INTRODUCTION GENERALE

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé.

Un des inhibiteurs les plus utilisés jusqu'à présent est le tétraoxychromate de Zinc (ZnCrO₄), il est en particulier employé comme pigment anti-corrosion dans un grand nombre de peintures. Cependant son caractère cancérigène limite son utilisation et il deviendra hors la loi dans un proche avenir. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures (200-300°C) et résistantes à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. L'adsorption de ces molécules peut être décrite par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude électrochimique de nouveaux composés organiques inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Un premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques utilisées.

Un deuxième chapitre décrit la préparation des inhibiteurs. Ces composés organiques sont des hétérocycles pentaatomiques substitués par des groupements aromatiques riches en électrons. Des procédures de synthèse simples, permettant l'obtention de ces produits avec d'excellents rendements sont mises au point.

Dans les troisième et quatrième chapitres, nous présentons les résultats d'une étude comparative de l'effet inhibiteur de composés de type triazoles et oxadiazoles sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M. Cette étude comprend :

 l'établissement de l'influence des inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion. Notre contribution est réalisée par un couplage de mesures pondérales et des techniques électrochimiques telle que les courbes de polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique,

 - la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie des photoélectrons (XPS) seront effectués,

- une étude toxicologique est effectuée sur quelques produits.

Dans le dernier chapitre, nous allons utiliser les ressources de la chimie quantique pour établir des corrélations entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice des composés organiques étudiés. La conception ultérieure du design des molécules capables d'inhiber la corrosion des métaux sera envisagée.

PREMIER CHAPITRE

INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU

ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DU

POUVOIR INHIBITEUR

I.1. INTRODUCTION

La corrosion touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [1]. Ces chiffres prennent en compte:

- les pertes directes, remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion,

- les pertes indirectes, réparations, pertes de production,

- les mesures de protection, utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique,

- les mesures de prévention, surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore cinq tonnes par secondes. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,

- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un

grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- corrosion chimique,
- corrosion électrochimique,
- corrosion bactérienne.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier.

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

I.1.1. Applications de revêtements

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

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

I.1.2. Emploi d'alliage passivable

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

I.1.3. Protection par inhibition

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

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,

- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,

- être stable aux températures d'utilisations,

- être efficace à faible concentration,

- être compatible avec les normes de non-toxicité,

- être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Fig.1):

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel.



Fig. 1. Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.1.3.a. Domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.

- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

I.1.3.b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- les inhibiteurs anodiques,
- les inhibiteurs cathodiques,
- les inhibiteurs mixtes.

La figure 2 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes) et quand l'inhibiteur est cathodique, la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (Fig. 2a). Si l'inhibiteur est anodique, la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Si la corrosion est sous contrôle anodique (ce qui est assez rare), un inhibiteur anodique ne sera pas dangereux, ni un inhibiteur cathodique (Fig. 2b). Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [2].



Fig. 2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

I.1.3.c. Mécanismes d'inhibition

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 électronique),

b) l'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (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 l'action de l'inhibiteur par:

 l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial,

• par ajout des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion,

• la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique,

• par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est pas applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

I.2. INHIBITION 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.

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 [3], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:

 $Org_{(s)}$ + $n H_2O_{ads} \rightarrow Org_{ads}$ + $n H_2O_{(s)}$

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 de la 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'examen des isothermes d'adsorption,

- la connaissance de la réversibilité du processus et la spécificité de la liaison établie.

Donc, 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.2.1. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [4].

I.2.1.a. 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 [5].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions d'inhibiteurs 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 [6] 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 grande en présence des anions et des cations d'inhibiteurs adsorbés que dans le cas où les cations sont adsorbés seuls. 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 s'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 [7].

I.2.1.b. Chimisorption

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre 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 ou des liaisons covalentes.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec un transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

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

I.2.2. 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 [8-27]. 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 réaction cathodique, anodique ou les deux 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 -NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO₃²⁻ (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 (Fig. 3).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. Fig. 3) [28].

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

- l'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [29],

- l'influence exercée par le poids moléculaire [30],

- l'importance de la configuration moléculaire [31].



Fig. 3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.2.3. Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [32, 33]. Elle augmente donc dans l'ordre:

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, -CH₃, 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 électrodonneur).

Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [32]:



pyridine 3-méthylpyridine 4-methylpyridine

En revanche, si l'on remplace dans la molécules ci-dessus les groupements méthyles par des substituants électrophiles qui attirent les électrons, tels que -Cl, le rendement d'inhibition diminue. Une relation quantitative a été proposé par Donahue et Nobe [34] reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammet qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné à partir d'une structure cyclique.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des 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.2.4. 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:

• 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 [35]. Dans notre cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée (1- θ),

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

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

$$V_{des} = k_{des} \theta$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

Un réarrangement donne la fraction de sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}}$$

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

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs: propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. on appelle *double couche électrique*, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. la composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. La figure 4 montre le schéma d'une telle région, dans un cas ou l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [36].

L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation. Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber (chimisorption) même sur un métal chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface.



Fig. 4. Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés.

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface q_m équivaut à celle de l'électrolyte adjacent q_s et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges.

Un modèle simple permet de relier la capacité de la double couche d'un métal au recouvrement de sa surface par l'inhibiteur. On considère que la capacité de la double couche en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes: la capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur $C_{dl,\theta=0}$ multiplié par la fraction de surface non couverte (1- θ), et la capacité de la double couche d'une surface entièrement couverte $C_{dl,\theta=1}$ multipliée par le recouvrement θ .

$$C_{dl,\theta} = (1 - \theta) C_{dl,\theta=0} + \theta C_{dl,\theta=1}$$

Après réarrangement on obtient:

$$\theta = \frac{C_{dl,\,\theta = 0} - C_{dl,\,\theta}}{C_{dl,\,\theta = 0} - C_{dl,\,\theta = 1}}$$

On peut aussi déterminer θ en mesurant la densité de courant de corrosion, dont la valeur est normalement plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surface couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition, la densité de courant de corrosion d'une électrode partiellement recouverte i_{cor} vaut:

$$i_{cor,\theta} = (1-\theta) i_{cor,\theta=0} + \theta i_{cor,\theta=1}$$

où $i_{cor, \theta=0}$ représente la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur et $i_{cor, \theta=1}$ la densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte. Après réarrangement, on obtient:

$$\theta = \frac{i_{\text{cor}, \theta} = 0 - i_{\text{cor}, \theta}}{i_{\text{cor}, \theta} = 0 - i_{\text{cor}, \theta} = 1}$$

• Temkin:

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

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

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

I.3. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

I.3.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP 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:

$$V = \frac{\Delta P}{S.t}$$

V peut être exprimée en mg.cm⁻².h⁻¹.

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

$$\eta(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100$$

ou *W* et *W*_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

I.3.2. Méthodes électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires,

- Méthodes transitoires.

I.3.2.a. Méthode stationnaire: courbes de 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.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contreélectrode (Fig. 6).

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 (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion...

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial. On distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

La description détaillée du mode de détermination de I_{corr} et E_{corr} a été réalisée précédemment [37]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Fig. 5).



Fig. 5. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (Fig. 6) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.



Fig. 6. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

I.3.2.b. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamètrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [38] ont montré que 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. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

- la photoélectrochimie,
- l'interface semi-conducteur / électrolyte,
- l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- la bioélectrochimie,
- la corrosion et son inhibition.

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas ou le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

• Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe

Considérons une réaction d'ordre p, du type:

ox + ne Red

En présence d'une cinétique d'activation pure, l'expression de l'intensité du courant en un point d'une courbe partielle peut s'exprimer de façon générale par:

 $I = n.F.K.C^{P} \exp(bE)$

avec: I : intensité du courant d'oxydation ou de réduction,

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox,

F : constante de Faraday (96500 C),

K : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction,

C : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,

P : ordre de la réaction,

B : coefficient de Tafel,

E : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel E de l'électrode de travail et de la concentration C de l'espèce électroactive I = f(E, C).

Lors de l'utilisation de la S.I.E., la perturbation ΔE est de faible amplitude, dans ce cas, la réponse en courant peut être exprimée à partir d'un développement en série de Taylor limité au premier ordre:

$$\Delta I = \left(\frac{\delta f}{\delta E}\right) c. \Delta E + \left(\frac{\delta f}{\delta E}\right) e. \Delta C$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)c} - \frac{\left(\frac{\delta f}{\delta C}\right)e}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)c} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta I}$$
avec:
$$\left(\frac{\delta f}{\delta C}\right)e = nFKpC^{P-1}exp(bE)$$
et
$$\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)c = nFKC^{P}bexp(bE)$$

et

⇒

soit:
$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{nFKC^{p}bexp(bE)} - (\frac{p}{bC}, \frac{\Delta C}{\Delta I})$$

L'impédance Z est donc composée de deux termes:

- un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges *R*t,

- un autre dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion: c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constitue l'impédance faradique Z_F (Fig. 7).



Fig. 7. Circuit équivalent de Randles.

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité *C*, avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte R_{Ω} (Fig. 7).

• Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique [39]. Aujourd'hui, on utilise le plus souvent un *analyseur de fonction de transfert* (*TFA, transfer function analyzer*).



Fig. 8. Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.

La figure 8 montre le principe de la méthode. Un générateur fournit un signal sinusoïdal $x_{(t)} = x_0 \sin wt$. La Réponse du système étudié est un signal $S_{(t)}$ qui diffère de $x_{(t)}$ par sa phase et son amplitude. L'analyseur multiplie $S_{(t)}$ avec un signal de référence, en phase avec $x_{(t)}$ ou décalé de 90°. L'intégration entre 0 et t', t' étant un multiple de la période du signal, fournit la partie réelle S_{Re} et imaginaire S_{tm} du signal S(t) [39].

$$S_{Re} = \frac{1}{t'} \int S(t) \sin(wt) dt$$
$$S_{tm} = \frac{1}{t'} S(t) \cos(wt) dt$$

L'intégration élimine les harmoniques de S(t) et le bruit de fond, pour autant que le temps d'intégration t' soit suffisamment long. En pratique, il faut trouver un compromis entre la précision de la mesure et la durée d'intégration.


Fig. 9. Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel.

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, nous utilisons un potentiostat modèle *Z Computer* et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournit par un générateur programmable en fréquence, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert (système *Tacussel*) (Fig. 9). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et l'intensité du courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités selon la méthode décrite auparavant, puis, par division , calcule l'impédance *Z* du système électrochimique. Les données sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur, ce qui permet ensuite de tracer les diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist) (Fig. 10). Les fréquences balayées lors de mesures d'impédance vont généralement de quelques millihertz à une centaine de kilohertz. A basse fréquence, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode. Le temps de réponse du potentiostat et les capacités associées à la cellule ainsi qu'au circuit électrique déterminent la fréquence maximum utilisable.

32



Fig. 10. Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrolyte.

• Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres on été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et (ou) des réactions couplées [40-44].

a- Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (Fig. 11a). En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (Fig. 11). La résistance de transfert de

33

charges R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{l}{R_t 2 \Pi f_c}$$

*f*_c: étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive (Fig. 11) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [45].





b- Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est:

$$Z_{\rm w} = (1-j) \sigma 2\pi f_{\rm c}^{-1/2}$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (Fig. 12).



Fig. 12. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

c- Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demicercle aux basses fréquences (Fig. 13). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [46].



Fig. 13. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

Bibliographie

- [1] R.M. Latanision, Materials Performance, 26, 9 (1987).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J.Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, 1969.
- [3] J. O'M. Bockris et D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111, 736 (1965).
- [4] J.G.N. Thomas, *Proceeding 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [5] L.I. Antropov, First International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, 147 (1962).
- [6] I.L. Rosenfeld, Corrosion Inhibitors, McGrawHill, New York (1981).
- [7] 20. T. Murakawa et N. Hackerman, Corros. Sci., 4, 387 (1964).
- [8] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan et N. Subramyan, *Br. Corros. J.*, 5, 270 (1970).
- [9] F. Zucchi, G. Trabanelli et G. Brunoro, Corros. Sci., 33, 1135 (1992).
- [10] J. Uhrea et K. Aramaki, J. Electrochem. Soc., 138, 3245 (1991).
- [11] J. O'M. Bockris et B. Yang, J. Electrochem. Soc., 138, 2237 (1991).
- [12] G. Banerjee et S. N. Malhotra, Corrosion, 48, 10 (1992).
- [13] G. Schmitt, Br. Corros. J., **19**, 165 (1984).
- [14] G. Lewis, Corros. Sci., 22, 579 (1982).
- [15] S. Rengamani, T. Vasudevan et S. Venkatakrishna lyer, *Ind. J. Technol.*, **31**, 519 (1993).
- [16] A.B. Tadros et B.A. Abdenaby, J. Electroanal. Chem., 246, 433 (1988).
- [17] R.J. Chin et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 545 (1971).
- [18] R. Agrawal et T.K.G. Namboodhiri, J. Appl. Electrochem., 22, 383 (1972).
- [19] N. Elkadar et K. Nobe, Corrosion, 32, 128 (1976).
- [20] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenee, Corros. Sci., 40, 391 (1998).
- [21] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel et J.C. Hornez, Corros. Sci., 41, 789 (1999).
- [22] G. Xue et J. Ding, Appl. Surf. Sci., 40, 327 (1990).
- [23] D. Chadwick et T. Hashemi, Corros. Sci., 20, 88 (1978).

- [24] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg et C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 136, 58 (1989).
- [25] G. Xue, J. Ding, P. Lu et J. Dong, J. Phys. Chem., 95, 7380 (1991).
- [26] R. Walker, Corrosion, 31, 97 (1975).
- [27] C. Oneal Jr and R.N. Borger, Mater Perform., 15, 9 (1976).
- [28] D.C. Zocher, *Materials Performance*, **15**, 33 (1976).
- [29] R.R. Annand, R.M. Hurd et N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 112, 138 (1965).
- [30] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini et V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion, 20, 407 (1968).
- [31] F. Zucchi, G. Trabanelli et G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm*, 3, 407 (1968).
- [32] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [33] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [34] F.H. Donahue et K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112, 886 (1965).
- [35] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [36] K.J. Kretchner, C.H. Hammann et B. Fassbinder, *Electroanal. And Interf. Chem.*, **60**, 231, (1975).
- [37] A. Caprani, I. Epelboin, Ph, Morel et H. Takenouti, *Proceeding 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 517 (1975).
- [38] C. Grabrielli et M. Keddam, *Electrochimica Acta*, **19**, 355 (1974).
- [39] C. Grabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron Sclumberger, Paris, pp 1-120, (1980).
- [40] P.Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Wiley-Interscience, New-York, 1954.
- [41] M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, 4, 1 (1970).
- [42] D.C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 99, C 370 (1952).
- [43] L. Pospisil et R. De Levie, J. Electroanal. Chem., 22, 227 (1969).
- [44] H. Moreira et R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **29**, 353 (1971); **35**, 103 (1972).
- [45] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat et M. Keddam, J. Electrochem. Soc., 130,

761 (1983).

[46] K. Hladky, L.M. Callow et J.L. Dawson, Br. Corros. J., 15(1), 20 (1980).

DEUXIEME CHAPITRE

SYNTHESE DES INHIBITEURS DE

CORROSION:

TRIAZOLES ET OXADIAZOLES

II.1. INTRODUCTION

Les inhibiteurs de corrosion qui seront étudiés dans les chapitres suivants sont des hétérocycles pentaatomiques aromatiques diversement substitués. Ces substituants sont riches en électrons. Ce sont des phényles substitués par des groupements donneurs d'électrons tels que NH₂, OH, CH₃, O-CH₃ et également des hétérocycles azotés ou soufrés.



Il existe de nombreuses méthodes de synthèse pour ces structures, aucune n'étant réellement générale.

Nous avons mis au point des procédures simples permettant l'obtention de ces composés avec des rendements supérieurs à ceux reportés dans la littérature.

II.2. SYNTHESE DES TRIAZOLES

II.2.1. Etude bibliographique

II.2.1.a. Historique

Les triazoles sont des hétérocycles à cinq chaînons. Il en existe deux types:

- Les 1,2,3-triazoles ou v-triazoles,

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



s-triazole

v-triazole



II.2.1.c. Propriétés des triazoles

Afin de réaliser une représentation correcte de la structure des 1,2,4-triazoles, il est nécessaire de prendre en considération leur caractère amphotère, la mobilité de l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote, la grande stabilité du cycle due à son caractère aromatique ainsi que l'importance du moment dipolaire. Nous pouvons noter toutefois que le caractère aromatique des 1,2,3-triazoles est plus prononcé que celui des 1,2,4-triazoles.

Les 1,2,4-triazoles sont très solubles dans les solvants polaires et peu solubles dans les solvant apolaires du fait de leur moment dipolaire élevé (1.77D pour les 1,2,3-triazoles et 3.17D pour les 1,2,4-triazoles) [2]. Mais la solubilité dans les solvants apolaires peut toutefois être augmentée par substitution sur l'atome d'azote.

II.2.1.d. Principaux modes de synthèse des 1,2,4-triazoles

- Condensation d'une molécule d'amidine avec une molécule d'acylhydrazine [3]:



- Chauffage d'une diacylhydrazine en présence d'hydrate d'hydrazine [4]:



- Condensation de deux molécules d'hydrazide benzène sulfonate [5]:



- A partir d'amidrazone et de chlorure d'acide [6]:



- A partir de polyhalogenodiazabutadiènes [7]:



- A Partir des nitriles:

1) D'après Matsukawa [8]:



2) D'après Gueldard [9]:



3) D'après Potts [10]:



4) A partir d'une acylhydrazine et un nitrile [11]:



- A partir des dihydrotétrazines [12]:



- A partir du trichlorométhylbenzène [13]:



- Par l'utilisation d'iminoéther et d'hydrazide [14]:



- A partir de chlorodiarylimidoyle et de diazomethyllithium [15]:



- A partir du sel de l'aminoguanidine et d'acide carboxylique[16]:



- Par photodécomposition [17]:



- A partir de diacylhydrazine et d'ammoniac [18]:



- A partir de l'action d'un acylamide sur des hydrazines substituées [19]:



Une amélioration a été introduite par la réaction d'une monothiodiacylamine sur l'hydrazine [20]:



II.2.2. Partie expérimentale: synthèse des 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazole

Une nouvelle voie de synthèse des 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles en une seule étape à l'aide de réactifs facilement accessibles a été mise au point. Elle est basée sur la condensation d'un mélange de dérivés des acides d'hydrazine (dichlorhydrate ou sulfate) en présence d'hydrate d'hydrazine avec un nitrile aromatique. Cette réaction est effectuée par chauffage à 130°C dans un solvant polaire de haut point d'ébullition tel que l'éthylène ou le diéthylèneglycol. Le temps de la réaction varie entre 2 et 5 heures en fonction du nitrile utilisé. Après 20 à 30 mn de réaction, le mélange réactionnel devient orange, indiquant la formation d'une dihydrotétrazine qui n'est pas isolée. En même temps, un vigoureux dégagement d'ammoniac est observé. Sous l'influence du milieu acide (HCl ou H_2SO_4), la

dihydrotétrazine (non aromatique) se transpose en aminotriazole plus stable (aromatique) (Schéma 1). La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation de la dihydrotétrazine en tétrazine de couleur caractéristique rouge. L'addition d'eau distillée au milieu réactionnel permet la précipitation de cristaux blancs d'aminotriazole. Après filtration et lavage à l'eau, le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.



Schéma 1

- **1**, **4a** Ar = C_6H_5
 - **b** Ar = 2-CH₃C₆H₄
 - **c** Ar = 3-CH₃C₆H₄
 - $d Ar = 4 CH_3C_6H_4$
 - $e \quad Ar = 2 H_2 N C_6 H_4$
 - $\mathbf{f} \quad \mathrm{Ar} = 3 \mathrm{H}_2 \mathrm{NC}_6 \mathrm{H}_4$
 - $g \quad Ar = 4 H_2 NC_6 H_4$
 - **h** Ar = $2 \cdot HOC_6H_4$
 - i Ar = $3 HOC_6H_4$

- **1, 4j** Ar = $4 HOC_6H_4$
 - **k** Ar = 3-CH₃O, 4-OHC₆H₃
 - I Ar = $4 CH_3OC_6H_4$
 - **m** Ar = $4 CIC_6H_4$
 - **n** Ar = 2-pyridyl
 - **o** Ar = 3-pyridyl
 - **p** Ar = 4-pyridyl
 - **q** Ar = 2-pyrazinyl
 - **r** Ar = 2-thienyl

.

.

Les 1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazines sont facilement oxydées en tétrazines de couleur rouge ce qui permet de les différencier facilement de leurs isomères, les 3,5diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles qui ne sont pas facilement oxydés.

Toutefois, une autre méthode de différenciation est l'examen de leurs spectres R.M.N. En effet, les protons portés par les atomes d'azote des dihydrotétrazines sont plus déblindés $\delta(8.9 - 9.5)$ que ceux des aminotriazoles $\delta(6.0 - 6.75)$ (Tableau 3). Les protons des composés 4n et 4q résonnent à champ plus bas 7.82 et 7.02 ppm, ceci est probablement dû aux liaisons hydrogène entre le groupement amino et les atomes d'azote du substituant pyridyle ou pyrazinyle (Schéma 2).





Les spectres R.M.N. du ¹³C des dihydrotétrazines et des aminotriazoles sont semblables. Les atomes de carbone des substituants résonnent approximativement aux mêmes champs dans les deux cas, il y a cependant une petite différence pour l'atome de carbone de l'hétérocycle qui résonne à champ plus bas (~ 10 ppm) dans le cas de la dihydrotétrazine.

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma 3.

Schéma 3



II.2.2.a Mode opératoire

Tous les produits de départ sont des produits commerciaux. Un mélange de nitrile aromatique **1a-r** (0.1 mole), de dichlorhydrate ou de sulfate d'hydrazine (0.1 mole) et d'hydrate d'hydrazine (0.3 mole) est chauffé, à 130°C sous agitation, dans l'éthylène ou le diéthylèneglycol (50 ml) sous azote pendant 2 à 5 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué dans l'eau distillée (100 ml). Le précipité ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'éthanol. Les rendements, les points de fusion, les analyses élémentaires et les mesures spectrales des triazoles **4a-r** sont donnés dans les tableaux **1-4** [21].

II.2.2.b. Caractérisation

Les points de fusion sont déterminés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil Electrothermal IA 9000 Series. Les spectres R.M.N. ¹H et ¹³C sont enregistrés dans le DMSO-d₆ sur un appareil Bruker F.T. AC 200 ; les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Les analyses élémentaires du C, H et N sont effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., Vernaison, France. Les masses molaires des composés obtenus ont été contrôlées à l'aide d'un spectromètre de masse Finnigun a MAT Vision 2000 MALDI-TOF (Laser desorption).

Tableau 1

3.5-Diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles 4a-r

Composé	Ar	Rdt	Rdt Lit	F	Lit F	Références
N°	<u></u>	%	%	°C	°C	
4a	C_6H_5	97	95	265	263	[22]
4b	$2-CH_3C_6H_4$	76		132		
4c	$3-CH_3C_6H_4$	80		168		
4d	$4-CH_3C_6H_4$	80	75	295	295	[22]
4e	$2-H_2NC_6H_4$	83		218-219		
4f	$3-H_2NC_6H_4$	85	72	240	241	[22]
4g	$4-H_2NC_6H_4$	90	75	226	225-227	[8]
4h	2-HOC ₆ H ₄	79	77	259-261	260	[23]
4i	3-HOC ₆ H ₄	89		292		
4j	4-HOC ₆ H ₄	93		296		
4k	3-CH₃O,	82		228		
	4-OHC ₆ H ₃					
41	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	86		277		
4m	4-CIC ₆ H ₄	96	79	289	290	[23]
4n	2-pyridyl	85		185-186	186	[9]
40	3-pyridyl	82		275		
4p	4-pyridyl	80		340		
4q	2-pyrazinyl	83		310		
4r	2-thienyl	72		286		

Tableau 2 Analyses élémentaires de 4a-r

Composé	Formule	% Calculé			%	6 Mesuré	
N°	brute	С	Н	N	С	Н	N
4a	$C_{14}H_{12}N_4$	71.18	5.08	23.73	71.01	5.01	23.91
4b	$C_{16}H_{16}N_4$	72.73	6.06	21.21	72.82	5.96	21.40
4c	$C_{16}H_{16}N_4$	72.73	6.06	21.21	72.90	6.10	21.12
4d	$C_{16}H_{16}N_4$	72.73	6.06	21.21	72.63	6.09	21.25
4e	$C_{14}H_{14}N_6$	63.16	5.26	31.58	63.09	5.31	31.62
4f	$C_{14}H_{14}N_6$	63.16	5.26	31.58	63.06	5.29	31.65
4g	$C_{14}H_{14}N_6$	63.16	5.26	31.58	63.22	5.30	31.43
4h	$C_{14}H_{12}N_4O_2$	62.69	4.48	20.89	62.44	4.55	20.98
4i	$C_{14}H_{12}N_4O_2$	62.69	4.48	20.89	62.51	4.42	21.02
4j	$C_{14}H_{12}N_4O_2$	62.69	4.48	20.89	62.78	4.39	20.81
4k	$C_{16}H_{16}N_4O_4$	58.54	4.88	17.07	58.50	4.79	17.17
41	$C_{16}H_{16}N_4O_2$	64.86	5.40	18.12	64.71	5.32	18.20
4m	$C_{14}H_{10}N_4CI_2$	55.10	3.28	18.37	54.98	3.34	18.43
4n	$C_{12}H_{10}N_{6}$	60.50	4.20	35.29	60.61	4.38	35.18
40	$C_{12}H_{10}N_{6}$	60.50	4.20	35.29	60.72	4.40	35.20
4p	$C_{12}H_{10}N_{6}$	60.50	4.20	35.29	60.82	4.18	35.19
4q	$C_{10}H_8N_8$	50.00	3.33	46.67	49.82	3.23	46.60
4r	$C_{10}H_8N_4S_2$	48.39	3.23	22.58	48.30	3.15	22.65

Tableau 3

.

Les données de R.M.N. ¹H (valeurs de δ, dimethyl-d₆ sulfoxide) pour les 3,5-Diaryl-4amino-1,2,4-triazoles 4a-r

Composé	Signal aromatique	NH ₂	Substituant
N°		(triazole)	
4a	7.55 (6H, m), 8.06 (4H, m)	6.31 (2H, s)	
4b	7.39 (4H, m), 7.85 (2H, m)	6.15 (2H, s)	2.60 (6H, s) CH₃
4c	7.39 (4H, m), 7.82 (2H, d), 7.84 (2H, s)	6.22 (2H, s)	2.39 (6H, s) CH ₃
4d	7.35 (4H, d), 7.92 (4H, d)	6.31 (2H, s)	2.35 (6H, s) CH₃
4e	7.00 (4H, m), 7.40 (2H, d), 8.00 (2H, d)	6.31(2H, s)	6.10 (4H, s) NH ₂
4f	6.68 (2H, m), 7.17 (6H, m)	6.07 (2H, s)	5.26 (4H, s) NH ₂
4g	6.65 (4H, d), 7.70 (4H, d)	6.00 (2H, s)	5.50 (4H, s) NH ₂
4h	7.05 (4H, m), 7.42 (2H, m), 8.06 (2H, d)	6.16 (2H, s)	11.25 (2H, s) OH
4i	6.91 (2H, d), 7.32 (2H, t), 7.48 (4H, m)	6.22 (2H, s)	9.75 (2H, s) OH
4j	6.91 (4h, d), 7.84 (4H, d)	6.12 (2H, s)	9.96 (2H, s) OH
4k	7.15 (2H, d), 7.70 (2H, d), 7.79 (2H, s)	6.39 (2H, s)	4.07 (6H, s) OCH ₃ ,
			9.73 (2H, s) OH
41	7.07 (4H, d), 7.93 (4H, d)	6.15 (2H, s)	3.82 (6H, s) OCH ₃
4m	8.1 (4H, d), 8.5 (4H, d)	6.75 (2H, s)	
4n	7.58 (2H, m), 8.06 (2H, m), 8.21 (2H, m),	7.82 (2H, s)	
	8.79 (2H, m)		
40	7.62 (2H, m), 8.40 (2H, m), 8.73 (2H, d),	6.45 (2H, s)	
	9.05 (2H, s)		
4p	8.08 (4H, d), 8.80 (4H, d)	6.54 (2H, s)	
4q	8.84 (4H, m), 9.39 (2H, s)	7.02(2H, s)	
4r	7.25 (2H, m), 7.75 (2H, m), 7.97 (2H, m)	6.49 (2H, s)	

Tableau 4

Les données de R.M.N. ¹³C (valeurs de δ, dimethyl-d₆ sulfoxide) pour les 3,5-Diaryl-4amino-1,2,4-triazoles 4a-r

Les formules des aminotriazoles avec les atomes numérotés sont données cidessous de façon à rencontrer le substituant ou l'hétéroatome le plus rapidement possible.





Composé								
N°	C ₁	C ₂	C ₃	C₄	C ₅	C ₆	C ₇	Substituant
4a	154.3	127.2	128.5	128.4	128.4	129.6	128.5	
4b	154.8	125.9	136.4	130.5	131.2	130.2	128.9	19.8
4c	154.2	127.1	128.8	137.7	130.1	128.3	125.4	21.0
4d	154.1	124.5	129.0	128.1	139.1	128.1	129.0	20.9
4e	151.5	93.5	118.1	115.2	133.9	116.0	132.3	
4f	154.7	115.0	113.7	148.7	115.7	127.8	128.8	
4g	153.1	111.1	129.7	113.2	151.1	113.2	129.7	
4h	153.0	112.6	156.0	116.5	131.6	119.1	129.8	
4 i	154.1	128.3	115.2	157.3	116.5	129.5	119.0	
4j	153.9	118.1	129.8	115.2	158.6	115.2	129.8	
4k	154.6	119.1	113.0	148.6	148.1	116.0	122.1	56.4
41	153.7	119.7	129.6	113.8	160.1	113.8	129.6	55.2
4m	153.6	126.0	128.7	130.1	134.6	130.1	128.7	
4n	148.6	147.0		148.8	124.5	137.8	122.8	
40	150.8	125.3	152.6		154.8	125.7	137.7	
4р	153.0	134.0	122.0	150.1		150.1	122.0	
4q	149.7	142.5		145.3	144.3		144.0	
4r	150.7	128.1		129.0	128.0	128.0	—	

II.3. SYNTHESE DES OXADIAZOLES

Les aminotriazoles sont d'excellents inhibiteurs de corrosion (Chapitre III). Cependant, la présence d'une fonction amine dans la molécule limite leur utilisation dans des milieux ou cette fonction ne peut pas réagir. Par exemple, ces composés ne peuvent pas être utilisés comme pigments inhibiteurs de corrosion dans certaines peintures parce qu'ils réagissent sur la résine. Afin d'éviter ces désagréments et de pouvoir généraliser l'utilisation des inhibiteurs dans tous les milieux, nous avons été amenés à synthétiser des molécules voisines d'un point de vue structural et stables thermiquement. Ces molécules sont les 1,3,4-oxadiazoles. Ces structures doivent être riches en électrons, nous les avons substituées en position 2 et 5 par des groupements aromatiques.

II.3.1. Introduction

Le 1,3,4-oxadiazole ne possède pas de nom trivial systématiquement utilisé, contrairement à de nombreux cycles parents. Divers composés disubstitués sont connus, et ils ne présentent pas de problème d'isomérie puisque les positions 2 et 5 sont équivalentes.



En général les 1,3,4-oxadiazoles sont très stables vis à vis de la température. Cette molécule est incontestablement aromatique puisque son énergie de résonance a été estimée à 40 Kcal / mol [24].

Le développement de l'étude des synthèses des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles a été conduit du fait de leurs nombreuses applications dans les domaines suivants:

 les 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles sont utilisés en biologie, pharmacie pour leurs propriétés analgésiques, anti-inflammatoires, de relaxation musculaire ou d'antidépresseur.

- ils sont utilisés pour leurs propriétés de fluorescence et de scintillement (photographie, protection UV...).

57

Les synthèses des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles sont diverses et variées. Il n'existe pas de méthode unique permettant d'y accéder aisément.

II.3.2. Principaux modes de synthèse des 1,3,4-oxadiazoles

- Déshydratation intramoléculaire des diacylhydrazines :

Par utilisation d'agents de déshydratation tel que P_2O_5 ou ZnCl₂ [25], PCl₅ [26]:



Golfier et Coll. ont étudié l'action du mélange SOCl₂ / pyridine sur différents diacyl, diaroyl, ou acyl-aroyl-hydrazines [27]:



Garrigues et Coll. ont synthétisé des 1,3,4-oxadiazoles par irradiation micro-ondes des diacylhydrazines [28]:



- Par condensation d'une amidrazone et d'un chlorure d'acide puis cyclisation avec POCl₃ [29]:



- Synthèse de 1,3,4-oxadiazoles à partir de dérivés silylés [30]:



Ensuite, on fait réagir l'hexaméthyldisilazane (HMDS) sur la diacylhydrazine formée, en présence d'une quantité catalytique de fluorure de tétrabutyl amonium trihydraté.



- Par chauffage des diacyl ou diaroylhydrazines [31]:



- Par réarrangement photochimique des 1,2,4-oxadiazoles [32]:



Par réaction des chlorures ou des anhydrides d'acides carboxyliques sur les tétrazoles
[33]:



- A partir des dihydrotétrazines [9]:



- A partir des orthoesthers et des arylhydrazines [34]:



- Oxydation des arylhydrazones [35]:



- A Partir des acides carboxyliques:

* Utilisation de l'acide polyphosphorique comme déshydratant [36]:

$$2 R - C = 0 + NH_2NH_2, H_2O = APP + R = 0 R$$

* Utilisation de POCl₃ comme déshydratants [37]:



II.3.3. Partie expérimentale: synthèse des 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles

La synthèse des 1,3,4-oxadiazoles disubstitués peut être effectuée par plusieurs méthodes. L'une d'entre elle fait intervenir la réaction entre un acide carboxylique et un dérivé de l'hydrazine dans l'acide polyphosphorique. Cependant, cette réaction s'effectue avec de grandes quantités d'acide polyphosphorique et la viscosité importante de ce réactif rend difficile la séparation du produit final. Nous avons donc modifié cette synthèse en générant in situ l'acide polyphosphorique (Shéma 4). Le mélange acide carboxylique et hydrazine dichlorhydrate (rapport molaire 2 : 1) est solubilisé dans l'acide orthophosphorique. A cette solution, on ajoute de l'anhydride phosphorique et, dans la plupart des cas, de l'oxychlorure de phosphore. L'intermédiaire diaroylhydrazine, probablement formé au cours de la réaction, n'est pas isolé; il est cyclisé en 1,3,4-oxadiazole (Schéma 5).

Les oxadiazoles **2a-o** sont obtenus avec d'excellents rendements. L'addition d'oxychlorure de phosphore n'est pas recommandée lors de la transformation des acides hydroxybenzoiques. En effet, de meilleurs résultats sont obtenus sans utiliser ce réactif.

II.3.3.a. Résultats et discussions

La synthèse des oxadiazoles est effectuée comme indiqué dans le schéma 4. Nous supposons que l'acide carboxylique réagit avec l'oxychlorure de phosphore pour donner le chlorure d'acide qui est attaqué par les deux atomes d'azote nucléophile du dérivé de l'hydrazine (Schéma 5). La diaroylhydrazine, qui se forme de façon intermédiaire, est transformée en 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazole. Dans tous les cas, les oxadiazoles ont été isolés avec de meilleurs rendements que ceux reportés dans la littérature, lorsque l'acide polyphosphorique est utilisé comme agent

62

déshydratant. Les analyses élémentaires (Tableau 6) et les spectres de masses sont en bon accord avec la structure proposée. Les points de fusion des oxadiazoles connus sont en bon accord avec ceux reportés précédemment (Tableau 5). Les spectres de R.M.N. du ¹H et du ¹³C sont donnés dans les tableaux 7 et 8. Le nombre des signaux observé en R.M.N. du ¹H montre l'existence d'un plan de symétrie passant par l'atome d'oxygène et le milieu de la liaison N-N et perpendiculaire au plan de l'hétérocycle. Les protons aromatiques donnent des signaux entre 6.9 et 8.9 ppm et le déplacement chimique des autres groupements sont en bon accord avec la structure proposée. Les signaux obtenus en R.M.N. ¹³C sont également en bon accord avec la structure proposée, l'atome de carbone du cycle oxadiazole résonne entre 162 et 171 ppm.

Schéma 4

ArCOOH + NH₂NH₂,2HCI + P₂O₅ + POCl₃
$$\xrightarrow{H_3PO_4}$$
 Ar
1 2

1, 2a	$Ar = C_6H_5$	1, 2j	$Ar = 4-CIC_6H_4$
b	$Ar = 2 - CH_3C_6H_4$	k	$Ar = 4 - NO_2C_6H_4$
С	$Ar = 3-CH_3C_6H_4$	1	$Ar = 2-CH_3OC_6H_4$
d	$Ar = 4 - CH_3C_6H_4$	m	$Ar = 3-CH_3OC_6H_4$
е	Ar = 2-pyridyl	n	$Ar = 4-CH_3OC_6H_4$
f	Ar = 3-pyridyl	ο	Ar = 2-thienyl
g	Ar = 4-pyridyl	р	$Ar = 2-HOC_6H_4$
h	$Ar = 2 - H_2 NC_6 H_4$	q	$Ar = 3-HOC_6H_4$
i	$Ar = 2-CIC_6H_4$	r	$Ar = 4 - HOC_6 H_4$

Le mécanisme proposé pour cette réaction est donné dans le schéma 5.

Schéma 5



II.3.3.b. Mode opératoire et caractérisation

2,5-Diaryl-1,3,4-Oxadiazoles 2a-o.

L'acide aromatique **1a-o** (0.1 mole), le dichlorhydrate d'hydrazine (0.05 mole) sont solubilisés dans l'acide orthophosphorique 85% (27 ml) et l'anhydride phosphorique (0.3 mole) puis l'oxychlorure de phosphore (0.1 mole) sont ajoutés lentement. Le mélange visqueux formé est alors chauffé à 140°C sous agitation, pendant 2 h. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué sous agitation dans de l'eau distillée froide. Le précipité ainsi obtenu est filtré, lavé avec une solution d'hydrogenocarbonate de sodium à 5 %, séché et recristallisé dans l'éthanol. Les rendements, les points de fusion, les analyses élémentaires et les mesures spectrales des oxadiazoles **2a-o** sont donnés dans les tableaux **5-8** [38].

2,5-Diaryl–1,3,4-Oxadiazoles 2p-r.

Le mode opératoire pour la synthèse des oxadiazoles **2p-r** est pratiquement identique au précédent. Il consiste à faire réagir l'acide aromatique **1p-r** (0.1 mole), le dichlorhydrate d'hydrazine (0.1 mole) sur l'acide polyphosphorique formé in situ

par action de l'acide orthophosphorique 85% (27 ml) sur l'anhydride phosphorique (0.3 mole). Ensuite, les conditions de manipulation utilisées sont identiques à celles employées pour les composés **2a-o**.

Tableau 5

Composé	Ar	Rdt	Rdt Lit	F	F Lit	Références
N°		%	%	°C	°C	
а	C ₆ H₅	99	92	138	138-139	[35]
b	$2-CH_3C_6H_4$	97	96.4	121.5	121	[40]
С	$3-CH_3C_6H_4$	99.8	94.8	72	72	[40]
d	$4-CH_3C_6H_4$	98.7	100	175	173.8-175.2	[39]
е	2-pyridyl	60	25	154	153-154	[35]
f	3-pyridyl	67	60	188	188-189	[35]
g	4-pyridyl	70		189		
h	$2-H_2NC_6H_4$	70	25	200.5	200-201	[35]
i	2-CIC ₆ H ₄	99.2	96	95	94-94.5	[34]
j	4-CIC ₆ H ₄	98.6	98	242	241-242	[34]
k	$4-NO_2C_6H_4$	99	92	314	314.5-316.5	[34]
I	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	88.5	47	99.5	98-99	[34]
m	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	90.3		87.5		
n	$4-CH_3OC_6H_4$	93.3	69.1	161.5	162	[39]
ο	2-thienyl	81.7		116.8	117-118	[29]
р	2-HOC ₆ H ₄	64	30	209	209-210	[35]
q	3-HOC ₆ H ₄	32		204		
r	4-HOC ₆ H ₄	25		350		

Tableau 6

Analyses élémentaires de 2a-r

Composé	Formule	% Calculé				% Mes	uré
N°	brute	С	н	N	С	Н	N
а	$C_{14}H_{10}N_2O$	75.67	4.50	12.61	75.51	4.63	12.72
b	$C_{16}H_{14}N_2O$	76.80	5.60	11.20	76.89	5.43	11.18
С	$C_{16}H_{14}N_2O$	76.80	5.60	11.20	76.78	5.65	11.15
d	$C_{16}H_{14}N_2O$	76.80	5.60	11.20	76.84	5.52	11.21
е	$C_{12}H_8N_4O$	64.28	3.57	25.00	64.30	3.55	25.08
f	$C_{12}H_8N_4O$	64.28	3.57	25.00	64.35	3.56	24.92
g	$C_{12}H_8N_4O$	64.28	3.57	25.00	64.27	3.58	24.96
h	$C_{14}H_{12}N_4O$	66.67	4.76	22.22	66.71	4.68	22.18
i	$C_{14}H_8N_2OCI_2$	57.75	2.75	9.62	57.73	2.72	9.67
j	$C_{14}H_8N_2OCI_2$	57.75	2.75	9.62	57.78	2.69	9.65
k	$C_{14}H_8N_4O_5$	53.85	2.56	17.95	53.87	2.51	18.01
I	$C_{16}H_{14}N_2O_3$	68.08	4.96	9.93	68.19	4.87	9.95
m	$C_{16}H_{14}N_2O_3$	68.08	4.96	9.93	68.23	4.85	9.92
n	$C_{16}H_{14}N_2O_3$	68.08	4.96	9.93	68.15	4.91	9.90
ο	$C_{10}H_6N_2S_2O$	51.25	2.56	11.96	51.81	2.70	11.32
р	$C_{14}H_{10}N_2O_3$	66.14	3.94	11.02	66.3	3.87	11.10
q	$C_{14}H_{10}N_2O_3$	66.14	3.94	11.02	66.25	3.91	11.23
r	$C_{14}H_{10}N_2O_3$	66.14	3.94	11.02	66.19	3.96	11.15

Tableau 7

Les données de R.M.N. ¹H (valeurs de δ, dimethyl-d₆ sulfoxide) pour les 2,5-Diaryl-1,3,4oxadiazoles 2a-r

Composé	Signal aromatique	Substituant
N°		
а	7.65(6H, m), 8.17(4H, m)	
b	7.48(6H, m), 8.10(2H, d)	2.70(6H, s) CH ₃
с	7.5(6H, m), 8.00(2H, d)	2.45(6H, s) CH ₃
d	7.43(4H, d), 7.99(4H, d)	2.41(6H, s) CH ₃
е	7.68(2H, d); 8.08(2H, t), 8.29(2H, d); 8.82(2H, d)	
f	7.69 (2H, t); 8.52(2H, d); 8.84(2H, d); 9.34(2H, s)	
g	8.11(2H, dd), 8.88(2H, dd)	
h	6.49(2H, t); 6.73(2H, d); 7.21(2H, t); 7.73(2H, d)	8.82(4H, s) NH ₂
i	7.55-7.79(6H, m), 8.19(2H, dd)	
j	8.14(4H, d); 8.58(4H, d)	
k	8.41-8.56(8H, m)	
I	7.15(2H, t), 7.31(2H, d), 7.64(2H, t)), 7.92(2H, d)	3.91(6H, s) OCH ₃
m	7.23(2H, d), 7.55(2H, t), 7.65(2H, s)), 7.73(2H, d)	3.90(6H, s) OCH ₃
n	7.19(4H, d), 8.08(4H, d)	3.88(6H, s) OCH ₃
ο	7.31(2H, t), 7.92(2H, dd), 8.06(2H, d)	
р	7.44(2H, t), 7.69(2H, d), 7.85(2H, t); 8.27(2H, d)	10.40(2H, s) OH
q	6.92(4H, m), 7.54(2H, t), 7.85(2H, dd)	10.35(2H, s) OH
r	6.95(4H, d), 7.91(4H, d)	10.27(2H, s) OH
Tableau 8

Les données de R.M.N. ¹³C (valeurs de δ , dimethyl-d₆ sulfoxide) pour les 2,5 Diaryl-1,3,4-oxadiazoles 2a-r

Les formules des oxadiazoles avec les atomes numérotés sont données cidessous de façon à rencontrer le substituant ou l'hétéroatome le plus rapidement possible.





Composé N°	C ₁	C ₂	C ₃	C4	C ₅	C ₆	C ₇	Substituant
					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			<u></u>
а	164.0	132.0	123.3	126.7	129.4	126.7	123.3	
b	163.9	131.8	137.6	131.5	128.9	126.5	122.5	21.5
С	164.0	123.3	128.4	138.9	133.4	130.7	123.8	20.8
d	163.8	126.6	120.6	129.9	142.1	129.9	120.6	21.1
е	163.9	148.3	<u> </u>	150.1	126.3	137.7	123.0	
f	162.6	123.6	147.5	<u> </u>	152.7	124.4	134.4	
g	163.9	130.2	120.4	150.9		150.9	120.4	
h	170.9	115.6	144.4	117.9	130.4	122.9	131.1	
i	162.7	122.5	133.6	131.6	131.3	128.1	132.1	
j	162.9	127.7	121.3	128.8	136.0	128.8	121.3	
k	164.5	138.0	124.6	128.3	149.4	128.3	124.6	
I	163.2	112.9	157.9	113.3	133.9	121.3	130.7	56.5
m	164.0	124.5	111.6	159.7	118.0	130.7	119.1	55.5
n	163.5	128.4	114.8	115.8	162.0	115.8	114.8	55.5
ο	159.8	142.1		128.8	131.7	135.0		
р	162.8	109.4	156.5	117.1	133.43	119.7	128.8	
q	164.3	124.7	113.3	158.4	119.5	131.0	117.6	
r	163.5	128.4	116.1	114.2	160.6	114.2	116.1	

II.4. CONCLUSION

Les méthodes de synthèse des hétérocycles pentaatomiques décrites dans ce chapitre sont suffisamment générales pour pouvoir être appliquées à la préparation des inhibiteurs de corrosion qui seront testés dans la suite de ce travail. La facilité du mode opératoire, le faible coût des matières premières, les rendements élevés font que d'importantes quantités de produits peuvent être préparées. Une utilisation industrielle est donc envisageable pour certains d'entre eux. La diversité des substituants permet en outre d'envisager l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

- [1] J.A. Bladin, Ber., 18, 1544 (1885).
- [2] K.A. Jensen et A. Friediger, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, *Mt. Fys. Medd.*, 20, 1 (1943).
- [3] J.E. Francis, L.A. Gorczyca, G.C. Mazzenga et H. Heckler, *Tetrahedron Letters*, 28 (43), 5133 (1987).
- [4] E.G. Gurphey, Chem. Products, 16, 384 (1953).
- [5] D.R. Liljegren et K.T. Potts, J. Chem. Soc., 518 (1961).
- [6] M.R. Atkinson et J.B. Polya, J. Chem. Soc., 3319 (1954).
- [7] J.K. O'Halloran et F.L. Scott, J. Chem. Soc., Perkin I, 2219 (1972).
- [8] K. Matsukawa, J. Setsune, K. Takagi et T. Kitao, Dyes and Pigments, 3, 307 (1982).
- [9] J.F. Gueldart et F.Lions, J. Org. Chem., 30, 318 (1965).
- [10] K.T. Potts, J. Chem. Soc., 3451 (1954).
- [11] Neelima et A.P. Bhaduri, Indian J. Chem., 22(B), 79 (1983).
- [12] O. Silberrad, J. Chem. Soc., 77, 1185 (1900).
- [13] T. Suzuki et K. Mitsuhashi, Seik. Daig. Kog. Hok., 22, 1579 (1976).
- [14] E.J. Braune et J.B. Polya, J. Chem. Soc., 824 (1968).
- [15] N.K. Dennis et A. Myong-Gi, Tetrahedron Letters, 47, 4629 (1978).
- [16] M.R. Atkinson, A.A. Komzak, E.A. Parkes et J.B. Polya, J. Chem. Soc, 4508 (1954).
- [17] P. Scheiner et J.F. Dinda, Jr, *Tetrahedron*, **26**, 2619 (1970).
- [18] R. Stollé et K. Thoma, J. Prakt. Chem., 73, 288 (1906).
- [19] A. Einhorn, E. Bischkopff et B. Szelinski, Ann. Chem., 343, 229 (1905).
- [20] Y. Lin, J.J. Hlavka, P. Bitha et S.A. Lang, Jr, J. Heterocyclic Chem., 20, 1693 (1983).
- [21] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari et H. Elattari, J. Heterocyclic Chem., 36, 149 (1999).
- [22] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori et Y. Nakane, German Patent N° 2248257 (1974).
- [23] A. Kotone, M. Hoda et T. Hori, Japan Patent N° 7430363 (1974).
- [24] M. Milone et G. Müller, Gazz. Chim. Ital., 65, 241 (1935).

- [25] R. Stollé, J. Prakt. Chem., 69, 145 (1904).
- [26] R. Stollé et Helwerth, J. Prakt. Chem., 88, 315 (1913).
- [27] M. Golfier et M. G. Guillerez, Tetrahedron Letters, 267 (1976).
- [28] B. Oussaid, L. Moeini, B. Martin, D. Villemin et B. Garrigues, Synthetic Communication, 25 (10), 1451 (1995).
- [29] F.N. Hayes, B.S. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1850 (1955).
- [30] B. Rigo, P. Cauliez et D. Couturier, Synthetic Communication, 16, 1665 (1986).
- [31] P.S.N. Reddy et P.P. Reddy, Indian J. Chem., 26B, 890 (1987).
- [32] S. Buscemi et M.G. Cicero, J. Heterocyclic Chem., 25, 931 (1988).
- [33] A. Könnecke, R. Dörre et E. Lippmann, Tetrahedron Letters, 24, 2071 (1978).
- [34] C. Ainsworth, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1148 (1955).
- [35] R. Milcent et G. Barbier, J. Heterocyclic Chem., 20, 77 (1983).
- [36] Y.A. Levin et M.S. Skorobogatova, Khim. Heterotsikl. Soed., 6, 1114 (1967).
- [37] B.L. Sharma et S.K. Tandon, *Pharmazie*, **39 (H-12)**, 858 (1984).
- [38] F. Bentiss et M. Lagrenée, J. Heterocyclic Chem., sous presse.
- [39] CIBA Ltd, Brit. Pat. 896216, 9 May 1962, Chem. Abstr., 58, 12574 (1963).
- [40] L.C. Beher, *Heterocyclic Compounds*, Vol 5 (John Wiley, New York), 1961, p. 267.

TROISIEME CHAPITRE

ETUDE DE L'INHIBITION

DE LA CORROSION PAR LES TRIAZOLES

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR LES TRIAZOLES

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec addition des triazoles sera évalué en utilisant différentes techniques; la gravimétrie qui est une méthode ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation en mode potentiostatique) et la méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour compléter ces méthodes de base et afin mieux connaître le mécanisme d'inhibition des triazoles, nous avons utilisé des méthodes d'analyse de surface telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

III.1. Etude comparative entre le 3,5-di(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole et le 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M

Le choix de ces inhibiteurs repose sur leur facilité à être protonés en milieu acide. De ce fait, ils deviennent solubles en phase aqueuse. L'étude de l'influence du substituant amino sur le cycle triazole pourra donc être réalisée, la solubilité du triazole n'étant que peu affectée par le départ de ce groupement. L'étude sera conduite pour des concentrations variant de 100 à 500 mg.l⁻¹.

III.1.1. Inhibiteurs

La figure 1 montre les structures moléculaires des composés étudiés : le 3,5di(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole (2-PAT) et le 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (2-PHT).

- *Synthèse du 3,5-*di(*2-pyridyl*)-*4-amino-1,2,4-triazole* — La synthèse du 2-PAT est faite selon une procédure précédemment décrite [1].

- *Synthèse du* 3,5-di(2-*pyridyl*)-4H-1,2,4-triazole — Le 2-PAT (4.2 10^{-2} mole, 10g) est dissous dans une solution d'acide nitrique (100 ml, 5M) en chauffant. La solution est refroidie, puis on ajoute une solution de nitrite de sodium (20 g dans 40 ml de H₂O). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 mn, puis chauffé durant 5 mn. Après refroidissement, le mélange est neutralisé par une solution d'ammoniaque 3M. Le précipité ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'éthanol. Le rendement est de 25% (F 218 °C) [2].



Fig. 1. Structures moléculaires du 2-PAT et du 2-PHT.

III.1.2. Matériau utilisé

Les études sont effectuées sur un acier laminé à froid, calmé et faiblement allié, dont la composition chimique (%) déterminée par la microsonde de Castaing (CAMECA) est reproduite sur le tableau suivant:

С	Si	Р	S	Mn	Al	Fe
0.21	0.38	0.09	0.05	0.05	0.01	balance

Avant chaque mesure, les échantillons sont mécaniquement polis sous eau au papier abrasif SiC (grade 120-600-1200), rincés à l'eau bidistillée, dégraissés dans l'éthanol sous ultrasons et séchés à l'étuve avant utilisation.

III.1.3. Solutions

Les solutions acides sont préparées à partir de solutions commerciales HCI et H₂SO₄ catégorie AR en utilisant de l'eau bidistillée. La gamme des concentrations

utilisées pour les deux inhibiteurs est de 100 à 500 mg.l⁻¹ dans les deux acides. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

III.1.4. Etude gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. La perte de poids des échantillons d'acier, de taille 5 cm x 2 cm x 0.05 cm, immergés dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur, est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C à l'air atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions. Elle est donnée par la relation suivante:

$$\eta(\%) = \left[\frac{W - Winh}{W}\right] \times 100$$

où *W* et *W*_{inh} représentent respectivement les valeurs des pertes de poids de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les tableaux 1 et 2 donnent les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de 3,5-bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole (2-PAT) et 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (2-PHT) en milieu HCI 1M et H₂SO₄ 0.5M. Nous remarquons que dans les deux acides et pour les deux inhibiteurs 2-PAT et 2-PHT la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 97.3 % dans HCI 1M en présence de 2-PAT. Les performances des deux inhibiteurs sont meilleures en milieu HCI 1M. Le 2-PAT est plus efficace que le 2-PHT dans les deux acides.

Concentration (mg.Γ ¹)	Vitesse de corrosion (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Efficacité inhibitrice (%)
Blanc	3.019	
	2-PAT	
100	0.175	94.2
200	0.166	94.5
300	0.163	94.6
400	0.099	96.7
500	0.081	97.3
	2-PHT	
100	0.259	91.4
200	0.196	93.5
300	0.184	93.9
400	0.169	94.4
500	0.145	95.2

 Tableau 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M.

Tableau 2. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT pour la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M.

Concentration (mg.Γ ¹)	Vitesse de corrosion (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Efficacité inhibitrice (%)
Blanc	6.942	
	2-PAT	
100	3.096	55.4
200	2.888	58.4
300	2.686	61.3
400	2.381	65.7
500	2.055	70.4
	2-PHT	
100	5.636	18.8
200	3.617	47.9
300	3.242	53.3
400	2.798	59.7
500	2.541	63.4

III.1.5. Etudes électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par perte de poids ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant des composés organiques. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

III.1.5.a. La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex pour les mesures stationnaires et pour la spectroscopie d'impédance électrochimique dans une cellule en polymétacrylate, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier comme électrode de travail (*ET*), le platine comme électrode auxiliaire (*CE*) et une électrode au calomel Hg / Hg₂Cl₂ / KCl saturé (*ECS*) comme électrode de référence. L'électrolyte est une solution acide maintenue à 30°C.

III.1.5.b. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, Type RADIOMETER PGZ 301, piloté par un logiciel Voltamaster. L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier dont la

77

composition est donnée au début du chapitre, est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre électrode de platine. 1 cm² de la surface de l'électrode est en contact avec la solution agitée mécaniquement et désaérée par barbotage d'azote de haute pureté (N 48). L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (*ECS*), qui est disposée dans un récipient en verre rempli d'électrolyte, en contact avec la cellule par un capillaire fin (capillaire de Luggin) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 30 mV.mn⁻¹, de -750 mV jusqu'à -100 mV vs. ECS pour les deux milieux acide. Le potentiel de l'électrode de travail (*ET*) atteint sa stabilité après une attente de 30 mn ; les mesures peuvent alors être effectuées.

Les courbes de polarisation en absence et en présence de 2-PAT et 2-PHT, à différentes concentrations, en milieu acides à 30°C sont reportées sur les figures 2-5. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition des triazoles se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique. L'évolution des courbes Log *I* = f(E) en fonction de la concentration en 2-PAT et 2-PHT est sensiblement identique malgré la substitution du groupement NH₂ par un hydrogène dans le cas du 2-PHT. Les figures 2 et 4 montrent par exemple cette évolution dans le cas d'ajouts des triazoles dans HCI 1M. Pour toutes les concentrations de 2-PAT ou 2-PHT, dans le domaine anodique pour des potentiels supérieurs à -200 mV_{ECS}, qui est le potentiel de désorption de l'inhibiteur [3-5], les triazoles ont peu d'effet sur les courbes anodiques. Cela montre que l'action inhibitrice de ces composés organiques dépend du potentiel.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (b_c) et l'efficacité d'inhibition η (%) pour différentes concentrations du 2-PAT et 2-PHT dans les deux milieux acides, HCI 1M et H₂SO₄ 0.5 M, sont reportées dans les tableaux 3 et 4. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$\eta(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100$$

où *I*_{corr} et *I*_{corr(inh)} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [6].

La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):

 $H^+_{ads} + e^- \rightarrow H_{ads}$

Les opinions différent sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:

 $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ (Réaction de Tafel)

soit électrochimique:

 H_{ads} + H^{+} + $e^{-} \rightarrow H_2$ (Réaction d'Heyrovski)

D'après les résultats obtenus, on peut conclure:

* les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en triazoles croît. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion,

* l'addition des triazoles modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et on remarque que l'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acide,

* l'ajout de 2-PAT et 2-PHT aux milieux corrosifs se traduit par une légère modification de pentes droites de Tafel (b_c), par exemple, pour une concentration de 500 mg l⁻¹ de 2-PAT en milieu HCl 1M, concentration pour laquelle les densités de courant sont les plus faibles, nous obtenons une pente de Tafel b_c égale à 167 mV dec⁻¹ très proche de la valeur obtenue dans le cas du témoin (150 mV dec⁻¹). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier n'est pas modifié par l'addition des triazoles [7],

* les triazoles sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0.5M,

* les 4-aminotriazoles (2-PAT) sont plus efficaces que les 4H-triazoles dans les deux acides.

Dans le domaine anodique, on remarque que la présence des triazoles en milieu HCI 1M se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation (Figs. 2 et 4). Ce résultat indique clairement que les triazoles ont un effet cathodique et anodique. Donc, le 2-PAT et le 2-PHT peuvent être classé comme des inhibiteurs mixtes en milieu chlorhydrique. Par contre, les triazoles ont un effet cathodique remarquable en milieu H_2SO_4 0.5M, alors que l'effet anodique est négligeable (Figs. 3 et 5). De plus la pente de Tafel anodique est plus faible qu'en milieu chlorhydrique. Donc, l'inhibition de la corrosion de l'acier est sous contrôle cathodique en milieu H_2SO_4 0.5M et le 2-PAT et le 2-PHT sont considérés comme des inhibiteurs de type cathodique.



Fig. 2. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-PAT.



Fig. 3. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-PAT.



Fig. 4. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-PHT.



Fig. 5. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-PHT.

Tableau 3. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation.

Concentration	E _{corr} vs ECS	I_{corr}	bc	η (%)
Blanc		<u>(μΑ CM)</u> 574	150	(70)
	····	2-PAT		
100	-474	112	162	81.3
200	-472	104	169	82.7
300	-473	90	166	85.0
400	-476	85	169	85.8
500	-474	84	167	86.0
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		2-PHT		
100	-478	130	162	78.3
200	-477	114	160	81.0
300	-479	105	163	82.5
400	-474	92	166	84.7
500	-476	90	160	85.0

Concentration	Ecorr vs ECS	I _{corr}	bc	η
(mg.Г ¹)	(mV)	(µA cm ⁻²)	(mV dec ⁻¹)	(%)
Blanc	-482	1938	220	
		2-PAT		
100	-463	763	186	50.4
200	-484	611	185	60.3
300	-481	584	183	62.1
400	-486	452	186	70.6
500	-479	448	184	70.9
		2-PHT		
100	-484	955	171	38.0
200	-486	867	172	43.7
300	-486	659	170	57.2
400	-487	527	171	65.8
500	-485	518	170	66.4

Tableau 4. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT pour la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M obtenus par courbes de polarisation.

III.1.5.c. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées à l'aide d'un système électrochimique (TACUSSEL) comprenant un potentiostat digital modèle Z COMPUTER. Les échantillons de dimension 5 cm x 5 cm x 0.05 cm, exposant une surface circulaire de 7.55 cm² à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée (ECS). Les mesures d'impédance sont effectuées, à potentiel imposé, après 20 h d'immersion en milieu acide à 30°C, aéré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10⁻² Hz. Les mesures déterminées au potentiel d'abandon sont automatiquement traitées par l'unité informatique

L'étude de l'action inhibitrice du 2-PAT et du 2-PHT sur la corrosion de l'acier après 20 h d'immersion en milieu HCI 1M et H₂SO₄ 0.5M par spectroscopie d'impédance électrochimique est effectuée à la même température que l'étude gravimétrique et potentiostatique. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelé diagramme de Nyquist. Le modèle du circuit équivalent employé pour ce système est déjà décrit [8-11]. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations des triazoles sont présentés dans les Figures 6-9. Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [12]. Les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t , sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Haruyama et Tsuru [13]. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale (-*Z*"max). Les valeurs de C_{dl} sont calculées en utilisant l'équation:

$$f(-Z''max)=\frac{1}{2\pi C_{dl}R_t}$$

Lorsque la concentration des deux inhibiteurs dans les deux acides passe de 100 à 500 mg.l⁻¹, 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 les valeurs de l'impédance obtenues dans le cas des témoins sont plus faibles que celles obtenues dans le cas de 2-PAT et 2-PHT. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier-milieu acide.



Fig. 6. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl ₁M contenant différentes concentrations de 2-PAT.



Fig. 7. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-PAT.



Fig. 8. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-PHT.



Fig. 9. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-PHT.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation:

$$\eta(\%) = \frac{R_{tcorr}^{-1} - R_{tcorr(inh)}^{-1}}{R_{tcorr}^{-1}} \times 100$$

où *R*_{tcorr} et *R*_{tcorr(inh)} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT pour la corrosion de l'acier dans HCI 1M et H₂SO₄ 0.5M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont réunis, respectivement, dans les tableaux 5 et 6. Les valeurs de l'efficacité, déterminées par mesures d'impédance, sont comparées à celles issues des mesures gravimétriques.

Tableau 5. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à p	artir de R _t pour
différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT pour la corrosion de l'acien	r dans HCl 1M
obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.	

Concentration (mq.Γ ¹)	R_t ($\Omega_c cm^2$)	C_{dl} (μ F.cm ⁻²)	E _{abandon} vs ECS (mV)	η (%)
Blanc	16	517	-520	
		2-PAT		
100	464	125	-492	96.6
200	596	107	-489	97.3
300	788	79	-470	98.0
400	998	76	-461	98.4
500	1345	67	-453	98.8
		2-PHT		
100	226	116	-459	92.9
200	451	98	-466	96.5
300	525	93	-467	97.0
400	583	88	-460	97.3
500	658	84	-458	97.6

Concentration	R _t	C _{dl}	E abandon	η
(mg.[¹)	(Ω.cm²)	(µ F.cm ⁻²)	vs ECS (mV)	(%)
Blanc	18	1504	-501	<u> </u>
		2-PAT		
100	61	579	-471	70.5
200	84	511	-475	78.6
300	96	472	-465	81.1
400	105	410	-472	82.8
500	114	386	-467	84.2
		2-PHT		
100	21	843	-473	19.0
200	34	830	-470	50.0
300	40	824	-472	57.5
400	44	723	-477	61.1
500	49	697	-475	65.3

Tableau 6. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de R_t pour différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT pour la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Par analyse des résultats (Tableaux 5 et 6), nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Les valeurs de la résistance de transfert R_t deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de 2-PAT et de 2-PHT dans les deux acides. L'efficacité inhibitrice de ces deux inhibiteurs, dans les deux milieux corrosifs, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges R_t et atteint la valeur de 98.7% dans le cas de 2-PAT en milieu HCl 1M. Cette valeur est du même ordre que celle déterminée par gravimétrie.

- Avec l'addition de 2-PAT et 2-PHT dans les deux milieux corrosifs, la capacité de la double couche C_{dl} diminue et passe de 517 μ F.cm⁻², pour la référence, à 67 μ F.cm⁻² pour 500 mg.l⁻¹ de 2-PAT et 84 μ F.cm⁻² pour 500 mg.l⁻¹ de 2-PHT en milieu HCl 1M. Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organiques à la surface métallique et à l'augmentation de l'épaisseur du film.

- Les triazoles sont plus performants en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, cela est dû probablement au fait que les ions SO₄²⁻ s'adsorbent plus que

les ions Cl⁻ sur la surface métallique, laissant moins de sites actifs aux molécules organiques. D'autre part, l'anion Cl⁻ facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur [14]. Ceci explique la plus forte efficacité inhibitrice, des triazoles, de la corrosion de l'acier en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H₂SO₄.

- Les 4-aminotriazoles (2-PAT) sont plus efficaces que les 4H-triazoles (2-PHT) dans les deux acides. En effet, le groupement nucléophile NH₂ dans le 2-PAT se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis du cycle triazole. Donc la substitution d'un hydrogène par un NH₂ augmente la densité électronique autour des centres actifs de la molécule (les atomes d'azote), et renforce donc la liaison de covalence entre atome donneur et les cases vacantes de la couche "d" externe du fer. Le même résultat a été obtenu dans le cas de la substitution d'un groupement méthyl par un cycle aromatique dans une molécule type tétrazole [15].

Le tableau 7 regroupe les valeurs de E_{corr} , R_t , C_{dl} et l'efficacité inhibitrice (η) pour 300 mg l⁻¹ de 2-PAT en milieu HCl 1M obtenues en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction du temps d'immersion à 30°C. Le potentiel de corrosion est stable après 4 h d'immersion (Fig. 10) et l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale après seulement 2 h d'immersion (Fig. 11) [16]. On remarque que l'augmentation du temps d'immersion conduit à un accroissement de la résistance de transfert de charges de l'acier en présence de 2-PAT mais à une diminution de R_t dans le cas du blanc (Fig. 12). Pour la même durée d'immersion, la capacité de la double couche C_{dl} en présence de 2-TAT diminue avec l'augmentation du temps d'immersion (Fig. 13). Le changement de R_t et C_{dl} est dû au déplacement des molécules d'eau par l'adsorption des anions de l'acide sur la surface de l'acier, ce qui modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption des molécules organiques (sous forme de cations) sur la surface métallique et diminuer la vitesse des réaction de dissolution [17].

Temps	R_t	C _{dl}	E vs ECS	η
(h)	(Ω.cm²)	(µ F.cm ⁻²)	(mV)	(%)
1	578	59	-480	97.21
2	729	54	-465	97.76
4	736	54	-455	97.78
6	744	53	-455	97.80
8	750	53	-453	97.83

Tableau 7. Efficacité inhibitrice calculée à partir de R_t et mesures impédancemétriques de l'acier dans HCl 1M contenant 300 mg. Γ^1 de 2-PAT en fonction du temps d'immersion.



Fig. 10. Evolution du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1M contenant 300 mg. Γ^1 de 2-PAT en fonction du temps d'immersion.



Fig. 11. Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M contenant 300 mg. Γ^1 de 2-PAT en fonction du temps d'immersion calculée à partir de R_{t} .



Fig. 12. Relation entre R_t et le temps d'immersion de l'acier dans: a) HCl 1M et b) HCl 1M + 300 mg. Γ^1 2-PAT.



Fig. 13. Relation entre C_{dl} et le temps d'immersion de l'acier dans: a) HCl 1M et b) HCl 1M + 300 mg. Γ^{1} 2-PAT.

III.1.6. Formation des films organiques par adsorption

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à la surface de l'acier, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) sur des images d'électrons secondaires prises avant et après immersion dans l'électrolyte (Figs. 14 et 15). Cette étude est effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 5300. Les observations sont faites à tension accélératrice de 20 kV avec dépôt conducteur (or). Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M seul (Fig. 14 b) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion uniforme en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de 2-PAT ou 2-PHT, nous constatons sur les deux images de la surface de l'acier immergé 24 h en milieu HCI 1M à 30°C en présence de 100 mg.l¹ de 2-PAT ou 2-PHT (Figs. 15 a et b) que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier. Afin d'étudier les mécanismes d'adsorption et déterminer la nature du film

adsorbé, nous avons fait appel à la spectroscopie des photoélectrons (XPS) qui est considérée comme la méthode la plus adéquate pour ce genre de caractérisation et sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.



Fig. 14. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier, a) avant immersion et b) après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M.



Fig. 15. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans: a- 100 mg. Γ^1 2-PHT + HCl 1M et b- 100 mg. Γ^1 2-PAT + HCl 1M.

III.1.7. Isotherme d'adsorption

Si on suppose que l'adsorption de l'inhibiteur (2-TAT) suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement de la surface métallique (θ) est donné par

$$heta = rac{b.C_{inh}}{1+b.C_{inh}}$$

où b désigne le coefficient d'adsorption.

Le taux de recouvrement de surface (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les mesures électrochimiques en utilisant l'équation suivante [18]:

$$\theta = \frac{C_{dl}(\theta = 0) - C_{dl}\theta}{C_{dl}(\theta = 0) - C_{dl}(\theta = 1)}$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 2-PAT et 2-PHT sur la surface de l'acier en milieu HCI et H₂SO₄ obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figs. 16 et 17).



Fig. 16. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT à partir de la capacité de la double couche.



Fig. 17. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M contenant différentes concentrations de 2-PAT et 2-PHT à partir de la capacité de la double couche.

Les valeurs du coefficient d'adsorption (*b*) de l'acier en présence de 2-PAT et 2-PHT sont $9.26 \times 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1}$ et $4.44 \times 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1}$ en milieu HCl 1M, $4.58 \times 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1}$ et $2.17 \times 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1}$ en milieu H₂SO₄ 0.5M respectivement, cela est en bon accord avec les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par les mesures d'impédance électrochimique. Donc, on peut conclure que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement du coefficient d'adsorption ou plus l'adsorption de la molécule est importante, plus son pouvoir inhibiteur augmente.

III.2. Etude de l'effet du 3,5-di(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M

Les aminotriazoles ont des performances supérieures à celles des triazoles sur la corrosion de l'acier en milieu acide. Nous allons étudier un de ces inhibiteurs substitué par deux groupements thienyles. L'habilité des dérivés soufrés à inhiber la corrosion a été démontrée [19-21], nous en avons déduit que la présence d'hétérocycles soufrés sur cette molécule serait susceptible d'en renforcer l'adsorption à la surface de l'acier et par suite d'améliorer l'efficacité contre la corrosion.

III.2.1. Inhibiteur

La figure 18 montre la structure moléculaire du composé étudié, le 3,5-di(2thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole nommé 2-TAT. Sa synthèse est faite selon la procédure [1].



Fig. 18. Structure moléculaire du 3,5-di(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole.

III.2.2. Etude gravimétrique

La perte de poids des échantillons d'acier, de taille 5 cm x 2 cm x 0.05 cm, de même composition chimique que celle utilisé pour les triazoles précédents, est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C à l'air atmosphérique. Le 2-TAT n'est pas très soluble ce qui justifie le choix de la gamme de concentration utilisée qui est de 20 à 100 mg.l⁻¹ dans les deux acides.

Le tableau 8 donne les efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de 2-TAT dans HCI 1M et H₂SO₄ 0.5 M.

Concentration (mq.Γ ¹)	Vitesse de corrosion (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Efficacité inhibitrice (%)
	HCI 1M	
Blanc	3.019	
20	0.263	91.3
40	0.232	92.3
60	0.112	96.3
80	0.054	98.2
100	0.051	98.3
	H₂SO₄ 0.5M	
Blanc	6.942	
20	1.381	80.1
40	1.04	84.1
60	0.729	89.5
80	0.493	92.9
100	0.410	94.1

Tableau 8. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-TAT pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H_2SO_4 0.5 M obtenues par perte de poids.

L'accroissement de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif est observé dans les deux acides. L'inhibition est supérieure à 90 % en milieu HCI même à concentration très basse (20 mg.l⁻¹) et la concentration trouvée pour une efficacité maximale est de 100 mg.l⁻¹ de 2-TAT dans les deux acides (Tableau 8). L'efficacité de l'inhibiteur dans HCI 1M est supérieure à celle obtenue dans H₂SO₄ 0.5 M surtout à faible concentration.

III.2.3. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieux HCI 1M et H₂SO₄ 0.5M à différentes concentrations de 2-TAT sont illustrées par les figures 19 et 20. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques, déterminées à partir de ces courbes de polarisation et les efficacités inhibitrices $\eta(\%)$ sont données dans les tableaux 9 et 10.



Fig. 19. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-TAT.



Fig. 20. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-TAT.

Les courbes cathodiques se présentent sous forme de droite de Tafel indiquant que la réaction de réduction des H^* à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'addition de 2-TAT diminue légèrement la valeur de la pente de Tafel (b_c). Ce résultat nous indique que l'ajout de l'inhibiteur influe très peu le mécanisme de réduction des protons.

Dans le domaine anodique, l'action du 2-TAT se traduit par une légère diminution des courants dans un domaine de potentiel très restreint. Pour les potentiels supérieurs à –200 mV_{ECS}, le 2-TAT n'a plus d'effet sur les courbes anodiques. Ce résultat montre que l'action inhibitrice de ce composé organique dépend du potentiel. L'inhibiteur a peu d'effet quand le potentiel devient supérieur au le potentiel de désorption, $E_d = -200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ [3]. Ce résultat indique clairement que le 2-TAT a un effet cathodique remarquable, alors que l'effet anodique est peu significatif. Toutefois la variation du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de 2-TAT est relativement faible, ce qui peut nous laisser penser que le 2-TAT peut être classé comme un inhibiteur mixte. Cette conclusion est valable pour l'acide chlorhydrique et sulfurique.

L'examen des tableaux 9 et 10 permet de conclure que les valeurs de densité du courant de corrosion I_{corr} de l'acier en milieu acide avec inhibiteur sont inférieures à celles trouvées sans inhibiteur (blanc). On note que l'addition du 2-TAT au milieu HCI 1M et H₂SO₄ 0.5M conduit à une baisse des densités du courant de corrosion sans modification notable des valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de celles des pentes de Tafel (b_c). L'efficacité inhibitrice de 2-TAT augmente avec sa concentration dans les deux acides. Le 2-TAT est plus efficace en milieu HCI 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0.5M.

Tableau 9. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-TAT pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation.

Concentration (mg.Γ ¹)	E _{corr} vs ECS (mV)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	bc (mV dec ⁻¹)	η (%)
Blanc	-474	570	150	
20	-476	98	142	82.8
40	-481	82	138	85.6
60	-474	62	136	89.1
80	-469	51	137	91.1
100	-472	49	140	91.4

Tableau 10. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-TAT pour la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M obtenus par courbes de polarisation.

Concentration (mg.Γ ¹)	E _{corr} vs ECS (mV)	l _{corr} (μA cm ⁻²)	bc (mV.dec ⁻¹)	η (%)
Blanc	-482	1938	220	
20	-486	468	187	75.9
40	-491	378	179	80.5
60	-486	305	175	84.3
80	-487	302	183	84.4
100	-485	296	180	84.7

III.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.)

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu acide en présence du 2-TAT a été effectuée également par S.I.E. Les résultats obtenus à l'aide de cette étude en milieu HCI 1M et et H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-TAT sont donnés sous forme de diagrammes de Nyquist (Figs. 21 et 22).



Fig. 21. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-TAT.



Fig. 22. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M contenant différentes concentrations de 2-TAT.

Les paramètres impédancemétriques dérivés de cette étude sont donnés dans le tableau 11. On remarque que plus la concentration en 2-TAT croît, plus les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t augmentent alors que les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} tendent à diminuer avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cette diminution de C_{dl} est due à l'adsorption du 2-TAT à la surface métallique [17].

Tableau 11. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de R_t pour différentes concentrations de 2-TAT pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H_2SO_4 0.5M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Inhibiteur	R _t	C _{dl}	Eabondan	η
(mg.Γ ¹)	(Ω.cm²)	(µ F.cm ⁻²)	vs ECS (mV)	(%)
HCI 1M				
Blanc	16	517	-520	
20	670	75	-508	97.6
40	946	42	-469	98.3
60	1278	28	-463	98.7
80	1395	28	-448	98.8
100	2060	22	-429	99.2
		H ₂ SO ₄ 0.5M		
Blanc	18	1504	-500	
20	116	157	-481	84.5
40	287	120	-471	93.7
60	387	96	-467	95.3
80	390	88	-456	95.4
100	501	80	-854	96.4

On remarque d'après les résultats obtenus par la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique; que le 2-TAT est plus performant en milieu HCI 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0.5M, cela est dû probablement à l'adsorption importante des ions $SO_4^{2^-}$ par rapport aux ions CI⁻ et la taille des ions sulfates qui sont plus volumineux que les CI⁻, donc occupant plus de sites actifs sur la surface d'acier au détriment des molécules organiques, ceci explique le pouvoir inhibiteur important du 2-TAT dans l'acide chlorhydrique.

D'après l'étude effectuée par la S.I.E., nous pouvons établir les courbes de R_t^{-1} et C_{dl} en fonction de la concentration du 2-TAT. Nous remarquons que la forme de ces deux courbes (Figs. 23 et 24) est similaire, donc nous concluons que plus la concentration d'inhibiteur augmente, plus la résistance de transfert de charges augmente et plus la capacité de la double couche diminue jusqu'à une concentration de 40 mg.l⁻¹ à partir de laquelle elles deviennent asymptotiques. On note que le même comportement est observé dans les deux milieux acides [22]. Nous constatons que R_t et C_{dl} évoluent de la même manière en fonction de la concentration de la même manière en fonction de la concentration de la même manière en fonction de la concentration de la concentration, mais dans le sens opposé, et cela est en bon accord avec la relation $R_t = 2.\pi f.C_{dl}$.



Fig. 23. Evolution de l'inverse de la résistance de transfert de charge de l'acier dans HCl 1M en fonction de la concentration de 2-TAT.


Fig. 24. Evolution de la capacité de la double couche de l'acier dans HCl 1M en fonction de la concentration de 2-TAT.

La variation de l'efficacité inhibitrice du 2-TAT en fonction de sa concentration en milieu HCl 1M et H_2SO_4 0.5M est illustrée par les figures 25 et 26. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). D'autre part, l'efficacité inhibitrice déterminée par courbes de polarisation (mesure instantanée) est plus faible que celles déterminées par perte de poids et SIE, et cette différence est due tout simplement à la courte durée d'immersion dans le cas de l'étude électrochimique stationnaire (2 h). En effet, il y a formation d'un film protecteur plus important dans les deux premiers cas dont le temps d'immersion est supérieur à 20 h, ce qui explique l'écart entre les valeurs obtenues.



Fig. 25. Variation de l'efficacité inhibitrice du 2-TAT en fonction de sa concentration dans HCl 1M: (a) les courbes de polarisation, (b) la perte de poids et (c) la résistance de transfert de charges.



Fig. 26. Variation de l'efficacité inhibitrice du 2-TAT en fonction de sa concentration dans H_2SO_4 0.5M: (a) les courbes de polarisation, (b) la perte de poids et (c) la résistance de transfert de charges.

III.2.5. Effet du temps d'immersion

Compte tenu de l'importance du temps d'immersion, nous avons tracé les courbes de R_t et C_{dl} en fonction du temps d'immersion (Figs. 27-30). Le choix de la concentration 100 mg.l⁻¹ de 2-TAT est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité du 2-TAT est maximale dans les deux milieux acide à 30°C. Nous pouvons remarquer que la résistance de transfert R_t de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M sans 2-TAT (blanc) diminue avec le temps d'immersion, mais la R_t de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M sans 2-TAT (blanc) diminue avec le temps d'immersion, mais la R_t de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M (Figs. 27 et 29) avec addition d'inhibiteur, augmente avec le temps d'immersion. Dans les mêmes conditions, la capacité de la double couche C_{dl} de l'acier augmente sans inhibiteur (Figs. 28 et 30) et diminue en présence du 2-TAT en fonction du temps d'immersion.

Le changement de R_t et C_{dl} est vraisemblablement dû au déplacement des molécules d'eau par les anions de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, diminuant la vitesse des réactions de dissolution [17].



Fig. 27. Relation entre R_t et le temps d'immersion de l'acier dans: a) 1M HCl et b) 1M HCl + 100 mg. Γ^1 2-TAT.



Fig. 28. Relation entre C_{dl} et le temps d'immersion de l'acier: a) HCl 1M et b) HCl 1M + 100 mg. Γ^{1} 2-TAT.



Fig. 29. Relation entre R_t et le temps d'immersion de l'acier dans: a) $H_2SO_4 \ 0.5M$ et b) $H_2SO_4 \ 0.5M + 100 \text{ mg.} \Gamma^1 2\text{-TAT.}$



Fig. 30. Relation entre C_{dl} et le temps d'immersion de l'acier: a) H_2SO_4 0.5M et b) H_2SO_4 0.5M + 100 mg. Γ^1 2-TAT.

III.2.6. Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. Il a été déjà montré que l'augmentation de la température du milieu sulfurique 0.1M de 20°C à 83°C provoque un affaiblissement de la résistance à la corrosion d'un alliage amorphe [23].

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques, en particulier le 2-TAT, nous effectuons une étude dans un domaine de température de 25°C à 60°C à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique. Nous allons donc tracer les courbes de polarisation de l'acier sans et avec l'addition de 80 mg.l⁻¹ de 2-TAT, dans une gamme de température 25 – 60°C (Figs. 31 et 32). Le choix de la concentration 80 mg.l⁻¹ est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité inhibitrice du 2-TAT appartient à l'asymptote (Figs. 25 et 26). D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes:

 les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 60°C, les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des H⁺ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.

 le potentiel de corrosion de l'acier (*E*_{corr}) se déplace vers des valeurs plus nobles avec l'accroissement de la température de 25 à 60°C dans HCI 1M seul et avec inhibiteur.

Les valeurs de densité du courant de corrosion (I_{corr}), potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) et l'efficacité inhibitrice du 2-TAT en fonction de la température sont données dans les tableaux 12 et 13. On remarque que l'augmentation de la température provoque un accroissement de I_{corr} et l'efficacité inhibitrice reste quasiment constante dans tout le domaine de température étudié. Donc, le pouvoir inhibiteur du 2-TAT est indépendant de la température.

La variation du logarithme de *I*_{corr} en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite (Fig. 33). Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius:

 $I_{corr} = k \exp(\frac{-\Delta E}{RT})$

$$l'_{corr} = k \exp(\frac{-\Delta E'}{RT})$$

où ΔE et $\Delta E'$ sont respectivement les énergies d'activation sans et avec inhibiteur. k = constante. ΔE = 82 KJ mol ⁻¹ et $\Delta E'$ = 40 KJ mol ⁻¹. L'évolution de l'énergie d'activation en présence de 2-TAT nous confirme que le mécanisme d'activation est accompagné d'une légère diffusion. Cette diminution de l'énergie d'activation peut être attribuée à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [24,25].



Fig. 31. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M désaéré.

Tableau. 12. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier enmilieu HCl 1M.

Température (°C)	E _{corr} vs SCE (mV)	l _{corr} (μA.cm ⁻²)
25	-480	398
30	-474	570
40	-460	957
50	-450	1626
60	-455	3506



Fig. 32. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M + 80 mg. Γ^1 de 2-TAT désaéré.

Tableau. 13. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier enmilieu HCl 1M + 80 mg. Γ^1 de 2-TAT désaéré.

Température (°C)	E _{corr} vs SCE (mV)	I _{corr} (μ A.cm ⁻²)	η (%)
25	-482	42	89.4
30	-469	50	91.2
40	-476	105	89.0
50	-461	184	88.7
60	-448	391	88.8



Fig. 33. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans: a- HCl 1M et b- HCl 1M + 80 mg Γ^1 de 2-TAT.

III.2.7. Le phénomène d'adsorption

L'examen de la structure moléculaire du 2-TAT permet de noter l'existence en solution acide du sel de 2-TAT issu de la protonation du groupement amino de la molécule. On peut suggérer que l'inhibition de la corrosion de l'acier par le 2-TAT se fait par adsorption à la surface de sa forme zwittérionique (2-TAT H⁺, CI) en déplaçant les ions CI⁻ et H⁺ adsorbés [26]. Ceci conduit à une diminution de la concentration des ions chlorure et des protons à l'interface acier/solution. L'adsorption de ces espèces est facilitée par l'établissement de liaisons de type "donneur-accepteur" entre l'orbitale "d" vacante de fer et les doublets d'électrons libres des atomes de soufre, d'azote et les électrons π des noyaux aromatiques. La forme zwittérionique de l'inhibiteur est due à des interactions attractives entre les ions de charges opposées CI⁻ et la forme protonée du 2-TAT. Ce phénomène augmente d'abord l'adsorption de ces espèces et par la suite l'efficacité inhibitrice. Ce processus est un aspect de l'effet de synergie, qui a été observé dans le cas des solutions acides contenant des anions halogènes et des cations d'inhibiteurs [27].

Par ailleurs, l'adsorption de la forme ionique du 2-TAT est gouvernée et contrôlée par la concentration des ions chlorures et dépend des sites libres après libération de Cl⁻ de la surface [26]. Un mécanisme similaire a été proposé dans le cas d'adsorption des amines et des aminethiols aromatiques sur la surface du mercure ou du fer α par Bomgren et Bockris [28] et confirmé par Pillali et Narayan [29].

Le même raisonnement peut être suggéré dans le cas de l'inhibition de la corrosion de l'acier par 2-TAT en milieu sulfurique.

Le taux de recouvrement de surface (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par la gravimétrie et les mesures électrochimiques en utilisant les équations suivantes [30]:

$$\theta = 1 - \frac{W}{W_0} \qquad \qquad \theta = \frac{C_{dl}(\theta = 0) - C_{dl}\theta}{C_{dl}(\theta = 0) - C_{dl}(\theta = 1)}$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 2-TAT sur la surface de l'acier en milieu HCl et H₂SO₄ obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figs. 34 et 35).

Si on compare l'efficacité inhibitrice déterminée pour différents triazoles étudiés; 2-PAT, 2-PHT et 2-TAT ; dans les deux milieux acide, nous constatons que le 2-TAT est plus efficace. Ce résultat peut être attribué à l'existence de plusieurs groupements donneurs d'électrons (S, N, NH₂, cycle aromatique) dans le 2-TAT. Il s'agit d'un phénomène de synergie intramoléculaire [27].

113



Fig. 34. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-TAT : (a) la perte de poids (b) la capacité de la double couche.



Fig. 35. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-TAT : (a) la perte de poids (b) la capacité de la double couche.

III.2.8. Viabilité Cellulaire

L'inhibiteur le plus utilisé jusqu'à présent comme pigment anticorrosion c'est le tétraoxychromate de Zinc qui possède un pouvoir inhibiteur remarquable mais il présente un caractère cancérigène puisqu'il contient du chrome VI. Donc, après avoir effectué l'étude des propriétés inhibitrices du 3,5-di(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole (2-TAT), qui a montré que ce produit organique est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide, il nous a paru intéressant de déterminer son potentiel de toxicité en utilisant la méthode du clonage des cellules L132.

III.2.8.a. Taux de survie

Les test de cytotoxicité ont été effectués au Laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Lille. Le test de cytotoxicité pratiqué permet la détermination de la viabilité cellulaire par la méthode du clonage des cellules L132 exposées à différentes concentrations des substances à tester [31,32]. Ce test spécifique permet de déterminer la concentration d'une substance toxique qui tue 50% des cellules exposées: concentration létale 50% ou LC50.

Les résultats sont spécifiques de le cytotoxicité du produit testé. Chaque cellule qui s'est déposée au fond de le boîte de Pétri est à l'origine de la formation d'un clone, colonie de cellules filles et petites-filles qui restent agglutinées par chimiotactisme. Ce sont les clones, adhérents au fond de le boîte, qui sont dénombrés et rapportés au nombre de cellules initialement introduites.

Le nombre de cellules déposé doit être suffisant pour obtenir environ 100 colonies par boite. Les cellules sont incubées pendant 12 jours dans une atmosphère de 10 % CO₂. Ces cellules sont exposées à des concentrations croissantes: 25 à 400 µg.ml⁻¹ de produits à tester et de 5 à 80 µg.ml⁻¹ pour la poudre de Nickel pur (Goodfellow) [33]. Le milieu de culture n'est pas changé durant l'incubation. A la fin de l'essai, les clones sont fixés au Cristal Violet puis dénombrés.

115

III.2.8.b. Système de culture

Les cellules L132 utilisées pour ce test sont des cellules épithéliales pulmonaires embryonnaires humaines (ATCC, CCL5) maintenues en survie par des repiquages réguliers dans du Milieu Eagles Modifié (MEM) N°0011 (Eurobio) supplémenté avec 10 % de sérum de veau foetal (SVF). Elles sont très sensibles aux substances toxiques et réagissent avec une reproductibilité très constante.

III.2.8.c. Résultat

Les cellules sont exposées à de très fortes concentrations de 2-TAT simulant des conditions très défavorables d'expérimentation. Le taux de survie pour la plus forte concentration (400 μ g.ml⁻¹) est de 85 ± 5 %, donc le 2-TAT est considérée comme non toxique par rapport à la poudre de Nickel dont la LC50 est établie à 25 μ g.ml⁻¹ (Tableau 14 et Fig. 36) [22]. En effet, nous pouvons constater sur la micrographie d'une colonie de cellule L132 après 12 jours d'incubation en présence de 2-TAT que les cellules ont pu survivre et proliférer, ce qui confirme que le 2-TAT est une substance non toxique (Fig. 37).

μg.mΓ¹	Nickel	Ecart	μg.mΓ¹	2-TAT	Ecart
,		Туре			Туре
0	100 %	%	0	100 %	%
5	99 %	1 %	25	95 %	4 %
10	84 %	9 %	50	99 %	1 %
20	61 %	8 %	100	97 %	4 %
40	34 %	4 %	200	92 %	3 %
80	12 %	3 %	400	85 %	5 %

Tableau 14. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de Nickel pur etde la poudre de 2-TAT.



Fig. 36. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de Nickel pur et de la poudre de 2-TAT.



Fig. 37. Micrographie d'une colonie de cellules L132 en présence de 2-TAT après 12 jours d'incubation.

III.3. Analyse du film organique formé par spectroscopie des photoélectrons XPS

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons (XPS) sur l'inhibiteur organique seul et le film organique adsorbé sur la surface d'acier. Ces mesures nous ont permis de corréler les résultats déterminés par différentes méthodes et déterminer le type d'adsorption.

III.3.1. Principe

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein (Fig. 38). En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie hv. Il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté a pris la totalité de l'énergie du photon incident, pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. Donc, la spectroscopie des photoélectrons consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX. En effet, conformément au principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique $E_{Cx, i}$, d'un photoélectron provenant du niveau i d'un élément X satisfait, en première approximation, à la relation:

$$E_{\mathrm{Cx,\,i}} = h_{\mathrm{V}} - E_{\mathrm{Lx,\,i}} - \Phi_{\mathrm{sp}}$$

où: Ecx, i: Energie cinétique du photoélectron émanant de la couche i du matériau X,

hv: Energie des photons incidents (RX),

 $E_{Lx, i}$: Energie de liaison de photoélectron (X, i).



Fig. 38. Emission d'un photoélectron.

Dans la pratique, la fonction $\Phi_{sp.}$ peut être évaluée, à priori, avec un étalon convenable par l'intermédiaire d'un niveau énergétique caractéristique, par exemple Au4f_{7/2} ou C1s. Cependant, cette détermination reste délicate à cause du phénomène d'effet de charge, non reproductible, se produisant sur des échantillons isolants ou semi-conducteurs. Le potentiel, créé par les charges positives non compensées et provenant de la photoémission, ralentit les photoélectrons, ce qui déplace les pics vers des plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est parfois résolue en utilisant un élément de référence interne ou ajouté à l'échantillon et subissant donc le même effet de charge. IL existe trois méthodes basées sur ce principe:

- dépôt d'or sous forme d'îlots métalliques à la surface de l'échantillon El (Au4f_{7/2})=84.0 eV,
- utilisation du carbone de contamination, toujours présent dans le cas des appareils, utilisant des pompes à diffusion de vapeur d'huile,
- utilisation d'un élément faisant partie de l'échantillon.

III.3.2. Conditions opératoires

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'USTL. Il se compose d'un monochromateur de raie Al K α d'une source de rayon X de 1486.6 eV, d'un analyseur d'énergie (de type hémisphérique), d'un système de détection et

d'acquisition et d'un système de pompage. Le monochromateur fonctionne en CEA (constante d'énergie d'analyse) mode (CEA = 150 eV pour les spectres survey et CEA = 30 eV pour les spectres haute résolution) en utilisant des lentilles type électromagnétique. Un flux de canon de source (6 eV) est appliqué sur l'échantillon polymérisé pour compenser l'effet de charge. Les échantillons sont refroidis à une température inférieure à 173 K avant de passer aux mesures XPS pour éviter la dégradation du produit organique sous l'effet des rayons X et du vide. Un premier calibrage de l'échelle de l'énergie de liaison a été effectué en utilisant les positions des pics de Cu2p_{3/2} (932.7 eV), Ag3d_{5/2} (368.2 eV) et Au4f_{7/2} (84 eV) et un second calibrage interne est référencé par rapport à C1s d'énergie de liaison de 285 eV pour les espèces aliphatiques. La quantification de la composition atomique des couches extérieurs et la simulation spectrale des pics expérimentaux ont été réalisées en utilisant un logiciel fourni par VG Scientific.

L'inhibiteur organique utilisé dans cette partie est le 3,5-diphényl-4H-1,2,4triazole (DHT) (Fig. 39), sa synthèse a été effectuée selon la méthode décrite dans la littérature [2].



Fig. 39. Structure moléculaire du 3,5-diphényl-4H-1,2,4-triazole (DHT).

La caractérisation par XPS est effectuée sur le DHT pur pressé à 8 t sous forme de pastille (13 x 2 x 2 mm³) et sur le disque d'acier immergé pendant 24 h dans HCl 1M en présence de 80 mg.l⁻¹ de DHT. Ce dernier est retiré du milieu corrosif, rincé à l'eau distillée puis nettoyé et dégraissé dans l'éthanol sous ultrasons et finalement séché.

III.3.3. Résultats

\$

Les spectres électroniques (survey) du DHT pur et de l'acier traité sont respectivement présentés sur les figures 40 et 41. Ils comportent des pics principaux correspondants à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant les deux échantillons analysés.



Fig. 40. Spectre photoélectronique du DHT pur.



Fig. 41. Spectre photoélectronique de la l'acier après 24 h d'immersion dans une solution 80 mg. Γ^1 DHT + HCl 1M à 30°C.

La présence du DHT sur la surface de l'acier a été décelée en se basant sur le signal caractéristique de l'atome d'azote N1s. Le spectre N1s de DHT pur montre l'existence de trois composantes ayant presque la même intensité (Fig. 42a et Table 15).

	Energies de liaison (± 0.2 eV)			
Echantillon	=N-	_NH_	=N ⁺ H–	
DHT pur	399.0	399.9	401.1	
Acier traité	399.2	400.1	400.9	
Références	[34]	[35]	[35]	

Table 15: Energies de liaison de l'état redox de DHT pur et de l'acier traité.



Fig. 42. Spectre XPS du niveau de cœur N 1s pour a)- DHT pur et b) la surface de l'acier exposée à la solution (80 mg. Γ^1 DHT + HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

Si on considère une molécule de DHT isolée, on doit avoir sur le spectre N1s, normalement, deux composantes qui correspondent aux deux espèces d'azote de la molécule organique (DHT) (–NH– et =N–N=), l'intensité de ces deux composantes doit être de rapport 1:2.

Cependant, la conformation moléculaire du DHT peut générer des liaisons hydrogène intermoléculaire ce qui conduit à une polarisation positive de l'atome d'azote et par suite une augmentation de son énergie de liaison [36]. Ainsi, la présence des azotes chargés positivement (= N^+H – structure) peut être expliquée par

la formation d'une liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène lié à un atome d'azote de l'hétérocycle et une paire d'électron non liante d'un atome d'azote d'une autre molécule de DHT (Fig. 43).



Fig. 43. Formation de la liaison hydrogène entre les molécules de DHT.

La composition atomique du bulk est en bon accord avec celle de la surface déterminée par XPS (Table 16).

1 ableau 10: Concentration atomique aeterminee par Λr	Tableau 1	6: (Concentration	atomique	déterminée	par XPS
--	-----------	------	----------------------	----------	------------	---------

	Bulk		Surface	
DHT pur	С	Ν	С	Ν
	82.4	17.6	84.8	15.2

L'étude XPS montre que le DHT est adsorbé sur la surface de l'acier. Le spectre N1s de l'acier immergé pendant 24 h dans HCl 1M en présence de 80 mg.l⁻¹ de DHT est représenté sur la figure 42b. Le spectre montre l'existence d'un pic majoritaire correspond à une composante d'énergie de liaison de 400.1 eV caractéristique de la structure –NH– [35]. Trois autres petits pics sont également

observés sur le spectre N1s à 400.9 eV, 399.2 eV et à 397.7 eV (Fig. 42b). La proportion des azotes chargés positivement (structure = N^+H_-) a diminué au profit de celle de la structure – NH_- , cela peut être expliqué par la réduction de l'espèce (structure = N^+H_-). Par ailleurs, on remarque qu'il y a une oxydation de la structure = N_- pour donner la structure – NH_- qui présente environ 65% de l'azote de la molécule organique quand le DHT est chimisorbé sur la surface de l'acier.

L'analyse par XPS de la surface de l'acier recouverte par les molécules de DHT chimisorbées révèle l'existence d'un pic correspondant à Fe2p (Fig. 44). Il comporte en grande partie du Fe³⁺ (E_1 = 711.0 eV) avec un petit pic du Fe⁰ (E_1 = 706.6 eV) et un léger épaulement dû à l'existence de Fe²⁺ (E_1 = 710.0 eV) [37].



Fig. 44. Spectre Fe2p de la surface de l'acier oxydé exposée à une solution (80 mg. Γ^1 DHT + HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

Ces études XPS montrent que le DHT est chimisorbé sur la surface de l'acier, que celle-ci est oxydée, et que l'inhibiteur organique est modifié. Donc, le mécanisme d'adsorption du DHT est essentiellement basé sur un transfert de charges entre l'inhibiteur organique et la surface d'acier. Et pour bien expliquer ce processus, nous allons présenter dans le dernier chapitre une étude basée sur le calcul de la distribution de la densité électronique et les indices chimiques quantiques de la molécule organique et essayer de trouver une corrélation entre ces paramètres et le pouvoir inhibiteur.

III.4. CONCLUSION

Les triazoles sont inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu HCI 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0.5M. La substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement amino en augmentant la densité électronique et le nombre de doublets non liants renforce cette action. La présence d'hétérocycles souffrés rend cette molécule active même à très faible concentration. L'augmentation de la température n'affecte pas l'efficacité inhibitrice. L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal. L'adsorption des triazoles sur la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. L'examen des spectres XPS montre que le triazole est chimisorbé sur le métal, que celui ci est oxydé et l'inhibiteur est réduit, donc que le mécanisme d'adsorption du triazole est basé sur un transfert de charges. Les triazoles sont des substances non toxiques.

Bibliographie

- [1] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari et H. Elattari, J. Heterocyclic Chem., 36, 149 (1999).
- [2] J.F. Gueldart et F.Lions, J. Org. Chem., **30**, 318 (1965).
- [3] W.J. Lorenz et F. Mansfeld, Corros. Sci., 21, 647 (1981).
- [4] G. Mengoli, M.M. Musiani, C. Pagura et F. Paoulucci, *Corros. Sci.*, **32**, 743 (1991).
- [5] A.A. Aksut, W.J. Lorenz et F. Mansfeld, Corros. Sci., 22, 611 (1982).
- [6] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti et M.Troquet, *Matériaux et Techniques, Corrosion*, 36 (1988).
- [7] B. Hammouti, A. Aouniti, M. Taleb, M. Brighli et S. Kertit, Corrosion, 51, 411 (1995).
- [8] F. Mansfeld, M.W. Kending et W.J. Lorenz, *Electrochem. Soc.*, **132**, 290 (1985).
- [9] G. Trabanelli, L. Meszaros, B Lengyel, T. Garai et A. Frignani, *Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S. Sez. V, Suppl. N 8, 1, 473 (1985).
- [10] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunovo et G. Trabanelli, *ibid.*, 2, 1519 (1985).
- [11] K. Aramaki et H. Nishihara, *Electrochem. Soc.*, **134**, 1059, 1896 (1987).
- [12] F. Mansfeld, M.W. Kending, et S. Tsai, Corrosion, 37, 301 (1981); *ibid.*, 38, 570 (1982).
- [13] T. Tsuru et S. Haruyama, Boshoku Gijutsu, J. Japan Soc. Corros. Engng., 27, 573 (1978).
- [14] I.L. Rosenfeld, Corrosions Inhibitors, McGrawHill, New York. (1981).
- [15] S. Kertit et B. Hammouti, Appl. Surf. Sci., 93, 59 (1996).
- [16] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, **40**, 391 (1998).
- [17] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran et S. V. K. Iyer, J. Electrochem. Soc., 142, 1478 (1995).
- [18] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [19] K.C. Pillali et R. Narayan, Corros. Sci., 23, 151 (1983).

- [20] B. Donnelly, T.C. Downie, R. Grzeskowiak, H.R. Hambourg et D. Short, Corros. Sci., 18, 109 (1977).
- [21] B. Donnelly, T.C. Downie, R. Grzeskowiak, H.R. Hambourg et D. Short, Corros. Sci., 14, 597 (1974).
- [22] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel et J.C. Hornez, Corros. Sci., 41, 789 (1999).
- [23] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani et J.P. Crousier, *Materials Chemistry*, 7, 587 (1982).
- [24] T. Szauer et A. Brand, *Electrochim. Acta,* 26, 1219 (1981).
- [25] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden et M. Ahmed, Corros. Sci. 32, 193 (1991).
- [26] S. Kertit, J. Aride, A. Ben-Bachir, A. Sghiri, A. Elkholy et M. Etman, J. Appl. Electrochem., 19, 83 (1998).
- [27] L.I. Antropov, Protection Of Metals, 13, 323 (1977).
- [28] E. Blomgren et J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., 63, 1475 (1959).
- [29] K.C. Pillali et R. Narayan, J. Electrochem. Soc., 125, 1393 (1978).
- [30] S. Rengamati, S. Muralidharan, M. Anbu Kulandainathan et S. Venkatakrishna lyer, J. Appl. Electrochem., 24, 355 (1994).
- [31] M.E. Frazier et T.K. Andrews, *In vitro clonal growth assay for evaluating toxcity of metal salts In*: Trace Metals in Health and Disease, (Ed.N. Kharasch) Raven Press, New York, 71 (1979).
- [32] T.T. Puck et P.I. Marcus, A rapid method for viable cell titration and clone production with HeLa cells in tissue culture: the use of X irradiated cells to supply conditioning factors, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 41, 432 (1955).
- [33] H.F. Hildebrand, I. Floquet, A. Lefevre et C. Véron, *Biological and hepatotoxic effects of palladium*. An overview on experimental investigations and personal studies, Intern. J. Risk Safety Med, 8, 149 (1996).
- [34] E.T. Kang, K.G. Neoh et K.L. Tan, Surf. Interf. Anal., 19, 33 (1992).
- [35] K.L. Tan, B.T.G. Tan, E.T. Kang et K.G. Neoh, J. Mat. Sci., 27, 4056 (1992).
- [36] A. Welle, J.D. Liao, K. Kaiser, M. Grunze, U. M\u00e4der et N. Blank, Appl. Surf. Sci., 119, 185 (1997).
- [37] M. Elachab, Thèse de 3^{ème} cycle, Lille, 1987.

QUATRIEME CHAPITRE

ETUDE DE L'INHIBITION

DE LA CORROSION PAR LES OXADIAZOLES

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR LES OXADIAZOLES

Dans ce chapitre, nous avons étudié quelques oxadiazoles fonctionnalisés de manière à augmenter leur solubilité en milieu aqueux acide. L'étude du pouvoir inhibiteur sera envisagé comme précédemment par utilisation des méthodes pondérales et électrochimiques.

IV.1. Etude de l'effet du 2,5-di(2-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M

IV.1.1. Inhibiteur

La figure 1 montre la structure moléculaire du composé étudié nommé 2-APOX. Sa synthèse est effectuée selon la procédure décrite au deuxième chapitre [1].



Fig. 1. Structure moléculaire du 2,5-di(2-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole.

IV.1.2. Etude gravimétrique

La perte de poids des échantillons d'acier dans HCI 1M, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur, est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C à l'air atmosphérique. Les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice de l'acier, obtenues pour différentes concentrations de 2-APOX dans HCI 1M, sont données dans le tableau 1.

Concentration (mg.Γ ¹)	Vitesse de corrosion (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	Efficacité inhibitrice η (%)
Blanc	3.019	
20	0.293	90.3
40	0.256	91.5
60	0.238	92.1
80	0.181	94.0
100	0.145	95.2

Tableau 1 Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de2-APOX pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenues par perte de masse.

2-APOX inhibe la corrosion de l'acier en milieu acide. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur dans le milieu corrosif. Elle est supérieure à 90% à très basse concentration (20 mg.l⁻¹) et atteint une valeur maximale de 95.2% à 100 mg.l⁻¹ de 2-APOX (Tableau 1). Ces résultats montrent que le 2,5-di(2-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole est un inhibiteur efficace pour la corrosion de l'acier en milieu acide.

IV.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique molaire en présence de 2-APOX est étudiée également par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures sont effectuées après 20 h d'immersion à 30°C. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diagramme de Nyquist (Fig. 2).



Fig. 2. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-APOX.

Les paramètres impédancemétriques issus de cette étude et l'efficacité inhibitrice du 2-APOX à différentes concentrations sont donnés dans le tableau 2. Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle correspondant à la résistance de transfert de charges. Nous constatons que cette résistance de transfert de charges R_t augmente avec l'addition de 2-APOX dans le milieu corrosif (Fig. 2). La capacité diminue avec la concentration pour atteindre quelques dizaines de microfarad par centimètre carré (Tableau 2); c'est un ordre de grandeur compatible avec celle d'une capacité de double couche (C_{dl}). Cette diminution de la capacité C_{dl} est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [2]. 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'Helmotz :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{e} S$$

où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ε_0 est la permittivité du milieu et ε est la constante diélectrique.

Tableau 2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de R_t pour différentes concentrations de 2-APOX pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Concentration	R _t	E _{abandon}	C _{dl}	η
(mg.Γ ¹)	(Ω.cm²)	Vs ECS (mV)	(µ F.cm ⁻²)	(%)
Blanc	16	-520	517	
20	288	-482	146	94.4
40	340	-478	130	95.3
60	403	-475	118	96.0
80	409	-474	109	96.1
100	485	-465	90	96.7

les courbes de l'évolution de l'inverse de la résistance de transfert de charges R_t^{-1} et l'évolution de la capacité de la double couche C_{dl} en fonction de la concentration du 2-APOX sont présentées ci-après (Figs. 3 et 4). Nous remarquons que plus la concentration d'inhibiteur augmente, plus la résistance de transfert de charges augmente et plus la capacité de la double couche diminue. Ce résultat peut nous ramener à conclure que plus la résistance de transfert de charges est grande, plus l'acier présente une bonne résistance à la corrosion par le biais d'un film organique adsorbé sur la surface métallique qui limite la corrosion. Il en résulte que la capacité de l'électrode est d'autant plus petite que le film est protecteur (Tableau 2).



Fig. 3. Evolution de l'inverse de la résistance de transfert de charges de l'acier dans HCl 1M en fonction de la concentration de 2-APOX.



Fig. 4. Evolution de la capacité de la double couche de l'acier dans HCl 1M en fonction de la concentration de 2-APOX.

Comme pour l'étude des triazoles, le temps d'immersion est l'un des facteurs susceptibles d'influencer le comportement électrochimique d'un matériau dans un milieu corrosif. Compte tenu de l'importance de ce paramètre, nous avons effectué une étude à l'aide de la S.I.E. pour déterminer l'évolution des paramètres impédancemétriques en fonction du temps d'immersion (Figs. 5 et 6). Nous pouvons remarquer que la résistance de transfert de charges R_t de l'acier en milieu HCl 1M sans inhibiteur (blanc) diminue avec le temps d'immersion, mais la R_t de l'acier en milieu HCl 1M (Fig. 5) en présence de 2-APOX, augmente avec le temps d'immersion. Pour le même temps d'immersion, la capacité C_{dl} de l'acier dans HCl 1M sans inhibiteur augmente, tandis qu'en présence du 2-APOX, C_{dl} diminue (Fig. 6). L'efficacité inhibitrice augmente en fonction du temps d'immersion et atteint une valeur maximale après environ 5 h d'immersion dans le milieu corrosif (Fig. 7).

Le changement de R_t et C_{dl} est dû au déplacement des molécules d'eau par les anions de l'acide (Cl⁻¹) et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, formant un film protecteur qui diminue la vitesse des réactions de dissolution [2].



Fig. 5. Relation entre R_t et le temps d'immersion de l'acier dans: a) 1M HCl et b) 1M HCl + 100 mg. Γ^1 2-APOX.



Fig. 6. Relation entre C_{dl} et le temps d'immersion de l'acier: a) HCl 1M et b) HCl 1M + 100 mg. Γ^{1} 2-APOX.



Fig. 7. Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M contenant 100 mg. Γ^1 de 2-APOX en fonction du temps d'immersion.

IV.1.4. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

L'étude de l'action inhibitrice du 2-APOX sur la corrosion de l'acier par courbes de polarisation en mode potentiostatique est effectuée à la même température que la gravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La figure 8 illustre les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier en milieu HCI 1M sans et avec addition du 2-APOX à différentes concentrations allant de 20 à 100 mg.l⁻¹. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau 3.

L'examen de la figure 8 montre que l'addition du 2-APOX au milieu corrosif diminue les courants cathodiques. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en 2-APOX est élevée. Les courbes cathodiques présentent un large domaine de linéarité, indiquant que la loi de Tafel est vérifiée dans le domaine cathodique ce qui veut dire que la réaction de réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. On remarque que l'addition du 2-APOX ne change pas les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et les valeurs des pentes de Tafel cathodiques (b_c). Ce résultat peut suggérer que le mécanisme de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier n'est pas modifié par l'addition du 2-APOX [3]. D'après les résultats obtenus dans le tableau 3, nous pouvons conclure que:

• la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente et l'addition de 2-APOX ne change pas les valeurs de E_{corr} et b_c .

• l'efficacité inhibitrice η (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur.

Il est important de noter que dans le domaine anodique, pour des surtensions supérieures à $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ la présence de 2-APOX ne semble pas affecter l'allure des courbes de polarisation (Fig. 8). Ce résultat montre que l'action inhibitrice de ce composé organique dépend du potentiel. L'inhibiteur a peu d'effet quand le potentiel devient supérieur au potentiel de désorption, $E_d = -200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Les mêmes résultats ont été trouvés avec d'autres composés organiques [4-6]. Dans le cas où l'inhibition de la corrosion dépend du potentiel de l'électrode, ce phénomène d'inhibition observé est généralement associé à la formation d'une couche bidimensionnelle de l'espèce adsorbée à la surface de cette électrode [7]. Le comportement du 2-APOX à des potentiels plus élevés que $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ est peut être le résultat de la

138

dissolution significative de l'acier, conduisant à la désorption du film d'oxadiazole adsorbé sur la surface de l'électrode en milieu HCI 1M. Dans ce cas, le taux de désorption de 2-APOX est plus élevé que son adsorption. Cependant, 2-APOX influence la réaction anodique à des potentiels inférieurs à –200 mV_{ECS}. Ce résultat indique clairement que l'inhibition de la corrosion de l'acier est sous contrôle cathodique et anodique. Donc, le 2-APOX peut être considéré comme un inhibiteur mixte [8].



Fig. 8. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-APOX.

 Table 3. Paramètres électrochimiques pour différentes concentrations de 2-APOX pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation.
Concentration	E _{corr} vs ECS	I corr	bc	η
(mg.l ¹)	(mV)	(µ A.cm ⁻²)	(mV.dec ⁻¹)	(%)
Blanc	-474	570	150	
20	-469	106	164	81.4
40	-465	93	158	83.7
60	-477	79	149	86.1
80	-469	43	144	92.4
100	-470	41	147	92.8

La variation de l'efficacité inhibitrice du 2-APOX, déterminée par différentes techniques en fonction de sa concentration, est représentée sur la figure 9. Il faut signaler que les valeurs de l'efficacité inhibitrice calculées à partir de la densité de courant de corrosion sont déduites des mesures instantanées (~ 2 h d'immersion). Cela peut expliquer l'écart existant entre les valeurs d'efficacité inhibitrice déterminées par les courbes de polarisation et par les deux autres techniques, à savoir la gravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (au delà de 20 h d'immersion).



Fig. 9. Variation de l'efficacité inhibitrice du 2-APOX en fonction de sa concentration dans HCl 1M: (a) les courbes de polarisation, (b) la perte de poids et (c) la résistance de transfert de charges.

IV.1.5. Effet de la température

Compte tenu de l'importance de ce facteur, nous avons tracé des courbes de polarisation de l'acier en milieu HCI 1M désaéré sans et avec addition de 80 mg.l⁻¹ de 2-APOX, à différentes températures comprises entre 25 et 60°C (Fig. 10 et 11). Le choix de la concentration 80 mg.l⁻¹ est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité inhibitrice de 2-APOX à 30°C appartient à l'asymptote (figure 9).

Les paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation et de l'efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la température sont donnés dans les tableaux 8 et 9. Nous remarquons que l'augmentation de la température provoque un accroissement de *l*_{corr} dans le milieu sans et avec addition de l'inhibiteur et les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont quasiment constantes dans le domaine de température étudié (Tableaux 4 et 5). Dans cette gamme de température, aucune variation nette de potentiel de corrosion n'est remarquée. Ce résultat confirme que le 2-APOX inhibe la corrosion de l'acier dans le domaine de température étudié. Cependant, l'efficacité du 2-APOX est indépendante de la température.



Fig. 10. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M désaéré.

Tableau. 4. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acieren milieu HCl 1M.

Température	E _{corr} vs ECS	l _{corr}
(°C)	(mV)	(mA.cm ⁻²)
25	-480	398
30	-474	570
40	-460	957
50	-450	1626
60	-455	3506



Fig. 11. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M + 80 mg. Γ^1 de 2-APOX désaéré.

Tableau. 5. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M + 80 mg. Γ^1 de 2-APOX désaéré.

Température	E _{corr} vs ECS	Icorr	η
(°C)	(mV)	(µA.cm ⁻²)	(%)
25	-474	39	90.2
30	-469	43	92.4
40	-472	101	89.5
50	-466	184	88.7
60	-456	350	90.0

La variation du logarithme de I_{corr} en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite (Fig. 12). les énergies d'activation sans et avec inhibiteur sont respectivement 84 KJ mol⁻¹ et 54 KJ mol⁻¹. La réduction de l'énergie d'activation en

présence de 2-APOX peut être attribuée à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [3,9,10].



Fig. 12. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans: a- HCl 1M et b- HCl 1M + 80 mg. Γ^1 de 2-APOX.

VI.1.6. Adsorption et formation d'un dépôt organique

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier a été réalisée par microscopie électronique à balayage. L'analyse des images à électrons secondaires des surfaces d'acier, polie (Fig. 13), après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M seul (Fig. 14 a) et en présence de 100 mg.l⁻¹ de 2-APOX (Fig. 14 b) montre clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption de molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier qui ralentit le processus de corrosion de l'acier dans la solution corrosive. Les molécules organiques sont chimisorbées. Une étude par spectroscopie de photoélectrons (XPS) présentée dans la deuxième partie de ce chapitre va nous permettre de déterminer le processus de fixation des molécules organiques sur les sites actifs de la surface métallique.



Fig. 13. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier avant immersion dans l'électrolyte.



Fig. 14. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans: a- HCl 1M et b- 100 mg. Γ^1 de 2-APOX + HCl 1M.

Le taux de recouvrement de surface (*θ*) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les mesures électrochimiques en utilisant les équations suivantes [11]:

$$\theta = \frac{Cdl(\theta = 0) - Cdl\theta}{Cdl(\theta = 0) - Cdl(\theta = 1)}$$
$$\theta = \frac{Icorr(\theta = 0) - Icorr\theta}{Icorr(\theta = 0) - Icorr(\theta = 1)}$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 2-APOX sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig. 15).



Fig. 15. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-APOX à partir de a) la capacité de la double couche et b) la densité de courant de corrosion.

Les valeurs du coefficient d'adsorption (*b*) calculées respectivement à partir des mesures de courbes de polarisation et d'impédance électrochimique sont 0.78 x 10⁻³ l.mol⁻¹ et 0.82 x 10⁻³ l.mol⁻¹ dans HCl 1M. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par les deux techniques électrochimiques. Donc, nous povons conclure que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement du coefficient d'adsorption ou plus l'adsorption des molécules organiques est importante, plus l'acier présente une bonne résistante à la corrosion en milieu acide.

VI.1.7. Viabilité Cellulaire

Les tests de toxicité ont été réalisés par la méthode du clonage des cellules L132. Ces cellules ont été exposées à de très fortes concentrations de 2-APOX simulant des conditions très défavorables d'expérimentation. Le taux de survie pour la plus forte concentration (400 μ g.ml⁻¹) est de 48 ± 5%, donc le 2-APOX est considéré comme non toxique par rapport à la poudre de Nickel dont la LC50 est établie à 25 μ g.ml⁻¹ (Tableau 6 et Fig. 16). Ce résultat nous permet de conclure que le 2-APOX est une substance non toxique.

μg.mΓ¹	Nickel	Е.Т.	μg.mΓ¹	2-APOX	E.T.
0	100 %	%	0	100 %	%
5	99 %	1 %	25	100 %	1 %
10	84 %	9 %	50	94 %	3 %
20	61 %	8 %	100	94 %	2 %
40	34 %	1 %	200	00 %	1 %
40		-+ 70	200	40.0/	- 70 E 0/
80	12 %	3 %	400	48 %	5 %

Tableau 6. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de Nickel puret de la poudre de 2-APOX.



Fig. 16. Taux de survie des cellules L132 clonées en présence continue de Nickel pur et de la poudre de 2-APOX.

IV.2. Etude du pouvoir inhibiteur du 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M

Les oxadiazoles étudiées dans cette partie sont substitués par des hétérocycles azotés aromatiques qui augmentent la solubilité des oxadiazoles en milieu acide sans l'introduction d'une fonction amine primaire qui pourrait être réactive dans certains milieux et ainsi limiter le champ d'application de l'inhibiteur.

VI.2.1. Inhibiteur

La synthèse des inhibiteurs étudiés est faite selon la procédure précédemment décrite [1]. La figure 17 montre les structures moléculaires des 2,5di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles (n-POX).





3-POX



Fig. 17. Structures moléculaires des 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles (n-POX).

IV.2.2. Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice du 2-POX sur la corrosion de l'acier en milieu acide par gravimétrie est effectuée à 30°C pour une durée d'immersion de 24 h. Le tableau 7 regroupe les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculées par mesure de perte de poids pour différentes concentrations de 2,5-di(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles (2-POX) en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M.

Concentration	Vitesse de corrosion	Efficacité inhibitrice
(mg.ſ ¹)	(mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	(%)
	HCI 1M	
Blanc	3.019	_
20	0.407	86.5
40	0.289	90.4
60	0.172	94.3
80	0.141	95.3
100	0.117	96.1
	H₂SO₄ 0.5M	
Blanc	6.942	_
20	2.714	60.9
40	2.631	62.1
60	2.568	63.0
80	2.492	64.1
100	2.360	66.0

Tableau 7. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-POX pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H_2SO_4 0.5M obtenues par perte de poids.

L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, dans les deux acides, et atteint une valeur maximale de 96.1 % dans HCl 1M et de 66 % dans $H_2SO_4 0.5M$ en présence de 100 mg.l⁻¹ de 2-POX.

Le 2-POX peut être considéré comme un inhibiteur de la corrosion de l'acier efficace en milieu acide, mais les meilleurs résultats sont obtenus en milieu acide chlorhydrique.

IV.2.3. Etude électrochimique

IV.2.3.a. Les courbes de polarisation

Les figures 18 et 19 rassemblent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans HCI 1M et H_2SO_4 0.5M sans et avec addition du 2-POX à des concentrations variant de 20 à 100 mg.l⁻¹. La température des essais est de 30°C.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (b_c) et l'efficacité d'inhibition η (%) pour différentes concentrations du 2-POX dans les milieux acides sont données dans les tableaux 8 et 9. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

* la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente pour les deux acides,

* l'addition de 2-APOX ne modifie pas les valeurs de E_{corr} et b_c .en milieu HCl 1M, par contre, en milieu H₂SO₄ 0.5M, l'addition de l'inhibiteur provoque un déplacement du potentiel dans le sens positif en fonction de la concentration et modification des valeurs de b_c ,

* l'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides,

* le 2-POX est plus efficace en milieu HCl 1M qu'en milieu H_2SO_4 0.5M.

L'étude comparative des courbes de polarisation nous permet de faire les remarques suivantes:

* l'addition du 2-POX diminue les courants cathodiques en milieu HCl, par contre l'ajout du 2-POX en milieu sulfurique se traduit par une augmentation des densités de réduction par rapport à la référence,

* dans le domaine anodique, on remarque que la présence du 2-POX en milieu
 HCI 1M se traduit par une diminution des densités de courants d'oxydation (Fig. 18).
 Pour les potentiels supérieurs à -150 mV_{ECS}, qui est le potentiel de désorption de

l'inhibiteur [4-6], il semble que le 2-POX a peu d'effet sur les courbes anodiques. Cela montre que l'action inhibitrice de ce composé organique dépend du potentiel. Cependant, le même produit 2-POX inhibe la corrosion de l'acier pour des potentiels inférieurs au potentiel de désorption. Ce résultat indique clairement que le 2-POX a un effet cathodique et anodique. Donc, le 2-POX peut être classé comme un inhibiteur mixte en milieu chlorhydrique [12],

* la figure 19 montre que l'addition du 2-POX en milieu H_2SO_4 0.5M se traduit par un déplacement du potentiel E_{corr} vers des valeurs plus positives comparées à celle déterminée dans le cas de la solution acide sans inhibiteur. Il est important de noter que le 2-POX affecte l'allure des courbes de polarisation dans le domaine anodique. Cela peut être attribué à l'adsorption d'un film organique à la surface de l'acier [13]. Donc, le 2-POX a un caractère essentiellement anodique en milieu H_2SO_4 0.5M [12].



Fig. 18. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-POX.

 Tableau 8. Paramètres électrochimiques pour différentes concentrations de 2-POX pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation.

Concentration (mg.ſ ¹)	E _{corr} vs ECS (mV)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	bc (mV.dec ⁻¹)	η (%)
Blanc	-474	574	150	
20	-481	90	175	84.3
40	-473	71	175	87.6
60	-468	58	175	89.9
80	-476	48	176	91.5
100	-472	45	174	92.2



Fig. 19. Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-POX.

Tableau 9. Paramètres électrochimiques pour différentes concentrations de 2-POX pour la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5 M obtenus par courbes de polarisation.

Concentration	E _{corr} vs SCE	I _{corr}	bc	η
(mg.Г ¹)	(mV)	(µ A.cm ⁻²)	(<i>mV.dec</i> ⁻¹)	(%)
Blanc	-482	1938	220	
20	-471	833	183	57.0
40	-469	783	186	59.6
60	-472	766	184	60.5
80	-468	722	183	62.7
100	-469	715	185	63.1

IV.2.3.b. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance (Figs. 20 et 21), de l'acier en milieux acides chlorhydrique et sulfurique en présence de 2-POX sont tracés dans les mêmes conditions que pour les inhibiteurs précédents. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau 10



Fig. 20. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-POX.



Fig. 21. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentrations de 2-POX.

Tableau 10. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de R_t pour différentes concentrations de 2-POX pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H_2SO_4 0.5 M obtenus par SIE.

Conc. (mg.Г ¹)	R _t (Ω.cm ²)	E _{abandon} vs ECS (mV)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	η (%)
		HCI 1 M		
Blanc	16	-520	517	
20	424	-479	90	96.1
40	488	-469	86	96.6
60	1107	-462	67	98.5
80	1145	-443	66	98.6
100	1570	-434	61	99.1
		H₂SO₄ 0.5M		
Blanc	18	-500	1504	
20	48	-490	541	61.6
40	48	-480	520	62.2
60	50	-473	508	63.2
80	52	-472	460	64.8
100	55	-470	430	67.0

On remarque que plus la concentration en 2-POX croît, plus les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t augmentent, alors que les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} tendent à diminuer avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cette diminution de la capacité de la double couche C_{dl} est due à l'adsorption du 2-POX à la surface métallique [2].

L'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$, déterminée par mesures d'impédance à partir de la résistance de transfert de charges (R_t) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides. Le 2-POX est plus performant en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0.5M, cela est dû probablement au fait que les ions SO₄²⁻ s'adsorbent plus que les ions Cl⁻ sur la surface métallique, donc occupent plus de sites actifs sur la surface et laissent moins de sites aux molécules organiques. D'autre part, l'anion Cl⁻ facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ceci explique la plus forte efficacité inhibitrice, de 2-POX, de la corrosion de l'acier en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H₂SO₄ [12].

Les figures 22 et 23 montrent l'évolution de l'efficacité inhibitrice du 2-POX en fonction de sa concentration pour la corrosion de l'acier en milieu HCI 1M et H₂SO₄ 0.5M. Les trois courbes présentent la même allure pour les deux acides. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs d'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Par contre, l'efficacité inhibitrice, déterminée par courbes de polarisation, est plus faible que celles déterminées par perte de poids et SIE. Cette particularité semble dûe au temps d'immersion différent. En effet, par gravimétrie et par SIE la durée d'immersion est de l'ordre de 20 h, alors que l'évaluation de l'efficacité inhibitrice par courbes de polarisation globales est calculée après 2 h d'immersion ; cette constatation nous amène à effectuer une étude de l'efficacité en fonction du temps.



Fig. 22. Variation de l'efficacité inhibitrice du 2-POX en fonction de sa concentration dans HCl 1M: (a) la perte de poids et (b) la résistance de transfert de charges et (c) les courbes de polarisation.



Fig. 23. Variation de l'efficacité inhibitrice du 2-POX en fonction de sa concentration dans $H_2SO_4 \ 0.5M$: (a) la perte de poids et (b) la résistance de transfert de charges et (c) les courbes de polarisation.

IV.2.4. Effet du temps d'immersion

L'étude en fonction du temps d'immersion a révélé une évolution des paramètres impédancemétriques (Figs 24 et 25), R_t et C_{dl} , ce changement est dû au déplacement des molécules d'eau par les anions de l'acide (Cl⁻¹) et la cinétique d'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, formant un film protecteur qui diminue la vitesse des réactions de dissolution [20]. Cette particularité explique la différence d'efficacité calculée à partir des pertes de poids, SIE et par les courbes de polarisation.



Fig. 24. Relation entre R_t et le temps d'immersion de l'acier dans: a) 1M HCl et b) 1M HCl + 100 mg. Γ^1 2-POX.



Fig. 25. Relation entre C_{dl} et le temps d'immersion de l'acier: a) HCl 1M et b) HCl 1M + 100 mg. Γ^{I} 2-POX.

IV.2.5. Etude comparative entre les isomères du 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-

oxadiazoles

Le but de cette étude est de comparer le pouvoir inhibiteur des trois isomères de l'oxadiazole afin de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la position de l'atome d'azote sur le cycle pyridyl. Pour ce faire, nous allons étudier le pouvoir inhibiteur des deux isomères de 2,5-di(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (2-POX), le 2,5-di(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (3-POX) et le 2,5-di(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (4-POX) en milieu HCl 1M, en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans les mêmes conditions que précédemment.

Les figures 26 et 27 montrent les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCI 1M en absence et en présence de différentes concentrations de 3-POX et 4-POX, respectivement. Les paramètres électrochimiques issus de cette étude et l'efficacité inhibitrice sont regroupés dans le tableau 11. A la vue de ces résultats, nous pouvons, en premier lieu, remarquer que les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) de l'acier en milieu corrosif (HCI 1M) en présence de 3-POX et 4-POX sont plus faibles que celles sans addition de l'inhibiteur (blanc) et que ces composés agissent sans modifier le mécanisme de réduction du proton [14]. L'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$ augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 90.3% et 88% à une concentration de 100 mg.l⁻¹, respectivement, de 3-POX et 4-POX. En effet, de même que pour le 2-POX, les deux autres isomères 3-POX et 4-POX affectent les deux parties, cathodique et anodique. Donc, 3-POX et 4-POX peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu HCI 1M (Figs. 26 et 27).

Les diagrammes de Nyquist de l'acier en milieu HCI 1M contenant différentes concentrations de 3-POX et 4-POX sont représentés sur les figures 28 et 29. Les résultats issus de cette étude sont reportés dans le tableau 12. L'analyse de ces résultas révèle que:

- les valeurs de la résistance de transfert de charges *R*t deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de 3-POX et 4-POX. L'efficacité

inhibitrice de ces deux inhibiteurs évolue de la même façon que R_t et atteint la valeur de 95.9% dans le cas de 3-POX,

- avec l'addition de 3-POX et 4-POX en milieu HCI 1M, la capacité de la double couche C_{dl} diminue et passe de 517 μ F.cm⁻², pour le blanc, à 77 μ F.cm⁻² pour 100 mg.l⁻¹ de 3-POX et 73 μ F.cm⁻² pour 100 mg.l⁻¹ de 4-POX en milieu HCI 1M. Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier [2].

Tableau 11. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 3-POX et 4-POX pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation.

Inhibiteur	Conc.	E _{corr} vs ECS	I _{corr}	bc	η
	(mg.[¹)	(mV)	(µ A.cm ⁻²)	(mV.dec ⁻¹)	(%)
	Blanc	-474	574	150	
	20	-471	100	189	82.6
N N N	40	-472	94	190	83.6
3-POX	60	-470	77	190	86.6
	80	-473	57	188	90.1
	100	-470	50	187	91.3
	20	-463	107	187	81.4
	40	-472	96	189	83.3
	60	-472	81	190	85.9
4-POX	80	-466	75	188	86.9
	100	-469	69	190	88.0



Fig. 26. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-POX.



Fig. 27. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 4-POX.



Fig. 28. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-POX.



Fig. 29. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 4-POX.

Tableau12. Paramètresélectrochimiquesetefficacitéinhibitricepourdifférentesconcentrationsde3-POXet4-POXpourlacorrosiondel'acierdansHCl1MobtenusparSIE.

Inhibiteur	Conc.	R _t	Eabandon	C _{dl}	η
	(mg.Г ¹)	(Ω.cm²)	vs SCE (mV)	(µ F.cm ⁻²)	(%)
	Blanc	16	-520	517	·
	20	236	-484	84	93.2
	40	239	-479	82	93.3
N-Ň	60	249	-476	80	93.6
3-POX	80	316	-473	79	94.9
	100	395	-476	77	95.9
	20	214	-493	94	92.5
	40	222	-494	90	92.8
N-N	60	227	-495	88	93.0
	80	274	-481	86	94.2
4-207	100	282	-493	73	94.3

La détermination de l'efficacité inhibitrice des trois isomères de 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole, par les courbes de polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de montrer que le 2-POX est l'inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide le plus efficace. L'utilisation d'une molécule potentiellement chelatente comme le 2-POX a apporté une amélioration comparée aux molécules isomères non complexantes, 3-POX et 4-POX. L'aptitude de la molécule organique à se chimisorber sur la surface de l'acier dépend de la position de l'atome de l'azote sur le substituant pyridyl. En solution acide, le substituant pyridyl existe à la fois sous forme d'espèce neutre ou sous forme de cation pyridinium. Dans le cas du 2-POX, la forme cationique stabilisée par liaison hydrogène intramoléculaire est probablement plus stable (Fig. 30 a). La possibilité de formation de complexes de coordination peut être envisagée. Lorsque le 2-POX est solubilisé dans une solution aqueuse contenant des ions Cu²⁺, des cristaux verts apparaissent et peuvent être isolés [15]. La détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X montre que cette molécule, se comporte comme un ligand bidentate, l'atome de cuivre étant lié par un atome d'azote de l'oxadiazole et un atome d'azote du substituant pyridyl comme le montre la figure 30 b.



Fig. 30. Propriétés basiques et de coordination du 2-POX.

IV.2.6. Détermination de la morphologie par MEB

Les observations de l'état de surface de l'acier avant et après immersion dans l'électrolyte ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (M.E.B.). L'image en électrons secondaires de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans HCI 1M seul (Fig. 31b) met en évidence une attaque de la surface. Par contre, après immersion de l'acier dans HCI 1M en présence de 2-POX (Figs. 32 a et b), nous constatons la présence de cristaux dont la taille augmente avec la concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif traduisant la présence d'un produit organique sur la surface de l'acier. Ces observations permettent d'attribuer la protection de l'acier à la formation d'un dépôt qui limite la corrosion. Cela confirme le fait que nous trouvons une seule boucle capacitive dans les diagrammes de Nyquist obtenus par spéctroscopie d'impédance électrochimique.

L'analyse du dépôt formé par spectroscopie des photoélectrons (XPS) va nous permettre d'identifier la nature du produit cristallisé sur la surface de l'acier et de déterminer le mode d'adsorption du 2-POX.



Fig. 31. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier a- avant immersion et b- après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 1M.



Fig. 32. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans: a- 20 mg. Γ^1 2-POX + HCl 1M et b- 40 mg. Γ^1 2-POX + HCl 1M.

IV.2.7. Analyse du dépôt organique formé par spectroscopie des photo-

électrons XPS

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier peut être de type électrostatique ou chimique. Un inhibiteur agissant par adsorption électrostatique pourra être facilement éliminé par lavage énergique de la surface, élévation de la température [16], etc ... ce qui n'est pas le cas des oxadiazoles qui restent accrochés à la surface métallique même après lavage, ce qui est montré par MEB, et présentent une bonne efficacité inhibitrice à haute température (90% à 60°C dans

le cas du 2-APOX). Cela nous a amené à penser que la fixation des molécules organiques sur la surface métallique est établie par chimisorption. Et afin de confirmer cette hypothèse, nous avons fait appel à la spectroscopie des photoélectrons XPS.

Les mesures XPS sont effectuées sur un spectromètre ESCALAB 220 XL d'une source de rayon X, AI K α =1486.6 eV. Les spectres électroniques (survey) du 2-POX pur et de l'acier après 24 h d'immersion dans HCI 1M contenant 40 mg.l⁻¹ de 2-POX à 30°C sont respectivement présentés sur les figures 33 et . Ils indiquent l'existence des pics principaux correspondants à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant le 2-POX et l'acier traité.



Fig. 33. Spectre photoélectronique de 2-POX pur.



Fig. 34. Spectre photoélectronique de la l'acier après 24 h d'immersion dans une solution 40 mg. Γ^1 2-POX + HCl 1M à 30°C.

La présence de l'inhibiteur 2-POX sur la surface de l'acier est mise en évidence en se basant sur le signal caractéristique de l'atome d'azote N1s. L'étude XPS révèle que le 2-POX est adsorbé sur la surface de l'acier. Le spectre N1s de l'acier immergé pendant 24 h dans HCI 1M en présence de 40 mg.l⁻¹ de 2-POX est représenté sur la figure 35b. Il montre l'existence d'un pic majoritaire dont la composante est centrée à 400.1 eV, alors que la composante majoritaire du produit pur (Fig. 35 a) est située à environ 399.2 eV montrant que la molécule a été réduite.



Fig. 35. Spectre XPS du niveau de cœur N 1s pour a)- 2-POX pur et b) la surface de l'acier exposée à la solution (40 mg. Γ^1 2-POX + 1M HCl) pendant 24 h à 30°C.

Le spectre XPS de la surface de l'acier recouverte par les molécules de 2-POX chimisorbées (Fig. 36) montre également, comme pour l'acier recouvert de DHT, l'existence d'un pic correspondant à Fe2p, qui comporte en grande partie du Fe³⁺ (E_1 = 711.0 eV) avec un petit pic du Fe⁰ (E_1 = 706.6 eV) et un léger épaulement dû à l'existence de Fe²⁺ (E_1 = 710.0 eV) [18].



Fig. 36. Spectre Fe2p de la surface de l'acier oxydé exposée à une solution (40 mg. Γ^1 2-POX + HCl 1M) pendant 24 h à 30°C

IV.2.8. Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du 2-POX sur la surface de l'acier en milieu HCI et H₂SO₄ suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig. 35).



Fig. 35. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M contenant différentes concentrations de 2-POX à partir de la capacité de la double couche.

Les valeurs du coefficient d'adsorption (*b*) de l'acier en présence de 2-POX sont respectivement 0.38 I.mg⁻¹ et 0.21 I.mg⁻¹ en milieu HCI 1M et 0.5M H₂SO₄, cela est en bon accord avec les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par les mesures d'impédance électrochimique. Il peut être conclu que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement du coefficient d'adsorption, donc que plus l'adsorption de la molécule est importante, plus son pouvoir inhibiteur augmente.

IV.3. CONCLUSION

Les oxadiazoles substitués en position 2, 5 par des groupements aromatiques sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide, même à très basses concentrations. Ils sont plus efficaces en milieu HCI. En effet des efficacités de l'ordre de 95% ont été trouvées pour des concentrations de 20 mg.l⁻¹ en milieu acide chlorhydrique. L'action inhibitrice des oxadiazoles dépend de leur concentration, du temps d'immersion et du potentiel de l'électrode. Ils agissent par adsorption à la surface de l'acier étudié en diminuant l'aire active, sans modifier le mécanisme de réduction du proton régi par une cinétique d'activation pure. L'étude de l'efficacité en fonction de la température a montré que ces inhibiteurs restaient actifs lorsque l'on élève la température. L'évaluation du pouvoir inhibiteur de la famille du 2,5-di(npyridyl)-1,3,4-oxadiazole a révélé que le 2-POX est l'inhibiteur le plus efficace dans les conditions décrites précédemment. Ce résultat peut être attribué à la possibilité de formation de complexes de coordination. Les observations de la surface métallique par MEB permettent d'attribuer la protection de l'acier à la formation d'un dépôt adhérent qui limite la corrosion. Les oxadiazoles agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. L'analyse du dépôt formé par spectroscopie des photoélectrons (XPS) montre que la molécule organique chimisorbée sur la surface métallique a été réduite. Les oxadiazoles peuvent être considérés comme des substances non toxiques.

Bibliographie

- [1] F. Bentiss et M. Lagrenée, J. Heterocyclic Chem., sous presse.
- [2] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran et S.V.K. Iyer, J. Electrochem. Soc., 142, 1478 (1995).
- [3] B. Hammouti, A. Aouniti, M. Taleb, M. Brighli et S. Kertit, Corrosion, 51, 411 (1995).
- [4] W.J. Lorenz et F. Mansfeld, Corros. Sci., 21, 647 (1981).
- [5] A.A. Aksut, W.J. Lorenz et F. Mansfeld, Corros. Sci., 22, 611 (1982).
- [6] G. Mengoli, M.M. Musiani, C. Pagura et F. Paoulucci, Corros. Sci., 32, 743 (1991).
- [7] W.J. Lorenz et F. Mansfeld, Corros. Sci., 31, 467 (1986).
- [8] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et J.C. Hornez, Corrosion, à paraître.
- [9] T. Szauer et A. Brand, *Electrochim. Acta*, 26, 1219 (1981).
- [10] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden et M. Ahmed, Corros. Sci., 32, 193 (1991).
- [11] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [12] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, Corros. Sci., sous presse.
- [13] A.M.S. Abdennaby, A.I. Abdulhadi, S.T. Abu-Orabi et H. Saricimen, Corros. Sci., 38, 1791 (1996).
- [14] S. Kertit et B. Hammouti, Appl. Surf. Sci., 93, 59 (1996).
- [15] J.P. Wignacourt, S. Sueur et M. Lagrenée, Acta Cryst., C46, 394 (1990).
- [16] C. Fiaud, Traitements de Surface et Protection contre la Corrosion, Ecole d'été, Aussois 1987
- [17] K.L. Tan, B.T.G. Tan, E.T. Kang et K.G. Neoh, J. Mat. Sci., 27, 4056 (1992).
- [18] M. Elachab, Thèse de 3^{ème} cycle, Lille, 1987.

CINQUIEME CHAPITRE

CORRELATION ENTRE STRUCTURE MOLECULAIRE ET

ACTIVITE ANTI-CORROSION

V.1. INTRODUCTION

Le travail décrit dans ce chapitre consiste à étudier les corrélations possibles entre l'efficacité inhibitrice des composés organiques étudiés, triazoles et oxadiazoles, et leurs structures moléculaires.

Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [1,2] reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammet qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné à partir d'une structure cyclique.

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituants à l'efficacité d'inhibition des molécules organiques à base de pyridines [3,4], d'anilines [5], d'amines aliphatiques [6], de thiophènes [7], d'acides benzoïques [8], etc...

V.2. Utilisation du QSAR dans la corrosion

L'effet de la structure moléculaire sur l'activité chimique présente un sujet d'un immense intérêt dans toutes les disciplines de la chimie. Parmi les méthodes utilisées pour corréler les phénomènes observés avec la structure moléculaire, on trouve le QSAR (quantitative structure-activity relationships) [9].

La conception des molécules capables d'inhiber la corrosion des métaux peut être envisagée en utilisant le QSAR [10,11]. Deux différentes approches ont été utilisées pour le développement du QSAR dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par les composés organiques [12]. La première est une approche empirique pour laquelle chaque groupe fonctionnel de la molécule inhibitrice contribue d'une façon unique, indépendante et additive à l'inhibition de la corrosion. La deuxième approche est une approche semi-empirique. Les différents descripteurs de la molécule, à savoir la Homo, la Lumo et le moment dipolaire μ , déterminés par la mécanique quantique sont corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Free et coll. puis Dupin et coll. ont essayé de corréler les mesures de l'inhibition de la corrosion pour plusieurs types de composés aromatiques en utilisant le QSAR empirique linéaire [13,14]. Les corrélations n'étaient pas en général satisfaisantes et donnaient peu de renseignement sur l'optimisation de la structure
de l'inhibiteur. Par conséquent, l'approche empirique du QSAR a été abandonnée. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne prenait pas en compte les effets d'encombrement stérique dus aux groupes fonctionnels ainsi que les fortes interactions électroniques entre ces derniers, donc le principe d'additivé des contributions de chaque groupe fonctionnel n'est plus valide. En plus, le modèle empirique fournit peu de renseignement sur le mécanisme d'inhibition et l'effet de la structure moléculaire. Par contre, plusieurs études ont été effectuées à l'aide de l'approche semi-empirique et ont donné des résultats très intéressants [15-19].

Le problème de la corrélation entre la structure des composés organiques et leur effet inhibiteur en utilisant le QSAR semi-empirique a fait l'objet de plusieurs investigations. L'application du QSAR dans l'étude de quelques inhibiteurs organiques de la corrosion des métaux en milieu acide a été reportée par Growcock et coll. [12,20], Abdul-Ahad et Al-Madfai [21], Dupin et coll. [22] et Lukovits et coll. [23,24]. Le travail de Growcock et coll., s'est basé sur les modèles de Hansch [25,26] et celui de Dupin et al. était fondé sur un modèle linéaire proposé par Free et Wilson (group-contribution).

V.3. Le modèle utilisé

Les modèles linéaires ou non linéaires proposés dans la littérature pour l'étude de la corrélation entre l'efficacité inhibitrice des composés organiques et leurs structures moléculaires en utilisant le QSAR, ont été basés sur les isothermes d'adsorption [21,23,24]. L'efficacité inhibitrice a été évaluée à l'aide de la gravimétrie ou l'intensité de courant de corrosion.

Etant donné que le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par des composés organiques est essentiellement basé sur le processus de transfert de charges électroniques, il nous a donc semblé judicieux de faire appel à la résistance de transfert de charges déterminée par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour trouver une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion.

Rappelons que l'efficacité inhibitrice, déterminée à partir de la résistance de transfert de charges est:

$$\eta(\%) = \frac{R_{tcorr}^{-1} - R_{tcorr(inh)}^{-1}}{R_{tcorr}^{-1}} \times 100$$

où R_{tcorr} et $R_{tcorr(inh)}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Donc l'inverse de la résistance de transfert de charges (1/ R_t) intervient pour déterminer le pouvoir inhibiteur.

Par conséquent, il nous a semblé intéressant de proposer un modèle linéaire basé sur la deuxième approche du QSAR, la méthode semi-empirique, qui relie le $1/R_t$ aux indices chimiques quantiques de la molécule, à savoir E_{HOMO} = l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée, E_{LUMO} = l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée et le moment dipolaire μ .

Par définition, E_{HOMO} est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie HOMO signifie vraisemblablement la tendance de la molécule à céder des électrons à des molécules acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas. Au contraire, E_{LUMO} indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de la E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons. $\Delta = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule.

Nous avons vu dans les deux chapitres précédents que l'efficacité inhibitrice dépend de la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif, ce qui nous a donc amené à relier dans notre modèle l'inverse de la résistance de transfert de charges 1/R_t, les indices chimiques quantiques de la molécule et sa concentration, soit :

$$1/R_{t,i} = \sum_{j} (A \mu, j + B E HOMO, j + C E LUMO, j) C_{inh,i}$$
 "linear resistance" (LR)

où A, B et C sont les coefficients des variables énergétiques de la molécule j. $C_{inh,i}$ correspond à la concentration de l'inhibiteur pour (i) essais. $1/R_{t,i}$ est l'inverse de la résistance de transfert de charges pour (i) expériences. Il faut signaler que les résistances de transfert de charges pour toutes les molécules étudiées sont mesurées à 30°C dans HCI 1M.

Tous les calculs théoriques sont effectués en utilisant la méthode AM1 [9] au niveau RHF (Restricted Hartree Fock) à l'aide des logiciels Mopac (6.0) et Spartran Plus (5.0) package pour PC (Irvine Inc.). Aucune contrainte n'est imposée pour l'optimisation de la géométrie.

V.4. Corrélation entre structure moléculaire et pouvoir inhibiteur

La synthèse des oxadiazoles et des triazoles regroupés dans le tableau 1 est décrite dans les chapitres précédents [20-22]. Le but de cette étude est de déterminer l'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité inhibitrice de ces molécules et donc de trouver une corrélation entre ces deux paramètres.

Nous avons d'abord déterminé l'influence de l'hétérocycle pentaatomique. Le substituant a été volontairement choisi le plus simple possible, c'est le groupement phényle. Trois exemples sont étudiés : l'oxadiazole, le triazole et l'aminotriazole.

Dans un second temps nous nous sommes intéressés à la famille des "pyridyles", à savoir les 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles et les 3,5-di(n-pyridyl)-4amino-1,2,4-triazoles, pour déterminer l'effet de la position de l'atome d'azote en 2, 3 ou 4 dans le cycle pyridyl dans le mécanisme d'inhibition pour les deux cas.





V.4.1. Diphényl-oxadiazole et diphényl-triazoles

L'étude de la corrélation entre l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCI 1M et la structure moléculaire des diphényl-triazoles et oxadiazole est effectuée en utilisant le modèle proposé (LR). L'inverse de la résistance de transfert de charges (1/ R_t) mesurée et calculée à partir de la droite QSAR, le moment dipolaire (μ) de la molécule, E_{HOMO} et E_{LUMO} pour le diphényl-oxadiazole (DOX) et les diphényl-triazoles (DAT et DHT) sont reportés dans le tableau 2.

L'équation de régression calculée est :

$$1/R_t = 0.00282 + (10.08 \,\mu + 8.42 \,E_{HOMO} - 35.24 \,E_{LUMO}) \,C_{inh}$$
 (1)
avec R = 0.9576 F = 29.5 (F_{0.99} = 7.59)

ou R est le coefficient de régression, F est la valeur du Fischer obtenue, et $F_{0.99}$ est la valeur du Fischer théorique pour une équation de régression à trois variables. La

validité de l'équation de régression est vérifiée à partir de la valeur du Fischer obtenue.

La corrélation entre les valeurs de l'inverse de la résistance de transfert de charges (1/R₁) mesurée et calculée est présentée sur la figure 1.

Tableau 2. Résistances de transfert de charges mesurées et calculées, et les indiceschimiques quantiques calculés pour le diphényl-oxadiazole et les diphényl-triazoles.

Inhibiteur	R_t	1/R _t mes.	Cinh	μ	Еномо	E LUMO	1/R _t cal.
	(Ω.cm²)	(Ω.cm ²) ⁻¹	<u>(</u> M)	(Debye)	(eV)	(eV)	(Ω.cm ²) ⁻¹
	531,30	1,88 E-03	8,99E-05	3,414	-9,016	-0,979	2,19E-03
DOX	792,80	1,26 E-03	1,80E-04	3,414	-9,016	-0,979	1,56E-03
	1069,08	0,93 E-03	2,70E-04	3,414	-9,016	-0,979	9,32E-04
	1928,56	0,52 E-03	3,60E-04	3,414	-9,016	-0,979	3,01E-04
	377,50	2,65 E-03	9,03E-05	4,784	-8,773	-0,593	2,39E-03
DHT	465,58	2,15 E-03	1,81E-04	4,784	-8,773	-0,593	1,96E-03
	660,63	1,51 E-03	2,71E-04	4,784	-8,773	-0,593	1,53E-03
	1046,20	0,96 E-03	3,62E-04	4,784	-8,773	-0,593	1,10E-03
	398,47	2,51 E-03	7,51E-05	5,250	-9,015	-0,466	2,33E-03
DAT	587,22	1,70 E-03	1,50E-04	5,250	-9,015	-0,466	1,84E-03
	688,90	1,45 E-03	2,25E-04	5,250	-9,015	-0,466	1,34E-03
	1278,68	0,78 E-03	3,00E-04	5,250	-9,015	-0,466	8,49E-04
		ELUM	io I	Еномо	μ	C	te
		(eV))	(eV)	(Debye)		
Coeff. de	e l'équation	n 1 _35,2406	6742 8,42	2170744	10,0797852	0,002	82247
Ec	art type	13,4099	9724 2,82	2585117	3,58009453	0,000	16246
	F	29,4710)299				
	<i>R</i>	0,95761	355				



Fig. 1. L'inverse de la résistance de transfert de charges calculée (équation 1) en fonction de l'inverse de la résistance de transfert de charge mesurée pour les diphényles oxadiazole et triazoles.

Nous constatons qu'il а une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales de la résistance de transfert de charges et celles calculées à l'aide du modèle proposé avec un coefficient de corrélation R = 0.9576 et F = 29.5 qui montre que l'équation de régression obtenue est significative. Les écarts types sur les coefficients de régression (Tableau 1) sont un peu élevés, cela peut être attribué au manque de points expérimentaux testés. La répartition de la densité Homo et Lumo des différents composés de cette famille est représentée sur les figures 2, 3 et 4. Nous remarquons que pour les trois molécules, la densité Homo est localisée sur les deux azote du cycle pentaatomique. En revanche, la densité Lumo est localisée sur les liaisons C-O dans le cas du DOX et sur les liaisons C-N dans le cas du DAT et DHT.





Fig. 2. Répartition de la densité HOMO et LUMO du DOX.





LUMO





номо



LUMO

Fig. 4. Répartition de la densité HOMO et LUMO du DHT.

V.4.2. Les 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles

La corrélation entre efficacité inhibitrice et structure moléculaire des 2,5-di(npyridyl)-1,3,4-oxadiazoles va nous permettre de confirmer les résultats obtenus dans la deuxième partie du quatrième chapitre. Le tableau 3 regroupe les paramètres énergétiques de la molécule calculés pour les trois isomères du POX par la méthode AM1 et l'inverse de la résistance de transfert de charges ($1/R_t$) mesurée et calculée par l'équation de régression (2) pour différentes concentrations.

Tableau 3. Résistances de transfert de charges mesurées et calculées, et les indiceschimiques quantiques calculés pour la famille 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole.

Inhibiteur	R_t ($\Omega.cm^2$)	1/R _t mes. (Ω.cm²) ⁻¹	C _{inh} (M)	μ _(Debye)	Е _{номо}) (eV)	Е _{LUMO} (eV)	1/R _t cal. (Ω.cm²) ⁻¹
	423,64	2,36 E-03	8,90 E-05	0,90	-9,27	-1,16	3,12 E-03
2-POX	488,23	2,05 E-03	1,78 E-04	0,90	-9,27	-1,16	2,43 E-03
·	1570,40	0,64 E-03	4,46 E-04	0,90	-9,27	-1,16	3,34 E-04
	285,00	3,51 E-03	8,90 E-05	-0,48	-9,33	-1,36	3,17 E-03
3-POX	370,90	2,70 E-03	1,78 E-04	-0,48	-9,33	-1,36	2,53 E-03
	462,15	2,16 E-03	4,46 E-04	-0,48	-9,33	-1,36	5,92 E-04
	214,15	4,67 E-03	8,90 E-05	1,65	-9,76	-1,45	3,85 E-03
4-POX	222,01	4,50 E-03	1,78 E-04	1,65	-9,76	-1,45	3,87 E-03
	282,00	3,54 E-03	4,46 E-04	1,65	-9,76	-1,45	3,96 E-03
		ELUMO	E_{I}	10 M 0	μ	C	te
		(eV)	(*	eV)	(Debye)		
Coeff. de	l'équation	2 -32,1302	103 5,029	903999	1,70797526	0,0038	81733
Eca	art type	8,09856	254 1,155	522641	0,91196504	0,0004	41542
	F	8,12845	509				
	<i>R</i>	0,91095	953				

Pour cette famille, l'équation de régression calculéeée est :

$$1/R_t = 0.00381 + (1.70 \ \mu + 5.03 \ E_{HOMO} - 32.13 \ E_{LUMO}) \ C_{inh}$$
 (2)
avec R = 0.9109 F = 8.13 (F_{0.99} = 7.59)

La figure 2 montre la corrélation entre les valeurs de l'inverse de la résistance de transfert de charges $(1/R_t)$ mesurée et calculée pour les 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles est présentée sur la figure 5. On remarque que la corrélation est significative avec un bon coefficient de corrélation R = 0.91 et une valeur de Fischer F = 8.13.

Il faut toutefois préciser que les valeurs du moment dipolaire calculées à l'aide du logiciel Mopac (6.0) à l'exception du 4-POX, n'ont pas été obtenues avec une bonne convergence du gradient conjugué. Les valeurs du moment dipolaire sont de l'ordre de 7.08 D pour le 2-POX et 5.77 D pour le 3-POX. Dans ce cas, il n'y a pas de corrélation entre la structure moléculaire des 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles et leur efficacité inhibitrice.

En revanche, en utilisant le Spartran Plus (5.0), les structures moléculaires ont été optimisées avec un minima énergétique et les énergies de formation sont beaucoup plus satisfaisantes. Pour cette raison, nous avons retenu les valeurs du moment dipolaire obtenues avec Spartran Plus pour les trois isomères (Tableau 3). Il est intéressant de noter l'inversion du moment dipolaire (μ) pour le 2,5-di(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (3-POX). Cela est schématisé sur les figures 6, 7 et 8 par le changement de l'orientation du moment dipolaire (flèche jaune). Nous avons essayé les deux valeurs dans le modèle proposé, à savoir –0.48 et 0.48, mais le coefficient de régression est quasiment identique.



Fig. 5. L'inverse de la résistance de transfert de charges calculée (équation 2) en fonction de l'inverse de la résistance de transfert de charge mesurée pour la famille 2,5-di(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole.



Fig. 6. Moment dipolaire(μ) du 2-POX.



Fig. 7. Moment dipolaire (µ) du 3-POX.



Fig. 8. Moment dipolaire (µ) du 4-POX.

V.4.3. Les 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles

Nous allons remplacer dans la famille précédente le cycle pentaatomique, oxadiazole, par un amino-triazole tout en gardant le susbstituant pyridyl. L'inverse de la résistance de transfert de charges ($1/R_t$) mesurée et calculée par l'équation de régression (3), le moment dipolaire (μ) de la molécule, E_{HOMO} et E_{LUMO} pour cette famille sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 4. Résistance de transfert de charges, mesurée et calculée, et les indices chimiquesquantiques calculés pour la famille 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole.

Inhibiteur	R _t	1/R _t mes.	C _{inh}	μ	Еномо	E LUMO	1/R _t cal.
	(Ω.cm²)	(Ω.cm²) ⁻¹	(M)	(Debye)	(eV)	(eV)	(Ω.cm ²) ⁻¹
	464	2.15 E-03	4,20E-04	8,29	-9,41	-0,66	2,09 E-03
2-PAT	596,4	1,68 E-03	8,39E-04	8,29	-9,41	-0,66	1,75 E-03
	1345,3	0,74 E-03	2,10E-03	8,29	-9,41	-0,66	7,10 E-04
	445,18	2,25 E-03	4,20E-04	4,008	-9,274	-0,892	2,12 E-03
3-PAT	585,13	1,71 E-03	8,39E-04	4,008	-9,274	-0,892	1,80 E-03
	1164,3	0,86 E-03	2,10E-03	4,008	-9,274	-0,892	8,32 E-04
	471,87	2,12 E-03	8,39E-04	3,273	-9,025	-0,814	2,18 E-03
4-PAT	543,33	1,84 E-03	2,10E-03	3,273	-9,025	-0,814	1,80 E-03

	E LUMO	Еномо	μ	Cte
	(eV)	(eV)	(Debye)	
Coeff. de l'équation 3	4,786276218	-0,50328204	-0,288909878	0,002441
Ecart type	0,734175402	0,082015225	0,035883215	7,0039E-05
F	75,66422063			
R	0,991303905			

L'équation de régression calculée est :

$$1/R_{t} = 0.00244 + (-0.289 \ \mu - 0.503 \ E_{HOMO} + 4.79 \ E_{LUMO}) \ C_{inh}$$
(3)
avec R = 0.9913 F = 75.7 (F_{0.99} = 7.59)

La corrélation entre les valeurs de l'inverse de la résistance de transfert de charges ($1/R_t$) mesurée et calculée est présentée sur la figure 9. Il est intéressant de noter l'excellente corrélation entre les valeurs expérimentales de R_t et celles calculées en utilisant l'équation de régression (3) avec un coefficient de régression R = 0.99 et une valeur significative du Fischer F = 75.7, traduisant la bonne corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice des 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles.



Fig. 9. L'inverse de la résistance de transfert de charges calculée (équation 3) en fonction de L'inverse de la résistance de transfert de charge mesurée pour la famille 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazole.

V.4.4. Corrélation entre les trois familles

Dans cette partie, nous avons tenté de trouver une corrélation entre la structure moléculaire des trois familles précédemment étudiées et leur activité inhibitrice. Nous pouvons résoudre le problème de la façon suivante :

Dans un premier temps, Nous allons tracer les droites de la fonction $1/R_t = f(C_{inh})$ pour toutes les molécules précédemment étudiées. Ces droites sont représentées sur la figure 10. On détermine, pour chaque molécule, la pente de la droite. Nous constatons que pour chaque molécule, cette loi est bien respectée (Fig 10). Nous trouvons des coefficients de régression entre $1/R_t$ et C_{inh} de l'ordre de 0.95 – 0.97. Ensuite, nous allons essayer de déterminer la loi qui existe entre la valeur de la pente et les descripteurs de nos molécules (μ , E_{HOMO} et E_{LUMO}). A partir des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :



Fig. 10. L'inverse de la résistance de transfert de charges en fonction de la concentration pour les trois familles étudiées.

Les familles pour lesquelles nous avons trouvé des corrélations avec un coefficient positif pour le moment dipolaire (Equations 1 et 2), à savoir DOX, DAT, DHT et 2-POX, 3-POX, 4-POX ; ont toutes les deux des valeurs de pente de l'ordre de –3 à –7 (Tableau 5).

La famille pour laquelle on avait un coefficient de régression du moment dipolaire négatif (Equation 3), à savoir les 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles, possède des pentes de l'ordre de -0.2 à -0.8 (Tableau 5).

Ceci explique que les familles (1, 2) et 3 ne se comportaient pas de la même façon par rapport aux descripteurs de la molécule (μ , E_{HOMO} et E_{LUMO}). Afin d'obtenir une bonne corrélation, nous avons écarté la troisième famille, à savoir les 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles, à cause du comportement différent de cette dernière vis-à-vis, d'une part, de la concentration, et d'autre part de la résistance de transfert de charges.

Ainsi, nous pouvons observer que pour les 6 molécules DOX, DAT, DHT, 2-POX, 3-POX et 4-POX, la pente de la droite $1/R_t = f(C_{inh})$ peut s'écrire en fonction de μ , E_{HOMO} et E_{LUMO} , avec des coefficients positifs pour le moment dipolaire et E_{HOMO} , et négatif pour E_{LUMO} . Nous remarquons qu'il y a un bon accord entre les équations du QSAR calculées pour ces deux familles (Equations 1, 2 et 4).

L'équation de régression calculée est la suivante :

$$P = -1.7234 + (0.3 \ \mu + 1.11 \ E_{HOMO} - 6.08 \ E_{LUMO}) \tag{4}$$

avec R = 0.9122 F = 42.52 (F_{0.99} = 7.59)

La corrélation entre les valeurs mesurées et calculées de la pente de la droite $1/R_t = f(C_{inh})$ est excellente, avec un coefficient de corrélation R = 0.9122 et une valeur de Fischer F = 42.52 (Fig. 11).

Par contre, il n'existe pas de corrélation entre les valeurs de la pente de la droite $1/R_t = f(C_{inh})$ et les indices chimiques quantiques, à savoir μ , E_{HOMO} et E_{LUMO} , pour la famille des 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles. Nous avons donc essayé une seconde possibilité : la détermination de l'influence de chaque paramètre en calculant l'équation du QSAR pour chaque descripteur. Parmi les trois possibilités,

une seule équation de régression est trouvée avec une excellente corrélation R = 0.95 et une valeur de Fisher de l'ordre F = 9.35.

$$P = 1.64 E_{HOMO} + 14.54$$
 (5)
avec R = 0.9503 F = 9.35 (F_{0.99} = 8.64)

Ce résultat montre que le moment dipolaire, de même que la LUMO, n'ont pas ou peu d'influence sur le coefficient de cette pente. Elle dépend seulement de la HOMO. Par conséquent, l'efficacité inhibitrice dépend essentiellement de la HOMO. Donc, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de E_{HOMO} . pour la famille des 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles (Tableau 4). Le même résultat a été trouvé par Lukovits et all. dans le cas d'une série du N-acylamino acide [30]. Par contre, l'efficacité inhibitrice de la première et la deuxième famille dépend à la fois des trois descripteurs de la molécule (μ , E_{HOMO} et E_{LUMO}).



Fig. 11. Pente calculée (équation 4) en fonction de la pente mesurée pour la famille 1 et 2.

Inhibiteur	pente	μ	Еномо	E LUMO	pente
	mesurée	(Debye)	(eV)	(eV)	calculée
DOX	-4,9077	3,414	-9,016	-0,979	-4,8151741
DHT	-6,3204	4,784	-8,773	-0,593	-6,4340624
DAT	-7,2357	5,25	-9,015	-0,466	-7,2836321
2-POX	-4,9298	0,9	-9,27	-1,16	-4,483175
3-POX	-3,3551	0,48	-9,33	-1,36	-3,534377
4-POX	-3,2463	1,65	-9,73	-1,45	-3,297787
2-PAT	-0,8177	8,29	-9,41	-0,66	
3-PAT	-0,7913	4,008	-9,274	-0,892	
4-PAT	-0,2212	3,273	-9,025	-0,814	

Tableau 5. Pente mesurée et calculée pour la droite $1/R_t = f(C_{inh})$ et les indices chimiques quantiques calculés pour différentes molécules.

	Е _{LUMO} (eV)	Е _{номо} (eV)	μ (Debye)	Cte
Coeff. de l'équation 4	-6,07758027	1,10852021	0,30234187	-1,72344715
Ecart type	1,31762747	0,8348451	0,19619728	0,68435648
F	42,5248582			
R	0,99225242			

V.5. Conclusion

En utilisant le QSAR basé sur l'approche semi-empirique, nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur. Nous avons mis au point un modèle linéaire qui relie la résistance de transfert de charges et certains paramètres quantiques de la molécule. Nous avons trouvé dans la majorité des cas des bonnes corrélations avec des coefficient de régression supérieurs à 0.91.

L'efficacité inhibitrice dépend, dans le cas des diphényl oxadiazole et triazoles des trois descripteurs, à savoir la Homo, la Lumo et le moment dipolaire. Ces trois descripteurs interviennent également dans la série des 2,5-di(n-pyridyl-1,3,4-oxadiazoles alors que seule la Homo est responsable du transfert de charges, donc de l'inhibition de la corrosion dans le cas des 3,5-di(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles.

Bibliographie

[1] F.M. Donahue et K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112, 886 (1966).

.

- [2] F.M. Donahue et K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 114, 1012 (1967).
- [3] V.P. Grigoev et V.V. Ekllil, Protections of Metals, 4, 23 (1968).
- [4] J. Vosta et J. Eliasek, Corros. Sci., 11, 223 (1971).
- [5] J. Vosta, J. Eliasek et P. Knizek, Corrosion, 32 183 (1976).
- [6] B.M. Larkin et I.L. Rosenfeld, Protections of Metals, 12, 235 (1976).
- [7] Z.S. Smialowska et M. Kaminski, Corros. Sci., 13, 1 (1973).
- [8] A. Akimaya et k. Nobe, J. Electrochem. Soc., 117, 999 (1970).
- [9] C. Hansch et A. Leo, *Exploring QSAR : Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*, American Chemical Society, Washington, DC 1995.
- [10] W.R.Purcell, G.E. Bass et J.M. Clayton, Strategy of Drug Design : A Guide to Biological Activity, New York, NY : John Willey & Sons, 120 (1973).
- [11] T.Ban et T. Fujita, J. Med. Chem., **12**, 353 (1969).
- [12] F.B. Growcock, *Corrosion*, **45**, 1003 (1989).
- [13] S.M. Free et J.W. Wilson, J. Med. Chem., 7, 395 (1964).
- [14] P. Dupin, A. de Savignac et A. Lattes, Werkstoffe und Korrosion, 33, 203 (1982).
- [15] A.I. Alstybeeva, S.Z. Levin et A.P. Dorokhov, *Proceeding* 3rd *European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 501 (1971).
- [16] M.B. Lawson, Corrosion/79, paper N° 265 (Houston, TX : NACE : 1979).
- [17] G. Lewis, Corrosion, 38, 341 (1982).
- [18] I. Bergman, Trans. Faraday Soc., 50, 829 (1954).
- [19] G.J. Hojtink, *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 1525 (1955); **77**, 555 (1958).
- [20] F.B. Growcock, W.W. Frenier et P.A. Andreozzi, Corrosion, 45, 1007 (1989).
- [21] P.G. Abdul-Ahad et S.H.F. Al Madfai, Corrosion, 45, 978 (1989).
- [22] P. Dupin, D.A. Vilovia-Vera, A. de Savignac, A. Lattes, et P. Haicour, Proc. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 301 (1980).
- [23] I. Lukovits, E. Kálmán et G. Pálinkás, Corrosion, 51, 201 (1995).
- [24] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó et E. Kálmán, Corrosion, 53, 915 (1997).

- [25] C. Hansch et T. Fujita, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1616 (1964).
- [26] C. Hansch, Ann. Rep. Med. Chem. U.S.A., 33, 348 (1968).
- [27] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari et H. Elattari, J. Heterocyclic Chem., 36, 149 (1999).
- [28] J.F. Gueldart et F.Lions, J. Org. Chem., 30, 318 (1965).
- [29] F. Bentiss et M. Lagrenée, J. Heterocyclic Chem., sous presse.
- [30] I. Lukovits, E. Kálmán, I. Bakó, I. Felhosi et J. Telegdi, Proceeding 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. N.10, 543 (1995).

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de trois étapes consécutives. La première étape consiste en la préparation de deux nouvelles séries d'inhibiteurs, à savoir les triazoles et les oxadiazoles substitués par des groupements aromatiques riches en électrons. Nous avons mis au point une méthode de synthèse générale pour chaque série qui permet d'obtenir des produits de grande pureté avec des rendements supérieurs à ceux reportés dans la littérature.

La détermination de l'efficacité de ces nouveaux inhibiteurs organiques sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M a été effectuée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques à la fois stationnaires (courbes de polarisation potentiostatique) et transitoires (mesures de l'impédance électrochimique). L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS). L'étude menée sur la famille des triazoles et oxadiazoles a montré qu'ils sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'efficacité inhibitrice de ces composés augmente avec la concentration en inhibiteur. Elle dépend du potentiel de l'électrode. Les inhibiteurs étudiés sont plus efficaces en milieu chlorhydrigue qu'en milieu sulfurigue, cela est dû probablement au fait que les ions SO_4^{2-} s'adsorbent plus que les ions Cl⁻ sur la surface métallique, laissant moins de sites actifs aux molécules organiques. D'autre part, l'anion Cl facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. La réaction de réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure et l'ajout de l'inhibiteur influe très peu sur le mécanisme de réduction des protons. Ils n'ont pas d'effet quand le potentiel devient supérieur au potentiel de désorption. Le pouvoir inhibiteur des triazoles et des oxadiazoles est indépendant de la température dans la gamme étudiée 25°C - 60°C. L'observation de la surface de l'acier a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion. L'analyse par XPS montre que l'inhibiteur est globalement réduit, que l'acier a été oxydé et que les molécules sont chimisorbées sur la surface de l'acier. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir.

L'effet de la substitution de l'atome d'hydrogène par un groupement nucléophile NH₂ dans le cycle triazole a été étudié. Les résultats obtenus ont montré

198

que le paramètre important est la densité électronique sur l'atome d'azote porteur de ce groupement amino qui augmente l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, ce qui contribue donc à renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. L'étude de l'effet de la position de l'atome d'azote sur le cycle pyridyl a révélé que le 2,5-di(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (2-POX) est plus efficace que les deux autres isomères, à savoir le 3-POX et le 4-POX, ce qui peut être expliqué par la possibilité de formation de complexes de coordination.

L'étude du taux de mortalité des cellules L132 en présence de ces inhibiteurs a montré que ce sont des substances non toxiques.

Enfin, une étude visant à corréler les résultats issus de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la structure moléculaire des différents familles de triazoles et oxadiazoles étudiées a été réalisée en utilisant le QSAR. Dans cette approche, nous avons proposé un modèle linéaire qui relie la résistance de transfert de charges aux différents descripteurs de la molécule, à savoir la Homo, la Lumo et le moment dipolaire μ . La corrélation obtenue dans la plus part des cas en utilisant ce modèle a été significative avec un facteur de régression supérieur à 0.91.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- La conception du design par QSAR de nouvelles molécules potentiellement inhibitrices de la corrosion.

- Synthèses et études électrochimiques de ces nouveaux inhibiteurs organiques.

- Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de l'aluminium.

- Etude de ces composés comme dopants dans les peintures.

- L'étude des complexes de transfert de charges.

Travaux scientifiques

- Relation avec le monde industriel:

Utilisation des inhibiteurs de corrosion pour la protection des métaux en tant qu'additif dans les peintures:

Des recherches sont effectuées en collaboration avec la SNCZ (Société nouvelle des couleurs zinciques, 45-49 Chaussée Jules César, F-95250 Beauchamp - France) ont conduit à l'élaboration d'un contrat de recherche SNCZ / Adrinord.

Dépôt de deux enveloppes Soleau :
* Une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion pour alliages métalliques à base de fer. n° 51.565 du 16 Février 1996
* Les oxadiazoles : une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion.
n° 75674 du 13 Janvier 1997

- Un brevet en cours de rédaction avec SNCZ.

- Publications:

1- A. simple one step synthesis of new 3,5-disubstituted 4-amino-1,2,4-triazoles. F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, B. MERNARI and H. ELATTARI *J. Heterocyclic Chem.*, 1999, **36**,149.

2- A New synthesis of symmetrical 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles.

F. BENTISS and M. LAGRENEE

J. Heterocyclic Chem., sous presse

3- Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion for mild steel in 1M HCl medium.
B. MERNARI, H. ELATTARI, M. TRAISNEL, F. BENTISS and M. LAGRENEE *Corrosion Science*, 1998, 40, 391.

4- The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL and J.C. HORNEZ *Corrosion Science*, 1999, **41**, 789.

5- 3,5-bis(n-hydroxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles and 3,5-bis(n-aminophenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles: a new class of corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl medium.

F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, B. MERNARI and H. ELATTARI *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 9.

6- The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media.

F. BENTISS, M. TRAISNEL and M. LAGRENEE *Corrosion Science*, 1999, sous presse

 7- Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M HCl by 2,5-Bis(2-Aminophenyl)-1,3,4-Oxadiazole.
 F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL and J.C. HORNEZ *Corrosion*, acceptée

- Communications:



1- The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors.
F. BENTISS, M. TRAISNEL and M. LAGRENEE
EUROCORR' 98, Ultrecht, The netherlands, 28-9 / 1-10 1998 (oral)

2- Electrochemical studies of a new corrosion inhibitors: the substituted 1,2,4-triazoles.

M. TRAISNEL, F. BENTISS and M. LAGRENEE Electrochem' 98, Liverpool, England, 2, 4-9-1998

3- Synthèses et études électrochimiques de nouveaux inhibiteurs de corrosion.
F. BENTISS, M. LAGRENEE et M. TRAISNEL
Journées des jeunes physicochimistes, UM II - Montpelier, France, 7, 9-7-1998

4- Préparation d'oxadiazoles sous irradiation micro-ondes.

F. BENTISS, M. LAGRENEE et D. BARBRY

3^{ème} journée des jeunes chercheurs, Société française de chimie, Lille, France 10-12-1998

5- Synthèses et études physicochimiques des 4-amino-1,2,4-triazoles inhibiteurs de corrosion.

F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL et J.C. HORNEZ

3^{ème} journée des jeunes chercheurs, Société française de chimie, Lille, France 10-12-1998 (oral).

6- Synthèses et études physicochimiques d'une nouvelles famille d'inhibiteurs de corrosion: les 1,3,4- oxadiazoles.

F. BENTISS, M. LAGRENEE et M. TRAISNEL

3^{ème} journée des jeunes chercheurs, Société française de chimie, Lille, France 10-12-1998

7- Synthèse et étude électrochimique d'un nouveau inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide : le 3,6-di(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine.
F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, B. MERNARI et L. ELKADI Journées d'électrochimie 99, Toulouse, France 1, 4–6-1999.