

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة

## **MEMOIRE DE FIN D'ETUDE**

*Pour l'obtention du diplôme Master*

**En Génie des procédés**

**Option: Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par :

***M<sup>lle</sup>. GUERROUDJ Ahlam Roufieda***

### **Synthèse et Etude de 1.2.4 Triazoles dérivés de l'Acide Stéarique Comme Inhibiteur de Corrosion.**

*Soutenu le 28/06/2018*

**Devant le jury :**

|                 |                         |                     |              |
|-----------------|-------------------------|---------------------|--------------|
| Dr N. GHALI     | Maître de Conférences A | Université de Saida | Président    |
| Dr Z. OULD KADA | Maître de Conférences B | Université de Saida | Examinatrice |
| Mr Y. AIMER     | Maître Assistant A      | Université de Saida | Examineur    |
| Mr S. DAOUDI    | Maître Assistant A      | Université de Saida | Rapporteur   |

*Promotion : 2017-2018*

# Remerciement

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr. Tahar Moulay " de Saida au laboratoire *d'études physicochimiques*.

Je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances à Mon Directeur de mémoire Monsieur **Daoudi Sofiane**, Maître Assistant A, je le remercie vivement de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir ce travail. Merci Professeur Pr. **Benaissa Tahar**, je tiens également à vous remercier *pour l'accueil au niveau de l'équipe de chimie du laboratoire d'études physicochimique pour leur soutien*.

Pour ce qui est du côté du Docteur Dr. **Ghali Noureddine**, qu'il m'a inculqué les compétences nécessaires de la partie « Inhibition de la Corrosion ». Je tiens à le remercier très sincèrement pour la confiance qu'ils m'a accordé tout au long de ce travail.

Monsieur **Benali Omar** professeur dans l'étude chimie de l'environnement qui m'a motivé de faire le thème de « Synthèse et inhibition de la corrosion », tous mes remerciements.

Je remercie aussi les doctorants **Attou Asma**, **Far Hadjer** et **Sehmi Abdelghani** pour leurs conseils.

Mes remerciements et gratitude vont au membre de «jury» pour m'avoir consacré son précieux temps.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes études.

Enfin, merci aussi à tous mes collègues, j'exprime également mes profonde sympathie et je les souhaite beaucoup de réussite inchallah.

**A tous et à toutes,  
mes vœux de bonne santé  
à la mesure de votre grande et noble mission.**

# ***Dédicace***

*A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,*

*A mes sœurs et frères,*

*A toute ma famille,*

*&*

*A tous mes amies,*

*A tous ceux qui me sont chers.*

## SOMMAIRE

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| LISTE DES ABREVIATION..... | I   |
| LISTE DES TABLEAUX.....    | II  |
| LISTES DES FIGURES.....    | III |
| LISTES DES SCHEMAS.....    | V   |
| Introduction générale..... | 1   |

### Partie A (Théorique)

#### Chapitre A-1 Les Inhibiteurs de Corrosion

|                                                           |   |
|-----------------------------------------------------------|---|
| A-1-1- Introduction.....                                  | 4 |
| A-1-2- Notions théoriques sur la corrosion .....          | 4 |
| A-1-2-1- Définition de la corrosion.....                  | 4 |
| A-1-2-2- Types de corrosion .....                         | 4 |
| A-1-2-3- Morphologie de corrosion .....                   | 6 |
| • La corrosion uniforme.....                              | 6 |
| • La corrosion galvanique.....                            | 6 |
| • La corrosion caverneuse.....                            | 6 |
| • La corrosion par pique.....                             | 6 |
| • La corrosion intergranulaire.....                       | 7 |
| • La corrosion selective.....                             | 7 |
| • La corrosion érosion.....                               | 7 |
| • La corrosion sous contrainte.....                       | 7 |
| A-1-2-4- Processus de la corrosion.....                   | 8 |
| • Corrosion chimique.....                                 | 8 |
| • Corrosion électrochimique.....                          | 8 |
| • Corrosion biologique.....                               | 8 |
| A-1-2-5- généralité sur les inhibiteurs de corrosion..... | 8 |

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| A-1-2-6- propriétés des inhibiteurs.....         | 9  |
| A-1-2-7- classification d'inhibiteurs.....       | 9  |
| • Conditions d'environnement.....                | 10 |
| • Inhibiteurs d'interfaces.....                  | 10 |
| • Inhibiteurs de la phase liquide.....           | 10 |
| • Les inhibiteurs anodiques.....                 | 10 |
| • Inhibiteurs cathodiques.....                   | 10 |
| • Les inhibiteurs mixtes.....                    | 11 |
| • Les inhibiteurs organiques.....                | 12 |
| A-1-2-8- Mécanisme d'action électrochimique..... | 13 |
| Références bibliographiques.....                 | 15 |

## **Chapitre A-2 Généralité sur les 1.2.4 triazoles et leurs applications**

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A-2-1- Introduction.....                                                                                         | 18 |
| A-2-2- Hétérocycles triazoliques.....                                                                            | 18 |
| A-2-3- Propriétés des triazoles.....                                                                             | 19 |
| A-2-4- Méthodes de synthèse des 1.2.4 triazoles.....                                                             | 19 |
| A-2-4-1- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction de nitriles avec de l'hydrazine..                          | 20 |
| A-2-4-2- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la cyclisation des acides<br>thiosemicarbazides.....                   | 20 |
| A-2-4-3- Synthèse des 1,2,4-triazoles par hydrazinolysedesthiocarbohydrazides.....                               | 22 |
| A-2-4-4- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction des acides carboxyliques avec l<br>thiocarbohydrazide..... | 23 |
| A-2-4-5- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la transformation des 1,3,4-oxadiazoles...                             | 24 |
| A-2-5- Applications des 1,2,4-triazoles.....                                                                     | 25 |
| Références bibliographique.....                                                                                  | 27 |

## Partie B (Expérimentale)

|                       |    |
|-----------------------|----|
| Schéma générale ..... | 30 |
|-----------------------|----|

### Chapitre B-1 Techniques Et Appareillages Utilisés

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| B-1-1- Généralités .....                                                      | 31 |
| B-1-1-1- Techniques et appareillages utilisés .....                           | 31 |
| <i>b-i- La pesée</i> .....                                                    | 31 |
| <i>b-ii- Chauffage</i> .....                                                  | 31 |
| <i>b-iii- Température de fusion</i> .....                                     | 31 |
| <i>b-iv- Titrage ph-métrique</i> .....                                        | 31 |
| <i>b-v- Mesure de température (lors de la synthèse de l'inhibiteur)</i> ..... | 31 |
| <i>b-vi- Mesure de température (lors de l'étude de l'inhibition)</i> .....    | 31 |
| <i>b-vii- Chromatographie sur couche mince CCM</i> .....                      | 31 |
| <i>b-viii- Spectroscopie infra rouge</i> .....                                | 32 |
| <i>b-ix- RMN <math>H^1</math>, <math>^{13}C</math></i> .....                  | 32 |
| B-1-1-2- La liste des produits chimiques utilisés .....                       | 33 |

### Chapitre B-2 Synthèse de l'inhibiteur 1,2,4-Triazole dérivés de l'acide stéarique.

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| B-2-1 Synthèse de l'inhibiteur l'ester Stéarate d'éthyle.....            | 34 |
| B-2-1-1- Caractérisation spectroscopique.....                            | 35 |
| • Caractérisation par IR.....                                            | 35 |
| • Caractérisation par RMN $^1H$ .....                                    | 36 |
| • Caractérisation par RMN $^{13}C$ .....                                 | 37 |
| B-2-2 Synthèse de <i>N'</i> -(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide..... | 38 |

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| B-2-2-1 Caractérisation spectroscopique.....                                            | 39 |
| • <i>Caractérisation par IR</i> .....                                                   | 39 |
| • Caractérisation par RMN $^1\text{H}$ .....                                            | 40 |
| • Caractérisation par RMN $^{13}\text{C}$ .....                                         | 41 |
| B-2-3 Synthèse de 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-one..... | 42 |

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| B-2-3-1 Caractérisation spectroscopique.....    | 43 |
| • Caractérisation par IR.....                   | 43 |
| • Caractérisation par RMN $^1\text{H}$ .....    | 44 |
| • Caractérisation par RMN $^{13}\text{C}$ ..... | 45 |

### **Chapitre B-3 Etude Expérimentale De L'effet De L'inhibiteur Vis-à-vis La Corrosion De L'acier**

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| B-3-1- Introduction.....         | 46 |
| B-3-2- Matériel et méthodes..... | 46 |
| B-3-2-1- Inhibiteur testé.....   | 46 |

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| B-3-2-2- Matériau utilisés.....                                      | 46 |
| B-3-2-3- Préparation des Plaques.....                                | 47 |
| B-3-2-4- Préparation Des Solution.....                               | 47 |
| B-3-2-5- Mesure de Perte de Masse.....                               | 47 |
| B-3-3- Résultats et discussions.....                                 | 47 |
| B-3-3-1-Etude gravimétrique.....                                     | 47 |
| • Effet de la concentration.....                                     | 47 |
| • Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier..... | 49 |
| • Isotherme d'adsorption de Langmuir.....                            | 50 |
| • Effet de la température du milieu.....                             | 52 |
| • la vitesse de corrosion.....                                       | 52 |
| • Efficacité inhibitrice (P %)......                                 | 54 |
| • Loi d'Arrhenius.....                                               | 54 |
| • L'enthalpie et l'entropie d'adsorption.....                        | 56 |
| Références bibliographiques.....                                     | 59 |
| Conclusion générale.....                                             | 60 |
| Annexe.....                                                          | 62 |

## LISTE DES ABREVIATIONS

**CCM** : Chromatographie sur couche mince.

**R<sub>f</sub>** : Rapport frontal.

**R<sub>a</sub>** : Rendement.

**IR** : Infrarouge.

**RMN**: Résonance magnétique nucléaire.

**TMS** :Tétraméthylsilane.

**ppm** : Partie par million

**V<sub>corr</sub>** : vitesse de corrosion.

**V<sub>inh</sub>** : Vitesse d'inhibition.

**Δm** : Perte de masse.

**S** : Surface.

**t** : temps.

**h**:heure.

**P** : Efficacité inhibitrice.

**T** : Température.

**C** : Concentration.

**Θ** : Taux de recouvrement.

**R** : Constante des gaz parfaits.

**E<sub>a</sub>** : Energie d'activation.

**ΔG<sub>ads</sub>** : Energie libre d'adsorption.

**ΔH<sub>ads</sub>** : Enthalpie d'adsorption.

**ΔS<sub>ads</sub>** : Entropie d'adsorption.

| LISTE DES TABLEAUX |                                                                                                                                                                        |      |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| N°                 | Titre                                                                                                                                                                  | Page |
| Partie A           |                                                                                                                                                                        |      |
| Chapitre A-1       |                                                                                                                                                                        |      |
| A-1-1              | <i>Principaux types de la corrosion.</i>                                                                                                                               | 05   |
| A-1-2              | <i>Quelques groupes fonctionnels dans des inhibiteurs organiques.</i>                                                                                                  | 13   |
| Partie B           |                                                                                                                                                                        |      |
| Chapitre B-1       |                                                                                                                                                                        |      |
| B-1-1              | <i>Liste des produits chimiques utilisés.</i>                                                                                                                          | 33   |
| Chapitre B-3       |                                                                                                                                                                        |      |
| B-3-1              | <i>composition chimique de l'acier carbone C38.</i>                                                                                                                    | 46   |
| B-3-2              | <i>Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes Concentrations de l'inhibiteur dans HCl 1M à 25°C.</i>                                           | 48   |
| B-3-3              | <i>Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier à différentes concentrations. Temps d'immersion dans HCl 1M : 1 h à 25 °C.</i> | 52   |
| B-3-4              | <i>Valeurs des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.</i>                                                                    | 53   |
| B-3-5              | <i>Variation de l'énergie d'activation de l'inhibiteur sur la surface de l'acier à différentes températures pour <math>t_{im} = 1h</math>.</i>                         | 56   |
| B-3-6              | <i>Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'inhibiteur à (10 mmoles/l) sur la surface de l'acier à différentes températures pour <math>t_{im} = 1 h</math>.</i> | 58   |
|                    |                                                                                                                                                                        |      |

| LISTE DES FIGURES |                                                                                                                       |      |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| N°                | Titre                                                                                                                 | Page |
| Partie A          |                                                                                                                       |      |
| Chapitre A-1      |                                                                                                                       |      |
| A-1-1             | <i>classification qualitative des inhibiteurs.</i>                                                                    | 09   |
| A-1-2             | <i>Adsorption d'un inhibiteur chargé négativement sur une surface métallique chargée positivement.</i>                | 12   |
| A-1-3             | <i>La molécule d'inhibiteur chargée positivement n'interagit pas avec la surface métallique chargée positivement.</i> | 12   |
| A-1-4             | <i>Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.</i>                                                            | 13   |
| A-1-5             | <i>Blocage des sites cathodiques.</i>                                                                                 | 14   |
| A-1-6             | <i>Blocage des sites anodiques.</i>                                                                                   | 14   |
| Chapitre A-2      |                                                                                                                       |      |
| A-2-1             | <i>Structure des triazoles.</i>                                                                                       | 18   |
| Partie B          |                                                                                                                       |      |
| Chapitre B-2      |                                                                                                                       |      |
| B-2-1             | <i>Spectre infrarouge du l'ester stéarate d'éthyle dans le KBr.</i>                                                   | 35   |
| B-2-2             | <i>Spectroscopie <sup>1</sup>HRMN de l'ester stéarate d'éthyle.</i>                                                   | 36   |
| B-2-3             | <i>Spectroscopie <sup>13</sup>CRMN de l'ester stéarate d'éthyle.</i>                                                  | 37   |
| B-2-4             | <i>Spectre infrarouge du composé N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide dans le KBr.</i>                           | 39   |
| B-2-5             | <i>Spectroscopie <sup>1</sup>HRMN de N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide.</i>                                   | 40   |
| B-2-6             | <i>Spectroscopie <sup>13</sup>CRMN de N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide</i>                                   | 41   |
| B-2-7             | <i>Spectre infrarouge du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one dans le KBr.</i>                     | 43   |
| B-2-8             | <i>Spectroscopie <sup>1</sup>HRMN du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.</i>                     | 44   |
| B-2-9             | <i>Spectroscopie <sup>13</sup>CRMN du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.</i>                    | 45   |

| <b>Chapitre B-3</b> |                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>B-3-1</b>        | <i>Structure moléculaire de 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.</i>                                                                                    | 46 |
| <b>B-3-2</b>        | <i>Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'inhibiteur durant Temps d'immersion : 1h. Solution HCl 1M et T = 25 °C.</i>             | 49 |
| <b>B-3-3</b>        | <i>Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'inhibiteur durant Temps d'immersion dans HCl1M : 1 h. T = 25 °C.</i>  | 50 |
| <b>B-3-4</b>        | <i>Isotherme d'adsorption de Langmuir (<math>C_{inh}/\theta</math> en fonction <math>C_{inh}</math>) de l'inhibiteur durant Temps d'immersion : 1h et T = 25°C.</i>         | 51 |
| <b>B-3-5</b>        | <i>Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M. <math>C_{inh} = 10</math> mM pour <math>t_{im} = 1</math>h.</i>          | 53 |
| <b>B-3-6</b>        | <i>Variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la température du milieu HCl1M. Concentration de l'inhibiteur = 10 mM pour <math>t_{im} = 1</math>h.</i> | 54 |
| <b>B-3-7</b>        | <i>Courbe d'Arrhenius de <math>\log(V_{cor})</math> en fonction de (1/T) sans inhibiteur.</i>                                                                               | 55 |
| <b>B-3-8</b>        | <i>Courbe d'Arrhenius de <math>\log(V_{cor})</math> en fonction de (1/T) avec l'inhibiteur (10 mM).</i>                                                                     | 55 |
| <b>B-3-9</b>        | <i>Courbe de <math>\ln(V_{cor}/T)</math> en fonction (1/T) de l'acier immergé dans la solution HCl1M pendant 1h, sans l'ajout de l'inhibiteur.</i>                          | 57 |
| <b>B-3-10</b>       | <i>Courbe de <math>\ln(V_{cor}/T)</math> en fonction (1/T) de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 1h, avec l'ajout de l'inhibiteur (10 mmoles/l).</i>           | 57 |
|                     |                                                                                                                                                                             |    |

| <b>LISTE DES SCHEMAS</b> |                                          |             |
|--------------------------|------------------------------------------|-------------|
| <b>N°</b>                | <b>Titre</b>                             | <b>Page</b> |
| <b>Partie A</b>          |                                          |             |
| <b>Chapitre A-2</b>      |                                          |             |
| <b>A-2-1</b>             | <i>Synthèse à partir des hydrazines.</i> | 20          |

|                     |                                                                                       |    |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>A-2-2</b>        | <i>Synthèse des 1,2,4-triazoles par la cyclisation des acides thiosemicarbazides.</i> | 20 |
| <b>A-2-3</b>        | <i>Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides.</i>                                  | 21 |
| <b>A-2-4</b>        | <i>Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides.</i>                                  | 21 |
| <b>A-2-5</b>        | <i>Synthèse à partir des acylthiosemicarbazide (micro-onde).</i>                      | 22 |
| <b>A-2-6</b>        | <i>Synthèse à partir de disulfure de carbone.</i>                                     | 22 |
| <b>A-2-7</b>        | <i>Synthèse à partir de disulfure de carbone (micro-onde).</i>                        | 23 |
| <b>A-2-8</b>        | <i>Synthèse à partir de thiocarbohydrazide.</i>                                       | 24 |
| <b>A-2-9</b>        | <i>Synthèse à partir de thiocarbohydrazide.</i>                                       | 24 |
| <b>A-2-10</b>       | <i>Synthèse à partir des 1.3.4-oxadiazoles.</i>                                       | 25 |
| <b>Partie B</b>     |                                                                                       |    |
| <b>Généralité</b>   |                                                                                       |    |
| <b>B-1</b>          | <i>Route de synthèse de l'inhibiteur.</i>                                             | 30 |
| <b>Chapitre B-2</b> |                                                                                       |    |
| <b>B-2-1</b>        | <i>Synthèse de l'ester Stéarate d'éthyle.</i>                                         | 34 |
| <b>B-2-2</b>        | <i>Synthèse de N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide.</i>                         | 38 |
| <b>B-2-3</b>        | <i>Synthèse de 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.</i>           | 42 |
|                     |                                                                                       |    |

## Introduction générale

De nombreux inhibiteurs organiques ont été rapportés pour l'inhibition de la corrosion de divers métaux [01], on trouve que les composés hétérocycliques synthétiques contenant des atomes d'électronégativité tels que l'azote, le soufre, l'oxygène ou le phosphore sont très efficaces pour prévenir la corrosion des métaux [02].

Au cours des dernières années, une tendance a été développée pour l'analyse des composés contenant le fragment triazole 1.2.4 pour l'inhibition de la corrosion des métaux, comme le noyau triazole contenant trois atomes d'azote dans un seul cycle [03], ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide comme les composés à base d'amine [04,05], celle-ci sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité dans l'industrie pétrolière [06].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [07].

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir et Frumkin [08]. Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface d'un métal [09].

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : du point de vue macroscopique, elle dépend de la vitesse, de la chimie de la solution, de la température et de la pression. A l'échelle moléculaire, elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules [10].

Les deux principaux types d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion organique sur la surface du métal sont l'absorption physique ou électrostatique et l'adsorption chimique [11].

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire, sur la synthèse et l'inhibition de la corrosion. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone, le C38, par un composé organique nouvellement synthétisé, le 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one, dans l'acide chlorhydrique 1 fois molaire.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en deux parties qui se terminent par une conclusion.

- la première partie est subdivisée à deux études bibliographiques :
  - ❖ la première étude est une Généralité sur l'inhibition de la corrosion..
  - ❖ Une généralité sur les 1.2.4 triazoles et leurs applications sont regroupée dans le deuxième chapitre.
- Le deuxième chapitre est subdivisé en trois parties :
  - ❖ Les techniques et appareillages utilisés sont regroupés dans la première partie.
  - ❖ La synthèse de l'inhibiteur 1.2.4 triazoles dérivés de l'acide stéarique in situ dans la deuxième partie.
  - ❖ La troisième partie décrit une étude expérimentale de l'effet de l'inhibiteur vis à vis la corrosion de l'acier.
- la conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

## Références bibliographiques

- [01] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique, PPUR, (ISBN 2- 88074-543-8), 798, (2004).
- [02] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, (1969).
- [03] N. Phadke Swati, D. Vijaya, S. Alva, 1.2.4 triazole derivatives as corrosion inhibitors, 3, 42, (2017).
- [04] A. Jayarman, "Corrosion inhibitors in hydrocarbon systems", Corrosion 96, paper n° 221 Nace international, Houston, TX, (1996).
- [05] J. Buchweishaja, G. Hagen, "Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO<sub>2</sub>-Saturated solution", IOM Communication, 401-409, (1999).
- [06] A. Ettaqui, A. Irhzo, R. Drissi, M. Zertoubi, «Influence de l'addition d'inhibiteurs azotés sur le comportement électrochimique et métallurgique de fontes au chrome – Nickel (pompe d'extraction) en milieu acide», Afrique science, Décembre (2004).
- [07] J. Bockris, D. Swinkels, Electrochem. Soc., 111, 736, (1965).
- [08] H.B. Wang, H. Shi, T. Hong, C. Kang, W.P. Jepson, Characterization of inhibitor and corrosion product film using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Corrosion 2001, Paper n° 01023, Nace International, Houston, TX, (2001).
- [09] C. CAO, Electrochemical techniques for interface inhibitor research, corrosion science, Vol 38, n°12, pp 2073-2082, (1996).
- [10] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, INSA Lyon, pp 15 – 24, Décembre (2005).
- [11] D. Wang, L. Shuyuan, Y. M. Wang, H. Xiao, Z. Chen., Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of Imidazoline derivatives, Corrosion science, Vol 41, pp 1911-1919, (1999).

# **Chapitre A-1 l’Inhibition de la corrosion**

## **A-1-1-Introduction**

La corrosion est la détérioration d’un matériau par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. Elle est généralement liée aux problèmes d'exploitation et de maintenance des équipements [01]. C'est un phénomène souvent difficile à éviter. La plupart des conceptions des systèmes industriels incluent l'effet de la corrosion sur la durée de vie des équipements[02].

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs[03], diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement[04]. La plupart des inhibiteurs commerciaux sont des composés synthétiques qui présentent une bonne action anticorrosion[05].

## **A-1-2-Notions théoriques sur la corrosion**

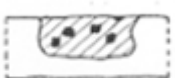
### **A-1-2-1-Définition de la corrosion**

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même [06]. Une autre définition, considère que ce phénomène n’est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais[07]. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu’elle a lieu dans les électrolytes liquides[08].

### **A-1-2-2-Types de corrosion[09]**

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles cinq types principaux ont été identifiés (*Tableau A-1-1*).

**Tableau A-1-1 : Principaux types de la corrosion [10]**

| Types                                                                                                                   | Caractéristiques                                                                                                                                                                                               | Exemples                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1. Uniforme</b><br>                 | Attaque de toute la surface du métal. C'est la forme la plus courante.                                                                                                                                         | Oxydation ; dissolution active dans l'acide ; oxydation et passivité anodique ; polissage chimique et électrochimique ; corrosion atmosphérique.          |
| <b>2. Localisée</b><br>               | Certain secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble. | Corrosion par crevasse ; Corrosion bimétallique ; Corrosion intergranulaire.                                                                              |
| <b>2.1 Corrosion par piqures</b><br> | Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultats des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation.                                                      | Corrosion par piqure des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc; en présence des ions spécifiques, par ex ion $Cl^-$ . |
| <b>2.2 Dissolution sélective</b><br> | Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage.                                                                                                              | Dézincification des laitons (Cu-Zn).                                                                                                                      |

|                                             |                                                                                                                                                         |                                                                                  |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>2.3 Corrosion sous contrainte</b></p> | <p>Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique</p> | <p>Corrosion érosion.<br/>Corrosion sous tension.<br/>Corrosion par fatigue.</p> |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|

### A-1-2-3- Morphologie de corrosion

Selon les produits et les aspects des formes de la corrosion, on distingue :

#### **La corrosion uniforme**

C'est la perte de matière plus ou moins régulière sur la surface, appelée aussi corrosion généralisée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou de concentration sont ont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [11].

#### **La corrosion galvanique**

C'est une corrosion qui est due à la formation d'une pile électrochimique entre aux moins deux matériaux métalliques places dans le même environnement, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie [12].

#### **La corrosion caverneuse**

Appelée aussi corrosion par crevasse, qui est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [13]. La corrosion caverneuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passive préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivées (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcaline, etc.), lorsque ces matériaux sont exposés à des espèces agressifs (par exemple chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [14].

#### **La corrosion par piqûre**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture

localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [15].

#### **La corrosion intergranulaire**

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [16].

#### **La corrosion sélective**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [17].

#### **La corrosion érosion**

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction [18].

#### **La corrosion sous contrainte**

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

De plus, le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de facteurs [19] :

- La composition du métal (structure métallurgique, composition chimique...).
- La composition chimique de l'environnement.
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement,...).
- Les paramètres physiques (température, convection,...).

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution

efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques[20].

#### **A-1-2-4- Processus de la corrosion**

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion.

##### **Corrosion chimique**

Elle est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique (Daufin et Talbot, 1971).

##### **Corrosion électrochimique**

Elle se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de micro-anodes et de micro-cathodes qui constituent des micro-piles. Un courant électrique circule entre les électrodes (Deng et *al.*, 2013).

Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou de plusieurs réactions de réduction.

##### **Corrosion biologique**

Elle correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des microorganismes. Ceux-ci peuvent produire des composés, tel que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries comme *Desulfovibrio desulfuricans* réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut en former. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées, les structures immergées et les pipelines pétroliers (Usher et *al.*, 2014).

#### **A-1-2-5- Généralités sur les inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour protéger les métaux contre la corrosion, y compris la protection temporaire pendant le stockage ou le transport ainsi

que la protection localisée, nécessaire, par exemple, pour prévenir la corrosion qui peut résulter de l'accumulation de petites quantités d'une phase agressive.

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petites concentrations à l'environnement, minimise ou empêche la corrosion[21].

#### **A-1-2-6- Propriétés des inhibiteurs[22]**

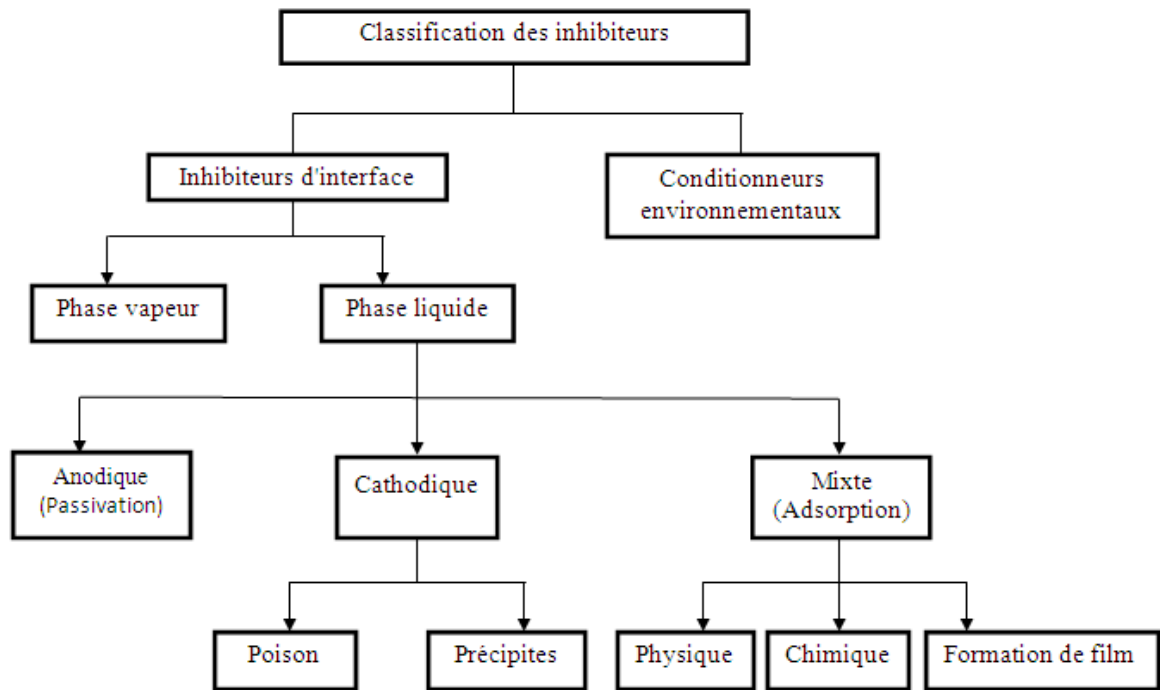
D'une manière générale un inhibiteur doit :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ( par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- ✓ être stable aux températures d'utilisation ;
- ✓ être efficace à faible concentration ;
- ✓ être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- ✓ Être peu onéreux.

#### **A-1-2-7- Classification D'inhibiteurs[23]**

La sélection de l'inhibiteur est basée sur le métal et l'environnement. Une classification qualitative des inhibiteurs sont présentés à la **figure A-1-1**.

Les inhibiteurs peuvent être classés en conditionneurs inhibiteurs d'interface.



**Figure A-1-1 : classification qualitative des inhibiteurs.**

### ✚ Conditionneurs d'environnement

La corrosion peut être contrôlée en éliminant les espèces corrosives dans le milieu. Inhibiteurs diminuer la corrosivité du milieu en balayant les substances agressives sont appelées conditionneurs environnementaux ou charognards. Dans des solutions quasi-neutres et alcalines, réduction de l'oxygène est une réaction cathodique commune. Dans de telles situations, la corrosion peut être contrôlée en diminuant teneur en oxygène en utilisant des capteurs[24].

### ✚ Inhibiteurs d'interface

Les inhibiteurs d'interface contrôlent la corrosion en formant un film à l'interface métal / environnement. Interface les inhibiteurs peuvent être classés en inhibiteurs en phase liquide et en phase vapeur[25].

#### • Inhibiteurs de la phase liquide

Les inhibiteurs de la phase liquide sont classés comme anodiques, cathodiques ou mixtes. Inhibiteurs, selon qu'ils inhibent l'anodique, cathodique, ou les deux Réactions Electrochimiques[26].

### **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont généralement utilisés dans des solutions quasi-neutres des produits de corrosion peu solubles, tels que des oxydes, des hydroxydes ou des sels, sont formés. Ils forment, ou faciliter la formation de films passivants qui inhibent la réaction de dissolution du métal anodique[27]. Les inhibiteurs anodiques sont souvent appelés inhibiteurs passivants. Lorsque la concentration d'un inhibiteur anodique n'est pas suffisante, la corrosion peut être accélérée, plutôt qu'inhibée. La concentration critique au-dessus de laquelle les inhibiteurs sont efficaces dépend de nature et concentration des ions agressifs[28].

### **Inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques contrôlent la corrosion en diminuant la réduction (poisons cathodiques) ou en précipitant sélectivement sur les zones cathodiques (précipitateurs cathodiques). Les poisons cathodiques, tels que les sulfures et les séléniures, sont adsorbés sur la surface métallique; tandis que les composés d'arsenic, de bismuth et d'antimoine sont réduits à la cathode et forment une couche métallique[29].

Dans les solutions presque neutres et alcalines, les anions inorganiques, tels que les phosphates, les silicates et les borates, forment des films protecteurs qui diminuent la vitesse de réaction cathodique en limitant la diffusion de l'oxygène à la surface métallique[30].

### **Les Inhibiteurs mixtes**

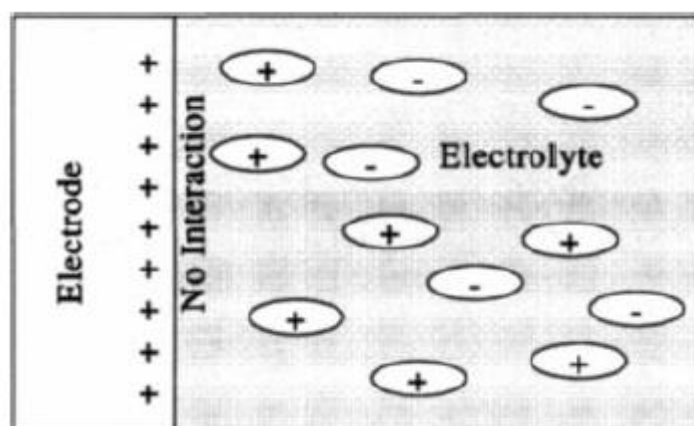
Environ 80% des inhibiteurs sont des composés organiques qui ne peuvent être désignés spécifiquement comme anodique ou cathodique et sont connus comme inhibiteurs mixtes[31]. L'efficacité de bioinhibiteurs est liée à la mesure dans laquelle ils adsorbent et couvrent la surface du métal. Adsorption dépend de la structure de l'inhibiteur, de la charge de surface du métal et du type d'électrolyte[32]. Les inhibiteurs mixtes protègent le métal de trois façons possibles: adsorption physique, chimisorption et formation de film[33].

L'adsorption physique (ou électrostatique) est le résultat de l'attraction électrostatique entre inhibiteur et la surface métallique. Lorsque la surface métallique est chargée positivement, les inhibiteurs chargés négativement (anioniques) sont facilités (**Figure A-1-2**).

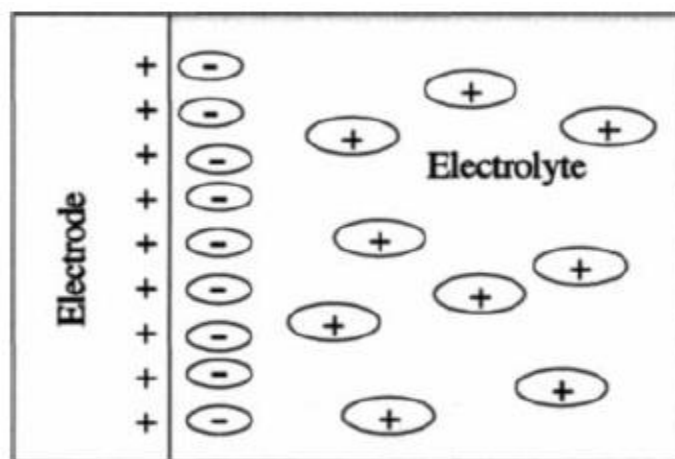
Les molécules chargées positivement agissant en combinaison avec un intermédiaire chargé négativement peuvent inhiber un métal chargé positivement. Les anions, tels que les ions halogénures, en solution adsorbent positivement surface métallique chargée, et les cations organiques adsorbent ensuite sur le dipôle (**Figure A-1-3**). Corrosion de le fer contenu dans l'acide sulfurique contenant des ions chlorure est inhibé par des cations ammonium quaternaires cet effet synergique [34].

Les inhibiteurs physiquement adsorbés interagissent rapidement, mais ils sont également facilement éliminés de la surface. L'augmentation de la température facilite généralement la désorption des molécules inhibitrices physiquement adsorbées[35].

Les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui adsorbent chimiquement (chimisorb), un processus qui implique partage de charge ou transfert de charge entre les molécules inhibitrices et la surface métallique[36].



**Figure A-1-2 :** Adsorption d'un inhibiteur chargé négativement sur une surface métallique chargée positivement.



**Figure A-1-3 :** La molécule d'inhibiteur chargée positivement n'interagit pas avec la surface métallique chargée positivement.

### 🌈 Les inhibiteurs organiques[37]

Les inhibiteurs organiques ou molécules organiques sont promus à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière.

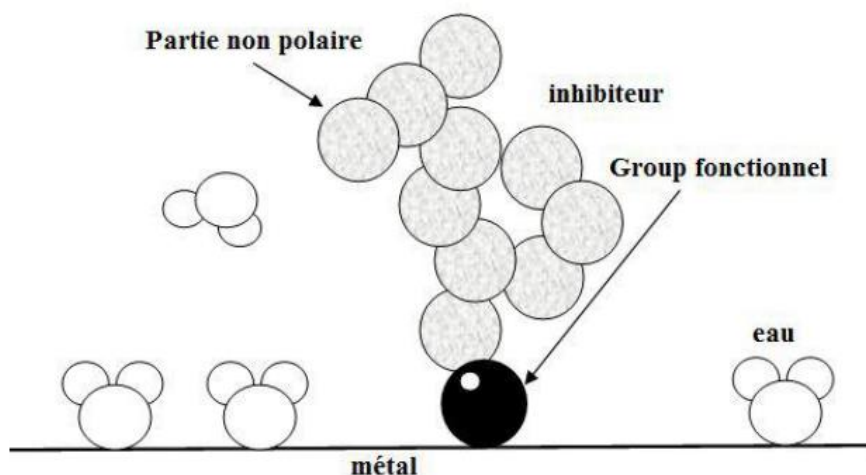
Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre[38]. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont répertoriés dans le tableau :

**Tableau A-1-2 :** Quelques groupes fonctionnels dans des inhibiteurs organiques.

| Structure        | Nom     | Structure          | Nom         |
|------------------|---------|--------------------|-------------|
| -OH              | Hydroxy | -CONH <sub>2</sub> | Amide       |
| -C≡C-            | -yne    | -SH                | Thiol       |
| -C-O-C-          | Epoxy   | -S-                | Sulfide     |
| -COOH            | Carboxy | -S=O               | Sulfoxide   |
| -C-N-C-          | Amine   | -C=S-              | Thio        |
| -NH <sub>2</sub> | Amino   | -P=O               | Phosphonium |
| -NH              | Imino   | -P-                | Phospho     |
| -NO <sub>2</sub> | Nitro   | -As-               | Arsano      |

|         |          |      |        |
|---------|----------|------|--------|
| -N=N-N- | Triazole | -Se- | Seleno |
|---------|----------|------|--------|

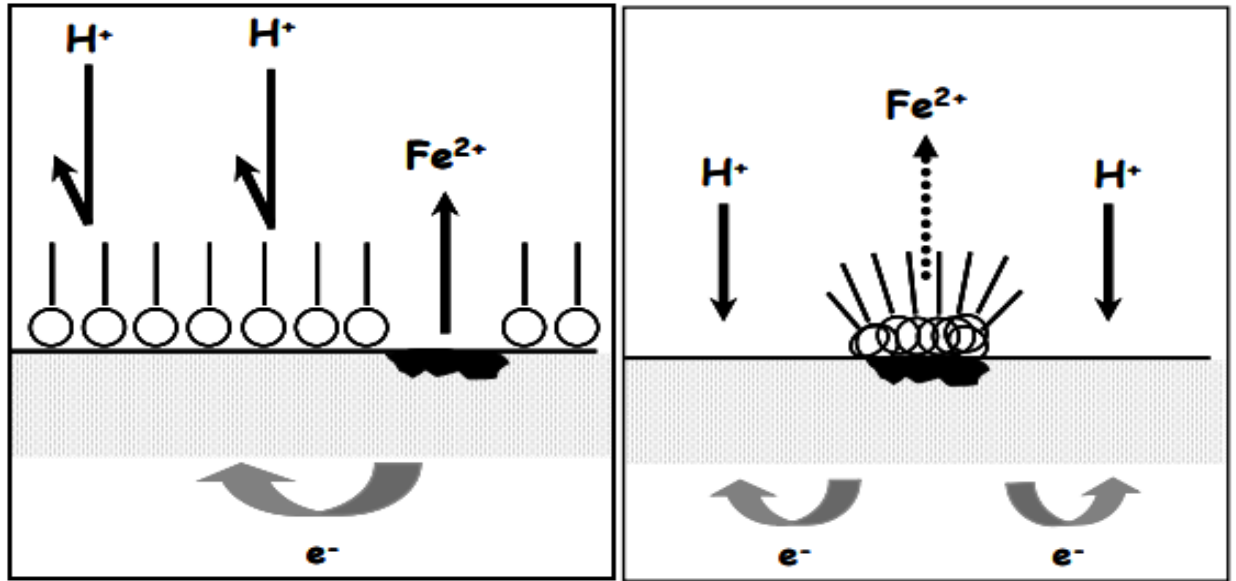
Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH<sub>2</sub>, -SH, -OH, -COOH,...). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [39].



**Figure A-1-4 :** Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.

#### A-1-2-8- Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H<sup>+</sup> en milieu acide)[40], voire les deux (**Figure A-1-4 et A-1-5**).



**Figure A-1-5 :** Blocage des sites cathodiques. **Figure A-1-6 :** Blocage des sites anodiques.

Les deux figures montrent la formation des couches barrières, la **Figure A-1-4** cathodiques et **A-1-5** anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde[41]. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne[42].

## Références bibliographiques

- [01] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms., F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119,(1987).
- [02] F. H. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112, 886, (1965).
- [03] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 112, 138, (1965).
- [04] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, Eletrochimica Metallorm., 3, 407, (1968).
- [05] E. Mccafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279,(1979).
- [06]B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Corros. J., 5, 270, (1970).
- [07] C. Oneal, R. N. Borger, Mater. Perform., 15, 9 (1976).
- [08]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, 245, (2002).
- [09]C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 136, 58, (1989).
- [10] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj et al.,Desalination, 237 (2009) 175.
- [11] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème Edition, Masson, Paris, (1991).
- [12] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, IFP Publications, Editions Technip, (2009).
- [13] B. Grosogeat, P. Colon, La Corrosion, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [14] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, (2004).
- [15] B. Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, mémoire de Magister, (2011).
- [16] L. Elena, Comportement à la corrosion des alliages utilisés dans l'industrie. Institut National des sciences appliquées,Ecole Doctorale Matériaux, Lyon, 20, (2005).
- [17] H. Uhlig, corrosion et protection,Ed. DUNOD, Paris 87-102, (1970).

- [18] P. Olav Gartland, Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, 83-86, **(1998)**.
- [19] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, **(2011)**.
- [20] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE" Corrosion Inhibitors, 28-41, **(1973)**.
- [201] H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 4, 611, **(1948)**.
- [22] H. Hamani, Synthèse et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelle molécules base de Schiff, Thèse de Doctorat, Université de FarhatAbass Sétif **(2015)**.
- [23] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432 **(1975)**.
- [24] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford, 489, **(1993)**.
- [25] E. Theoclitou, N. G. J. Delaet, L. A. Robinson, J. Comb. Chem., 4, 314, **(2002)**.
- [26] N. Demirbas, S. A. Karaoglu, A. Demirbas, K. Sancak, Eur. J. Med. Chem., 39, 793, **(2004)**.
- [27] A. Foroumadi, M. Mirzai, A. Shafiee Il Farmaco 56, 621 **(2001)**.
- [28] D. Cretu, S. F. Barbuceanu, G. Saramet, C. Draghici, J. Serb. Chem. Soc., 75, 1463–1471, **(2010)**.
- [29] M. Pitucha, M. Wujec, M. Dobosz, Journal of the Chinese Chemical Society., 54, 69-73, **(2007)**.
- [30] M. Amir et K. Shikha, Eur. J. Med. Chem., 39, 535, **(2004)**.
- [31] R. Agrawal, S. S. Pancholi, Der Pharma Chemica., 3, 32-40. **(2011)**.
- [32] M. Koparır, A. Çetin, A. Cansız, Molecules., 10, 475-480 **(2005)**.
- [33] K. Colanceska-Ragenovic, V. Dimova, V. Kakurinov, Molecules., 6, 815-824, **(2001)**.
- [34] T. B. Johanson, and L. H. Chernoff, J. Am. Chem. Soc., 6, 1156, **(1912)**.
- [35] R.A. Bowie, M.D. Gardner, D.G. Neilson, K.M. Watson, S. Mahmood, V. Ridd, J. Chem. Soc., 1, 2395, **(1972)**.
- [36] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670, **(1976)**.
- [37] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent N° 7430363, **(1974)**.
- [38] Y. Lin, J.J. Hlavka, P. Bitha, S.A. Lang, J. Heterocyclic Chem., 20, 1693, **(1983)**.

- [39] M. Neelima, A. P. Bhaduri, Indian J. Chem., 22, 79, **(1983)**.
- [40] K. Matsukawa, J. Setsune, K. Takagi et T. Kitao, Dyes and Pigments, 3, 307, **(1982)**.
- [41] K. Zamani, K. Faghihi, T. Tofighi, M. R. Shariatzadeh, Turk. J. Chem., 28, 95, **(2004)**.
- [42] S. Baluja, S. Chanda, R. Chabhadiya, N. Kachhadia, R. Nair, A. Solanki, J. Serb. Chem. Soc., 72, 539,**(2007)**.

## Chapitre A-2 Généralité Sur Les 1.2.4 Triazole Et Leurs Applications

### A-2-1- Introduction

Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone constituant le cycle sont remplacés par un hétéroatome [01], les plus communs sont l'azote, l'oxygène et le soufre [02]. Cependant, les hétérocycles azotés constituent un intérêt particulier, de part leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés remarquables.

En effet, de nombreux hétérocycles azotés tels les triazoles sont connus pour leurs vertus diverses, permettant ainsi le développement de l'industrie chimique [03]. Ils sont souvent utilisés comme additifs aux polymères [04] ainsi que comme inhibiteurs de corrosion [05]. On outre, l'incorporation des groupements thiol (thione) [06] et amine [07] dans ces hétérocycles permet d'améliorer leurs propriétés [08] contribuant ainsi à élargir leurs champs d'applications [09].

### A-2-2- Hétérocycles triazoliques

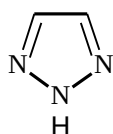
Le mot triazole fut donné pour la première fois par Bladin en 1885 aux systèmes cycliques carbone azote de formule  $C_2N_3H_3$  [10].

La découverte des nombreuses propriétés des triazoles a suscité un grand intérêt dans l'industrie chimique.

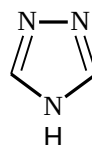
En effet, il faut souligner les multiples applications de ces composés notamment en tant qu'herbicides, fongicides, agents antimicrobiens [11] ou encore dans le domaine médicale ou ils sont sollicités pour leur importance biologique.

Il existe deux types de triazoles [12], ils sont tous d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. On distingue :

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



**v-triazoles**



**s-triazoles**

**Figure A-2-1 : Structure des triazoles.**

### **A-2-3- 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 [13], la mobilité de l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote [14], la grande stabilité du cycle due à son caractère aromatique [15] ainsi que l'importance du moment dipolaire [16]. Nous pouvons noter toutefois que le caractère aromatique des 1,2,3-triazoles est plus prononcé que celui des 1,2,4-triazoles [17].

Les 1,2,4-triazoles sont très solubles dans les solvants polaires [18] et peu solubles dans les solvant apolaires du fait de leur moment dipolaire élevé [19]. Mais la solubilité dans les solvants apolaires peut toutefois être augmentée par substitution sur l'atome d'azote [20].

### **A-2-4- Méthodes de synthèse des 1,2,4-triazoles**

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des dérivés du

1,2,4-triazole, la plupart se fait en plusieurs étapes [21, 22].

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

#### **A-2-4-1- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction de nitriles avec de l'hydrazine**

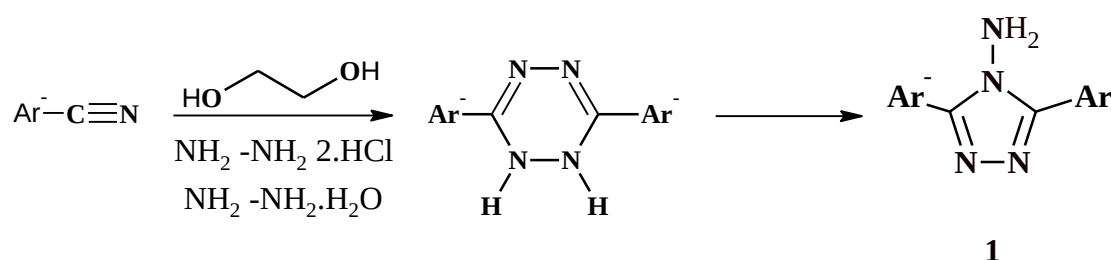
La méthode la plus simple pour la synthèse des 4-amino-1,2,4-triazoles **1**, peut être réalisée à partir de nitriles. Différents modes opératoires ont été élaborés à partir de ces composés [23-24].

En effet, de nombreux 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles ont été obtenus en faisant réagir un nitrile avec de l'hydrazine, sans [25] ou avec ajout de composé soufré [26].

Certaines réactions de synthèse des 4-amino-1,2,4-triazoles présentent une première étape au cours de laquelle il se forme une dihydrotétrazine [27].

Cette dernière se réarrange en triazole soit dans des conditions acides soit à haute température [28] (**Schéma A-2-1**). Par ailleurs, Koshima et al. ont publié en 2002, la synthèse des mêmes 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles sous irradiation micro-ondes [28].

L'utilisation des micro-ondes s'avère diminuer fortement les temps réactionnels et augmenter les rendements avec une régiosélectivité analogue à celle obtenue par voie classique.

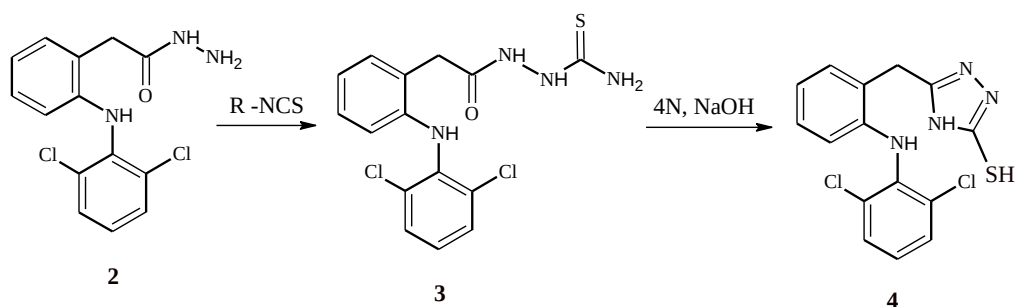


**Schéma A-2-1:** Synthèse à partir des hydrazines.

#### A-2-4-2- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la cyclisation des acides thiosemicarbazides

Des travaux très intéressants concernant l'utilisation des acides thiosemicarbazides dans la synthèse des 1,2,4-triazole-3-thiols ont été signalés dans la littérature depuis longtemps [29]. Ce type de réaction reste toujours d'actualité vu le nombre d'articles récemment publiés dans ce contexte [30-31].

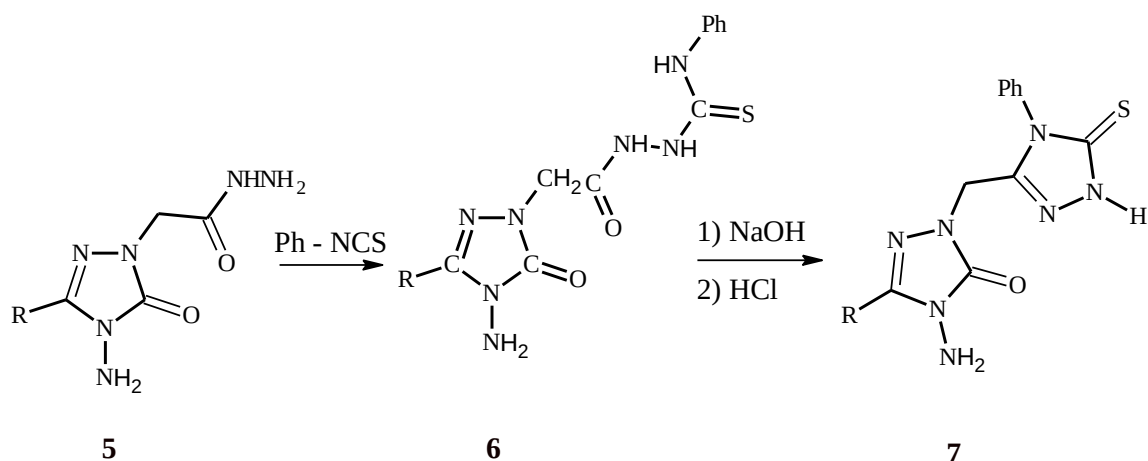
La cyclisation intramoléculaire déshydratante des acides thiosemicarbazides a été rapportée comme une excellente stratégie pour la synthèse des 3-mercapto-1,2,4-triazoles substitués avec un bon rendement. En effet, le 4-aryl-3-mercapto-4H-1,2,4-triazoles (**4**) substitué à la position 5 a été obtenu par la cyclisation déshydratante du N-1-[2-(2,6-dichloroanilino) phénylacétyl]-N-4-alkyl/arylthiosemicarbazides (**3**) en présence de l'hydroxyde de sodium [32](**Schéma A-2-2**) Il est à signaler que les acides thiosemicarbazides (**3**) ont été synthétisés par condensation des acides hydrazides correspondants (**2**) avec les isothiocyanates d'alkyle ou d'aryle [33].



**Schéma A-2-2 :** Synthèse des 1,2,4-triazoles par la cyclisation des acides thiosemicarbazides.

Le composé (**7**) contenant deux cycles 1,2,4-triazole liés l'un avec l'autre par un méthylène a été élaboré par la cyclisation du 4-phénylthiosemicarbazide (**6**) dans un bain d'huile à 130 °C pendant 2 h ou par le chauffage dans l'éthanol pendant 8 h.

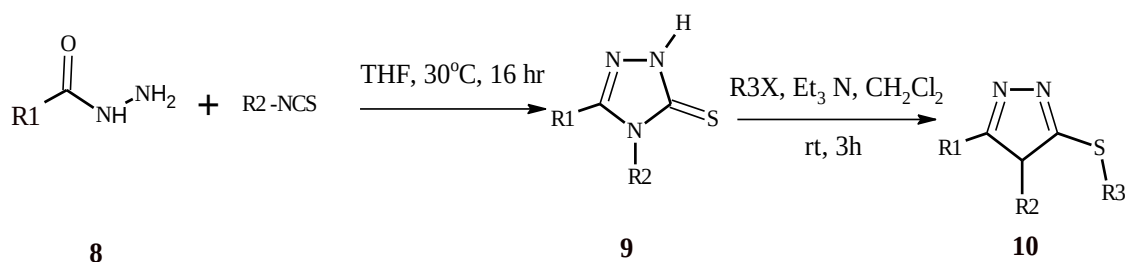
[34] (**Schéma A-2-3**).



**Schéma A-2-3 :** Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides.

Récemment une nouvelle voie de synthèse des 1,2,4-triazole-3-thiols en une seule étape et sans catalyseur basique a été mise au point. En effet, la condensation de l'acide hydrazide (**8**) avec l'isothiocyanate, effectuée par chauffage à reflux dans le tétrahydrofur pendant 16 h fourni le triazole correspondant (**9**).

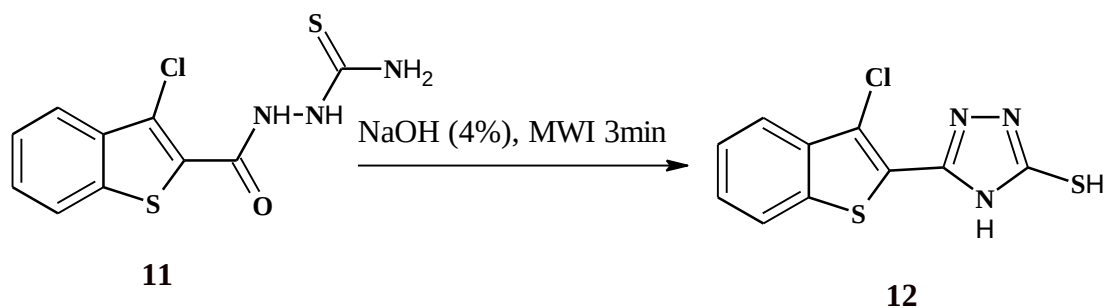
L'alkylation du même triazole dans le dichloroéthane donne le thioalkyle correspondant (**10**) [35] (**Schéma A-2-4**).



**Schéma A-2-4 : Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides.**

El Ashry et coll. ont décrit la synthèse des 1,2,4-triazoles en utilisant la technologie des micro-ondes [36-37]. Le 5-(3-chlorobenzo[b]thien-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**12**) a été préparé avec un rendement de 85% par cyclisation de l'acide thiosemicarbazide correspondant (**11**) en présence de l'hydroxyde de sodium, après 3 minute d'irradiation micro-ondes (**Schéma A-2-5**). L'irradiation micro-ondes a permis de réduire considérablement les temps de réaction.

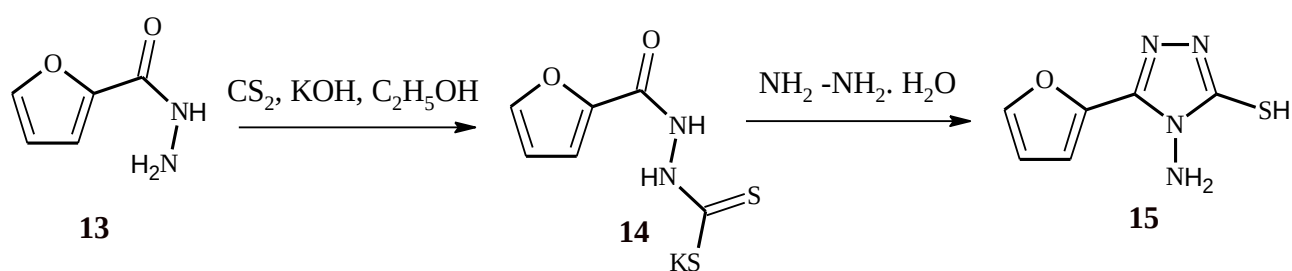
En effet, il faut 4 heures par voie classique pour obtenir 54% du même triazole (**12**).



**Schéma A-2-5 : Synthèse à partir des acylthiosemicarbazide (micro-onde).**

#### A-2-4-3- Synthèse des 1,2,4-triazoles par hydrazinolyse des thiocarbohydrazides

Différentes méthodes ont été rapportées pour la synthèse des 4-amino-1,2,4-triazole-3- thiols; la plus commune implique l'hydrazinolyse des dithiocarbohydrazides. En effet, la réaction de l'acide furoïquehydrazide (**13**) avec le sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) dans une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium forme le dithiocarbohydrazide (**14**), son traitement avec l'hydrazine hydratée conduit à la formation du 5-(2-furanyl)-4-amino-1,2,4-triazole-3- thiol (**15**) [38](**Schéma A-2-6**).

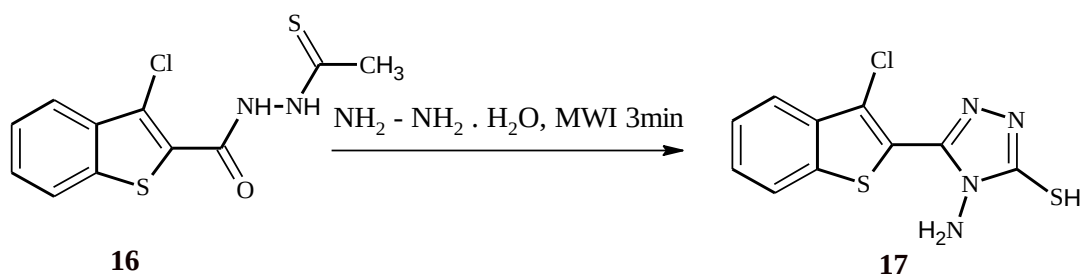


**Schéma A-2-6 : Synthèse à partir de disulfure de carbone.**

La synthèse des 4-amino-1,2,4-triazole-3-thiols avec de bons rendements en utilisant le chauffage conventionnel, nécessite des temps de chauffage, dans l'hydrazine hydratée, compris entre 4-12 heures [39].

En revanche, l'utilisation des irradiations micro-ondes permet de réduire la durée de synthèse des aminotriazoles d'une façon très significative en suivant le même protocole expérimental que celui utilisé précédemment et d'obtenir ces composés avec des rendements comparables à ceux obtenus par chauffage classique [40].

A titre comparatif, le 4-amino-5-(3-chlorobenzo[b]thien-2-yl)-1,2,4-triazole-3-thiol (17) a été obtenu seulement après 3 min d'irradiation avec un rendement de 86%. Cependant, l'obtention du même triazole avec un rendement d'environ 72% a nécessité 4 heures de chauffage classique (**Schéma A-2-7**).

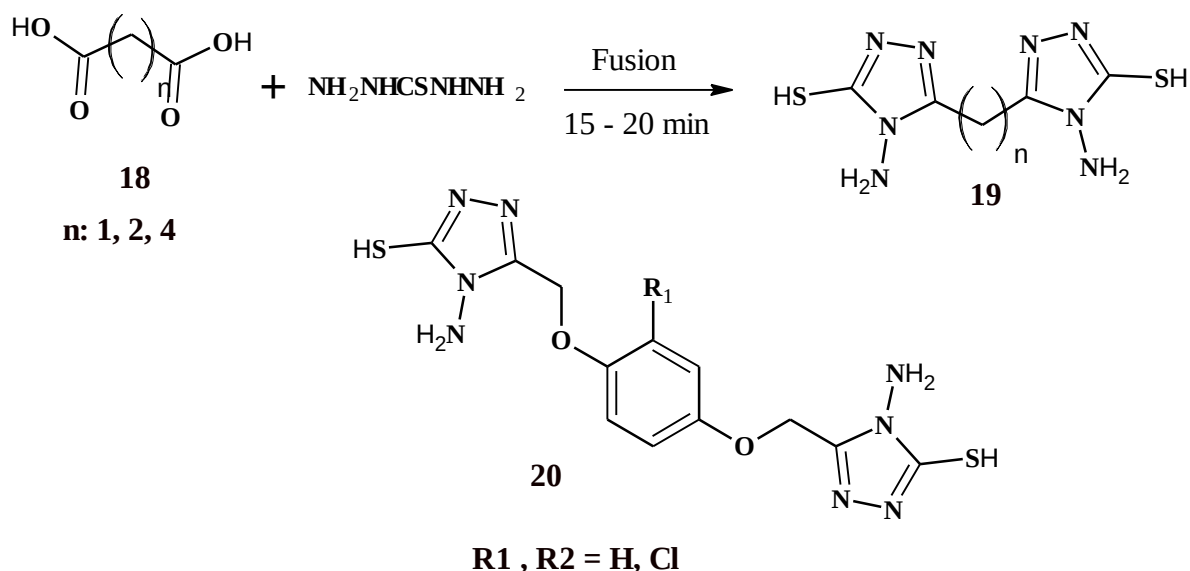


**Schéma A-2-7 : Synthèse à partir de disulfure de carbone (micro-onde).**

#### A-2-4-4- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide

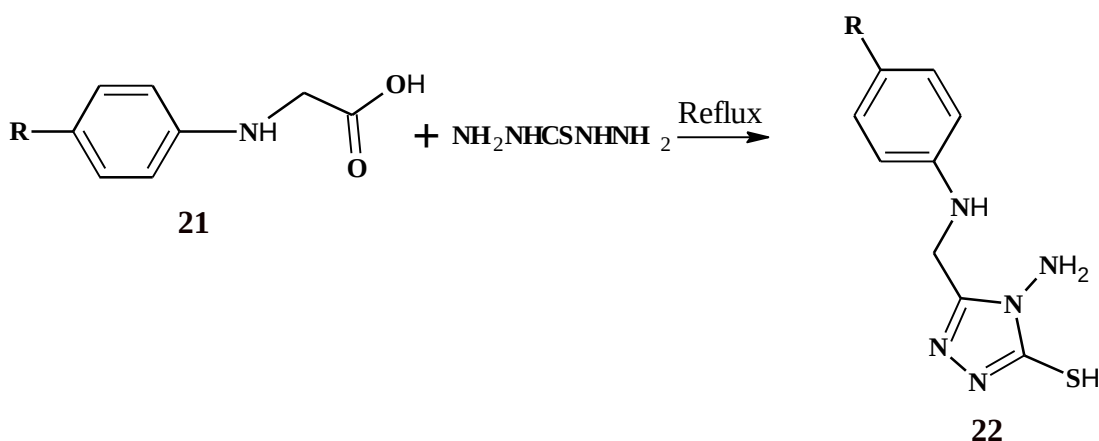
La synthèse des 4-amino-1,2,4-triazole-3-thiols est également signalée dans la littérature par la fusion des acides carboxyliques solides avec le thiocarbohydrazide.

A titre d'exemple, une série du bis [4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazol-5-yl] alcanes (**19**) a été obtenue par fusion des acides maloniques, succiniques ou adipiques **18** avec le thiocarbohydrazide pendant 15-20 minutes [41]. Le benzène 1,4-bis[4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazol-5-yl-méthoxy] (**20**) a été également préparé selon le même protocole [42] (*Schéma A-2-8*).



*Schéma A-2-8 : Synthèse à partir de thiocarbohydrazide.*

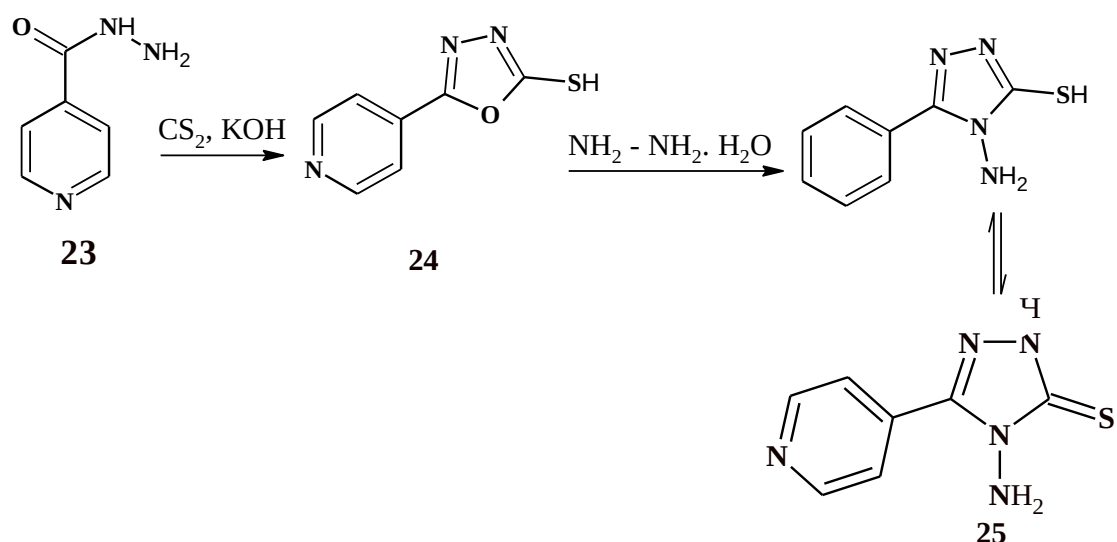
Une autre méthode qu'a été adoptée pour la synthèse du 5-(anilino-méthyl)-4-amino-3-mercapto-4H-1,2,4-triazole (**22**) consiste à chauffer sous reflux pendant 4 h les dérivés de l'acide anilinoacétique (**21**) avec le thiocarbohydrazide [43] (*Schéma A-2-9*).



*Schéma A-2-9 : Synthèse à partir de thiocarbohydrazide.*

#### A-2-4-5- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la transformation des 1,3,4-oxadiazoles

Parmi les divers méthodes de synthèse permettant l'obtention des 4-amino-1,2,4- triazole-3-thiolune méthode peu commode a été élaborer à partir des 1,3,4-oxadiazoles. Ainsi, le traitement de 5-pyridin-4-yl-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (**24**) avec l'hydrate d'hydrazine a permis de convertir ce composé en 4-amino-5-pyridin-4-yl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**25**) (*Schéma A-2-10*) [44].



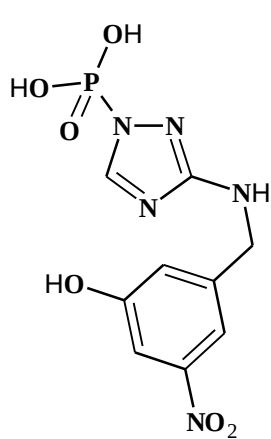
*Schéma A-2-10 : Synthèse à partir des 1.3.4-oxadiazoles.*

#### A-2-5- Applications des 1,2,4-triazoles

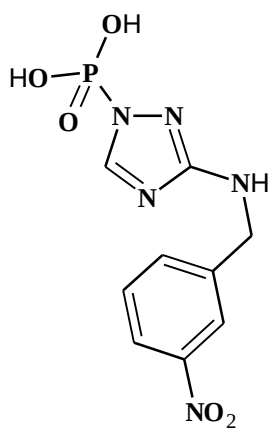
Depuis leur lancement en 1973, les triazoles ont fourni une plateforme pour l'échange rapide de la recherche des composés hétérocycliques, dans les secteurs de la chimie organique, pharmaceutique, analytique, et médicinale [45].

Plusieurs dérivés du 1,2,4-triazole ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux [46]. Tous les produits condensés ont montré une bonne efficacité d'inhibition. L'effet de changer les groupements fonctionnels de quelques dérivés de triazole sur leur efficacité d'inhibition a été également rapporté en utilisant la perte de masse et la technique potentiodynamique [47].

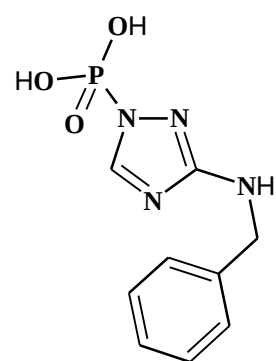
Le phosphonate de 3-salicylalidèneamino-1,2,4-triazole (**26**) est avéré le meilleur inhibiteur de corrosion par rapport aux autres composés: le 3-paranitrobenzylidèneamino-1,2,4-triazolephosphonate (**27**) et le 3-benzylidèneamino-1,2,4- triazolephosphonate(**28**) [48].



26

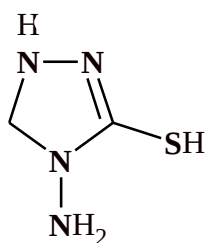


27

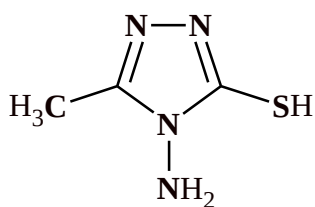


28

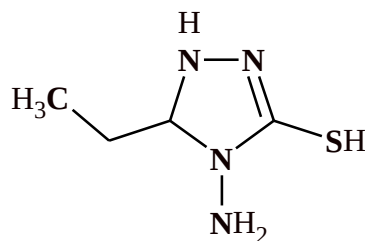
Les triazoles (**29-31**) ont été testés comme inhibiteur de l'acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[49].



29



30



31

## Références bibliographiques

- [01] E. Garcia-Ochoa, S.J. Guzmán-Jiménez et al. **Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe<sub>30</sub> surface.** J. Mol. Str., 1119, pp. 314-324, (2016).
- [02] M. Messali, H. Lgaz, R. et al. **Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: Electrochemical, Surface, DFT and MD simulations studies.** J. Mol. Str, [10.1016/j.molstruc.2017.05.081](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.081), (2017).
- [03] M.A. Migahed, M.M. EL-Rabieet al. **Corrosion inhibition behavior of synthesized imidazolium ionic liquids for carbon steel in deep oil wells formation water.** J. Biol. TriboCorros., 3, 22, (2017).
- [04] T. Sasikala, K. Parameswari, S. Chitra, A. Kiruthika. **Synthesis and corrosion inhibition study of benzodiazepines on mild steel in sulphuric acid medium.** Measurement, 101, pp. 175-182, (2017).
- [05] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée. **The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media.** Corros. Sci., 42, 127-146, (2000).
- [06] H.L.Y. Sin, M. Umeda et al. **Adenosine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution.** Res. Chem. Intermed., 43, 1919-1934, (2017).
- [07] I. Ichchou. **Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38.** MAGISTER EN CHIMIE, 16, (2011).
- [08] F. Smith, M. Traisnel et M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem., 31, 41, (2001).
- [09] M. Amir and K. Shikha, Eur. J. Med. Chem., 39, 535, (2004).
- [10] J. A. Bladin, Ber., 18, 1544, (1885).
- [11] F. Bentiss, HDR, Université de Lille 1, 47, (2006).
- [12] H. Hamani, **Synthèse et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules base de Schiff,** Thèse de Doctorat, Université de Farhat Abass 1 Sétif, 46, (2015).
- [13] Fakiha-Taib Heikal, Ayman E. Elkholy. **Gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel.** J. Mol. Liq., 230, pp. 395-407, (2017).
- [14] M. Amir and K. Shikha, Eur. J. Med. Chem., 39, 535, (2004).
- [15] K.T. Potts, Chemical Reviews., 61, (1961).
- [16] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616687, (1987).

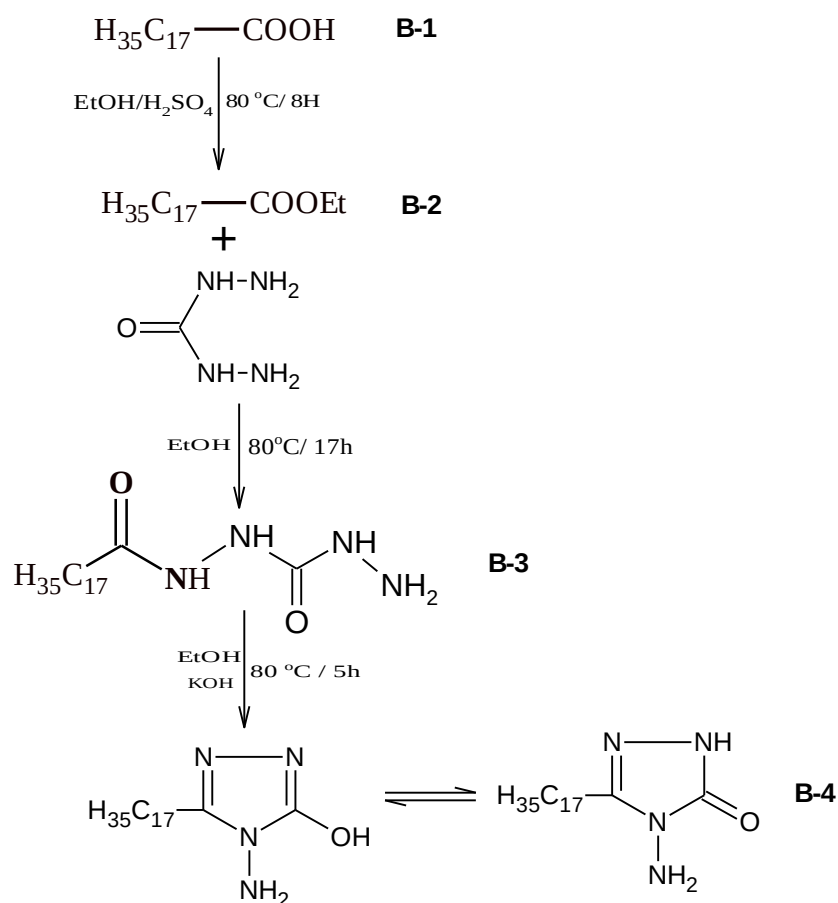
- [17] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, Eur. J. Med. Chem., 37,511, **(2002)**.
- [18] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent N° 7430363, **(1974)**.
- [19] Y. Lin, J.J. Hlavka, P. Bitha, S.A. Lang, J. Heterocyclic Chem., 20,1693, **(1983)**.
- [20] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 **(1976)**.
- [21] R.A. Bowie, M.D. Gardner, D.G. Neilson, K.M. Watson, S. Mahmood, V. Ridd, J. Chem. Soc., 1, 2395, **(1972)**.
- [22] F. El-Taibheakal, A.S. Fouda, M.S. Radwan. **Inhibitive effect of some thiadiazole derivatives C-steel corrosion in neutral sodium chloride solution.** Mater. Chem. Phys., 125, 26-36, **(2011)**.
- [23] S. Baluja, S. Chanda, R. Chabhadiya, N. Kachhadia, R. Nair, A. Solanki, J. Serb. Chem. Soc., 72, 539, **(2007)**.
- [24] K. Zamani, K. Faghihi, T. Tofighi, M. R. Shariatzadeh, Turk. J. Chem., 28, 95, **(2004)**.
- [25] A. Almasirad, S. A. Tabatabai, M. Faizi, A. Kebriaeezadeh, N. Mehrabi, A. Dalvandi , A. Shafiee, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.,14, 6057–6059, **(2004)**.
- [26] M. Amir et K. Shikha, Eur. J. Med. Chem., 39, 535, **(2004)**.
- [27] A. Foroumadi, M. Mirzai , A. Shafiee Il Farmaco 56, 621 **(2001)**.
- [28] H. Koshima, M. Hamada, M. Tani, S. Iwasaki, F. Sato, Heterocycles, 57, 2145, **(2002)**.
- [29] T. B. Johanson, and L. H. Chernoff, J. Am. Chem. Soc., 6, 1156, **(1912)**.
- [30] R. Agrawal, S. S. Pancholi, Der Pharma Chemica., 3, 32-40, **(2011)**.
- [31] M. Pitucha, M. Wujec, M. Dobosz, Journal of the Chinese Chemical Society., 54 **(2007)**.
- [32] N. Demirbas, S. A. Karaoglu, A. Demirbas, K. Sancak, Eur. J. Med. Chem., 39, 793, **(2004)**.
- [33] E. Theoclitou, N. G. J. Delaet, L. A. Robinson, J. Comb. Chem., 4, 314, **(2002)**.
- [34] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, Corros. Sci., 41, 789, **(1999)**.
- [35] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, Corros. Sci., 32, 743, **(1991)**.
- [36] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci., 42, 703, **(2000)**.
- [37] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, J. Jap. Soc. Corros. Engng., 27, 573, **(1978)**.

- [38] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, AldenPress, Oxford, 495 (1993).
- [39] F. Mansfeld, M.W. Kending, W.J. Lorenz, Electrochem. Soc., 132, 290, (1985).
- [40] G. C. Finger, D. R. Dickerson, L. D. Starr and D. E. Orlopp, J. Med. Chem., 8, 405, (1965).
- [41] H. Bayrak , A. Demirbas , N. Demirbas , S. A. Karaoglu, European Journal of Medicinal Chemistry., 44, 4362–4366, (2009).
- [42] S. Ramesh et S. Rajeswari, ElectrochimicaActa., 49, 811, (2004).
- [43] A. Kumar, S. P. Borthakur, H. C. Dhawan, Bulletin d'Électrochimie., 15, 63, (1999).
- [44] M. W. Beyerinck, Z. Phys. Chem. 3, 110, (1889).
- [45] Dünnschicht Chromatographie, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, (1967).
- [46] H. Jork, Laborpraxis 2, 110, (1992).
- [47] R. Francis, R. Annick, Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6<sup>e</sup> Ed. DUNOD, Paris, 277, (2004).
- [48] M. Hanif, M. Saleem, M. T. Hussain, N. H. Rama, , P. G. Jones and J. Iqbal, J. Braz. Chem. Soc., 1-7, (2012).
- [49] S. Rostamizadch, H. Tajik et S. Yazdanfarahi, Synth. Commun., 33, 113, (2003).

## Généralités

**Le 1,2,4 triazole est un hétérocycle polyvalent**, sa structure a eu un grand intérêt dans le développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion. De nombreux dérivés ont été préparé et procèdent diverses activités inhibitrices. **Dans la conception de nouveaux composés qui inhibent la corrosion de l'acier et la combinaison de différents groupement peut conduire à des composés avec des intérêts inhibiteurs très intéressent.**

Compte tenu de ce qui précédé, l'objectif de notre travail consiste sur la synthétise d'un hétérocycle de type 1,2,4-triazole à partir d'un acide gras et le carbonohydrazide, selon le schéma suivant :



**Schéma B-1 : Route de synthèse de l'inhibiteur.**

## Chapitre B-1 Techniques Et Appareillages Utilisés

### B-1-1- Généralités

B-1-1-1- Techniques et appareillages utilisés :

*b-i- La pesée :*

La pesée des réactifs a été effectuée par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de type SCALTEC. Sa précision est de  $10^{-4}$ g.

***b-ii- Chauffage :***

Le mélange réactionnel est porté au reflux sur bain d'huile, sur un appareil de type HEIDOLPH muni d'un régularisateur de température.

***b-iii- Température de fusion :***

Tous les points de fusion des produits synthétisés ont été déterminés sur un appareil Electrothermique de type Wagner & Muntz ( $T_{\max} = 260^{\circ}\text{C}$ ).

***b-iv- Titrage ph-métrique :***

Les pH sont mesurés avec du papier pH.

***b-v- Mesure de température (lors de la synthèse de l'inhibiteur) :***

Les températures sont mesurées avec du thermomètre de type HEIDOLPH.

***b-vi- Mesure de température (lors de l'étude de l'inhibition) :***

Les températures sont mesurées avec un bain thermostaté de type EIDOLPH.

***b-vii- Chromatographie sur couche mince CCM :***

L'avancement des réactions et la pureté des composés ont été systématiquement évalués par chromatographie sur couche mince (CCM), selon le rapport frontal du produit qui diffère de celui du réactif, en utilisant du gel de silice (60A° TLC) sur des plaques en verre de diamètre de (0.3 X 4 X 10) cm, ces dernières sont préparées au niveau de notre laboratoire que l'on active, après séchage, à  $100^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures à l'étuve; après élution dans le solvant approprié les plaques sont révélées par l'iode.

CCM (éluant : v/v), ( $R_f$ )

*b-viii- Spectroscopie infra rouge :*

Les spectres IR en été enregistrés sous forme de pastille de KBr dans un spectromètre de type Bucker 8300 (université MOULAY Tahar Saida).

***b-ix- RMN  $H^1$ ,  $^{13}C$  :***

Les mesures de RMN  $H^1$ ,  $^{13}C$  ont été effectuées au laboratoire de chimie des polymères et le laboratoire de synthèse organique appliquée de l'université d'Oran es-senia, les spectres RMN des produits, ont été enregistrés sur un appareil de type BRUCKER AM (300MHz) dans le  $D_2O$ ,  $CDCl_3$  et  $CD_3OD$  comme solvant.

Le standard interne pour le spectre est le TMS ( $\delta=0.00\text{ppm}$ ), les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

**B-1-1-2- La liste des produits chimiques utilisés :**

Tous les solvants et les réactifs chimique utilisés durant cette étude sont obtenue de sigma Aldrich et Biochem.

***Tableau B-1-1- : Liste des produits chimiques utilisés.***

| Produits (pureté%)            | Formule brute                                                | g/mol  | T <sub>f</sub> °C | T <sub>eb</sub> °C | dg/cm <sup>3</sup> |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------|-------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Les solvants</b>           |                                                              |        |                   |                    |                    |
| Ether diéthylique             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 74.12  | -116              | 35                 | 0.715              |
| Chloroforme (99.6)            | CHCl <sub>3</sub>                                            | 119.38 | -63.5             | 61.2               | 1.48               |
| Méthanol (99%)                | CH <sub>3</sub> OH                                           | 32.04  | -98               | 64.5               | 0.79               |
| Ethanol                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                             | 46.07  | -117              | 79                 | 0.78               |
| Hexane                        | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                               | 86.17  | -95.3             | 68.73              | 0.65               |
| Acétone                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O                              | 58.07  | -94.6             | 56.05              | 0.78               |
| Eau distillée                 | H <sub>2</sub> O                                             | 18.01  | 00                | 100                | 01                 |
| <b>Réactifs et catalyseur</b> |                                                              |        |                   |                    |                    |
| Acide Stéarique               | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>               | 284.47 | 68.8              | 383                | 0.94               |
| Carbonohydrasid               | CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O                             | 90.09  | 153               | -                  | 1.34               |
| Hydroxyde de potassium        | KOH                                                          | 56.10  | 380               | 1 324              | 2,04               |
| Bicarbonate de sodium         | NaHCO <sub>3</sub>                                           | 84,00  | 50 °C             | -                  | 2,22               |
| Acide chlorhydrique (37%)     | HCl                                                          | 36,461 | -30               | 48                 | 1,19               |
| Acide sulfurique              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                               | 98.07  | -15               | 310                | 1.84               |
| Gel de silice                 | SiO <sub>2</sub>                                             | -      | -                 | -                  | -                  |
| Iode                          | I <sub>2</sub>                                               | 126.9  | 113.7             | 184.3              | -                  |

## Chapitre B-2 Synthèse de l'inhibiteur 1.2.4

### Triazole dérivés de l'acide stéarique.

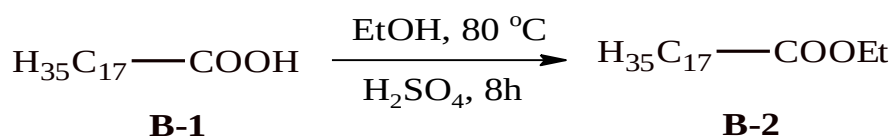
#### B-2-1 Synthèse de l'inhibiteur l'ester Stéarate d'éthyle (B-2)

Dans un ballon bicolle, on a introduit (5g, 0.018 moles) de l'acide stéarique dissous dans 50 ml d'éthanol en présence de 5 ml d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme catalyseur selon la réaction dans le schéma **B-2-1**.

Le mélange est porté à reflux à une température de 80 °C dans un bain d'huile pendant 8 h, à la fin de la réaction. Le produit est extrait par le chloroforme, l'eau salée et un excès de bicarbonate de sodium. Le produit est obtenu après évaporation du solvant.

L'analyse par CCM révèle l'apparition d'une nouvelle tâche du produit, R<sub>f</sub>= 0.77 dans l'éluent (Chloroforme/Hexane) (3/1) ; R<sub>d</sub> (%) = 94,89 %.

Aspect du produit est l'huile de couleur jaune claire.



***Schéma B-2-1 : Synthèse de l'ester Stéarate d'éthyle.***

Formule brute : **C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>**

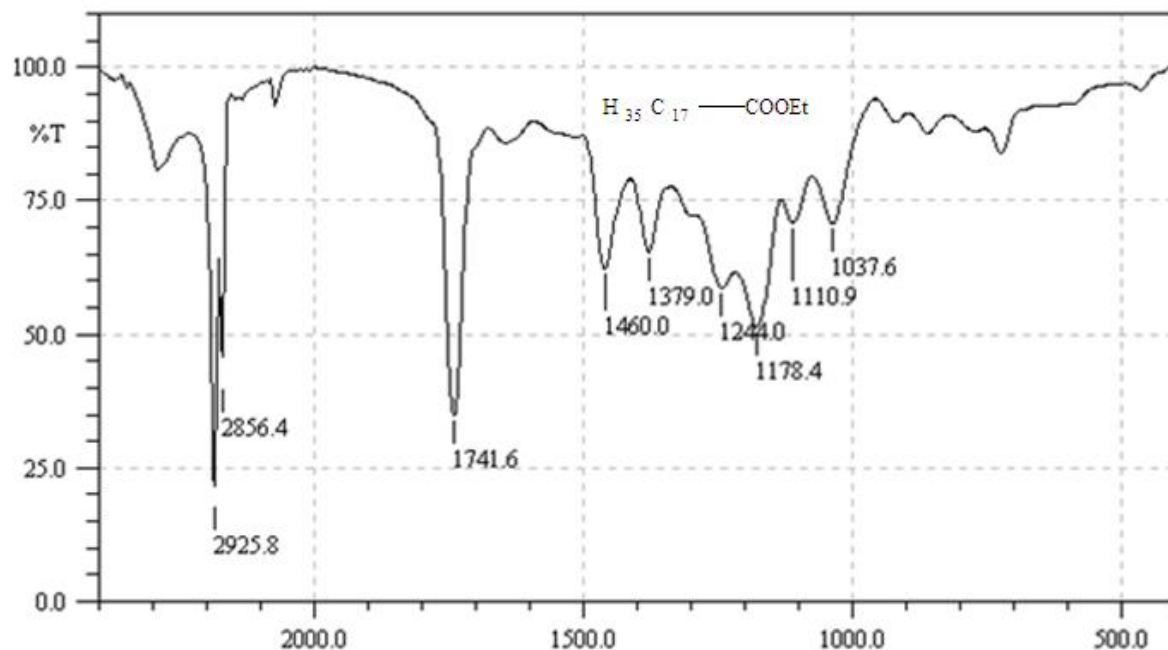
Masse molaire : **312.53g/moles**

Aspect du produit : **Huile d'une couleur jaune claire**

Rendement : **94,89 %**

### B-2-1-1- Caractérisation spectroscopique

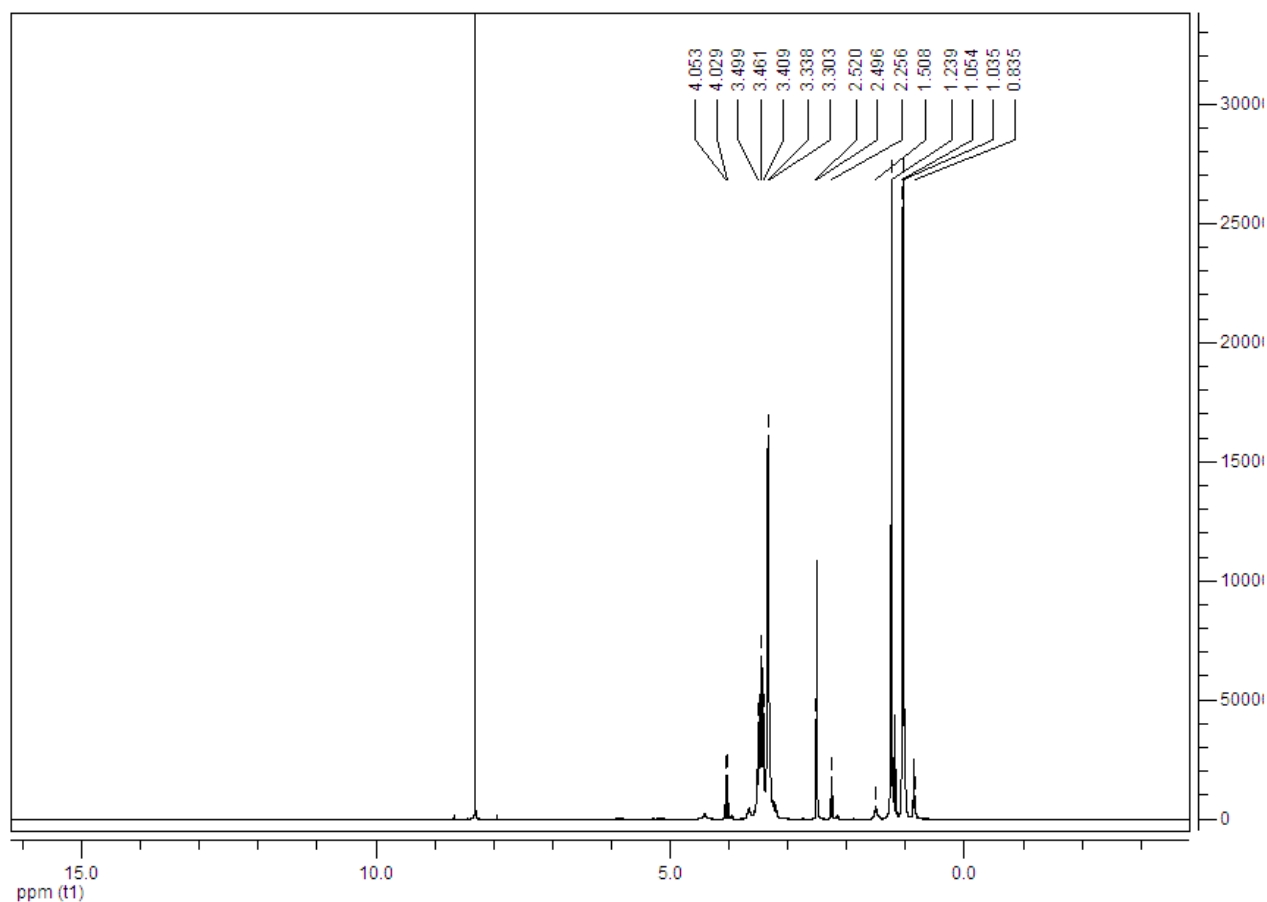
➤ Caractérisation par IR



**FigureB-2-1** : Spectre infrarouge du l'ester stéarate d'éthyle dans le KBr.

Le spectre IR du l'ester révèle clairement la disparition du groupement OH de la fonction acide et l'apparition de la fonction C-O-C de l'ester située à 1037.6 cm<sup>-1</sup>, comme nous remarquons la présence du groupement carbonyle à 1741.6 cm<sup>-1</sup>.

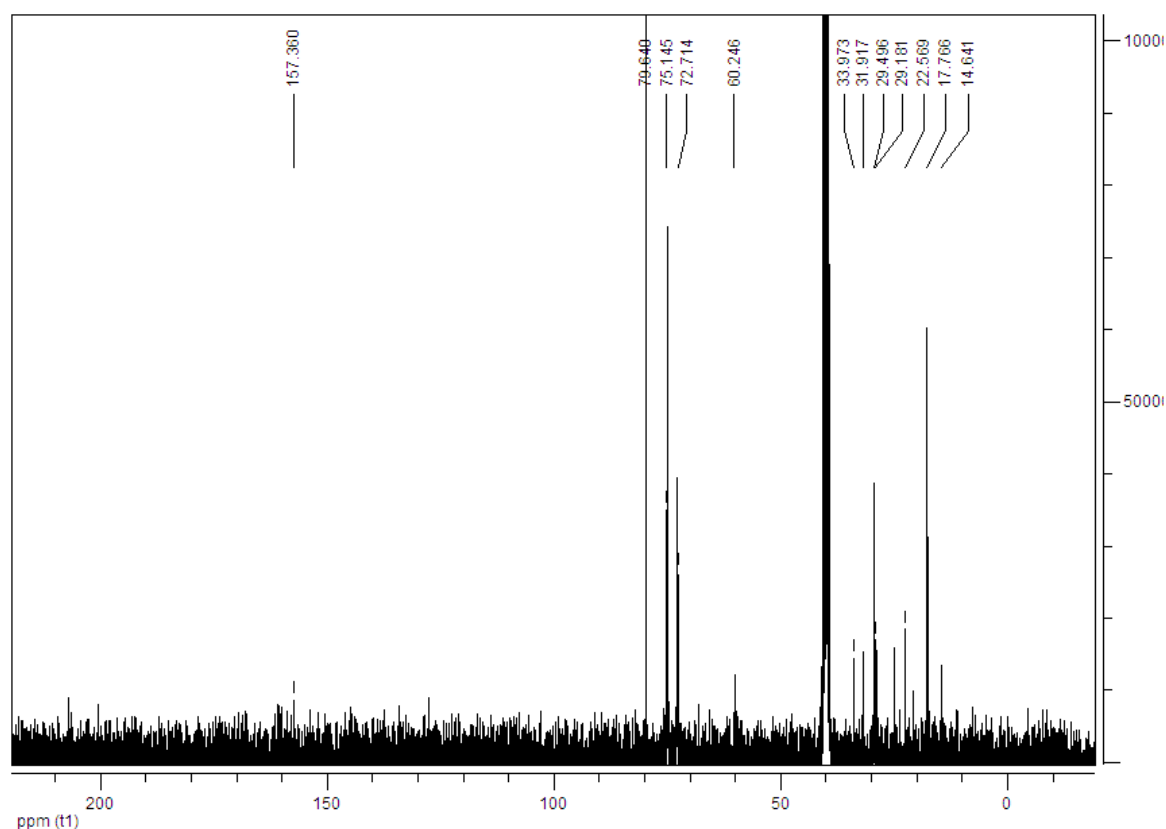
➤ Caractérisation par RMN  $^1\text{H}$



**Figure B-2-2 :** Spectroscopie  $^1\text{H}$ RMN de l'ester stéarate d'éthyle.

Les données de RMN  $^1\text{H}$  du composé **(B-2)** affirment que les deux protons du groupement ester  $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_3$  et ceux du méthyle  $\text{O}-\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$  apparaissent vers 4.043 et 1.239 ppm respectivement, le signal présent à 2.520 ppm correspond aux protons -  $\underline{\text{CH}_2}-\text{C}=\text{O}$ . Un signal à 0.835 ppm est attribué aux protons du carbone  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-$ .

➤ Caractérisation par RMN  $^{13}\text{C}$



**Figure B-2-3:** Spectroscopie  $^{13}\text{C}$  RMN de l'ester stéarate d'éthyle.

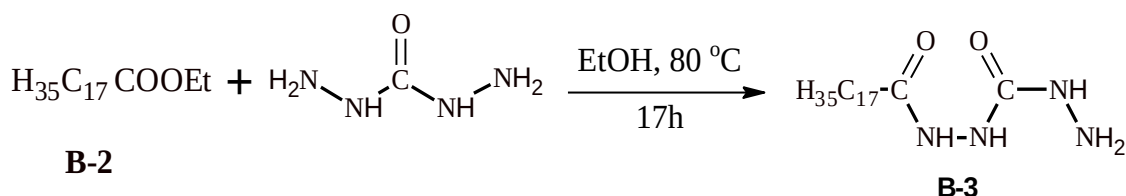
L'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  confirme la présence du signal correspondant au carbone  $\text{sp}^2$  de la fonction carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  à 157.360 et à 60.246 ppm correspond le carbone  $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Le carbone de la fonction ester  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  résonne à 14.641 ppm, le pic à 33.973 ppm caractérise le carbone  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ . Le carbone de méthyle de l'acide stéarique  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$  résonne à 17.766 ppm.

## B-2-2 Synthèse de N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide (B-3)

Dans un ballon bicolle, on a introduit (4.8g, 0.015 moles) de l'ester stéarique et (1.4g, 0.015 moles) de carbonohydrazide dessous dans 50 ml d'éthanol selon la réaction dans le schéma **B-2-2**.

Le mélange est porté à reflux à une température de 80 °C dans un bain d'huile pendant 17 h à la fin de la réaction.

L'analyse par CCM dévoile l'achèvement de la réaction par l'apparition d'une nouvelle tâche du produit,  $R_f = 0.5$  dans l'éluent (Chloroforme/ Méthanol) (3/1) ;  $R_d(\%) = 90 \%$ . En suite, le produit est extrait dans le chloroforme après l'élimination du solvant à pression réduite, est obtenu sous forme de gel de couleur jaune claire.



**Schéma B-2-2:** Synthèse de N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide.

Formule brute : **C<sub>40</sub>H<sub>86</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>**

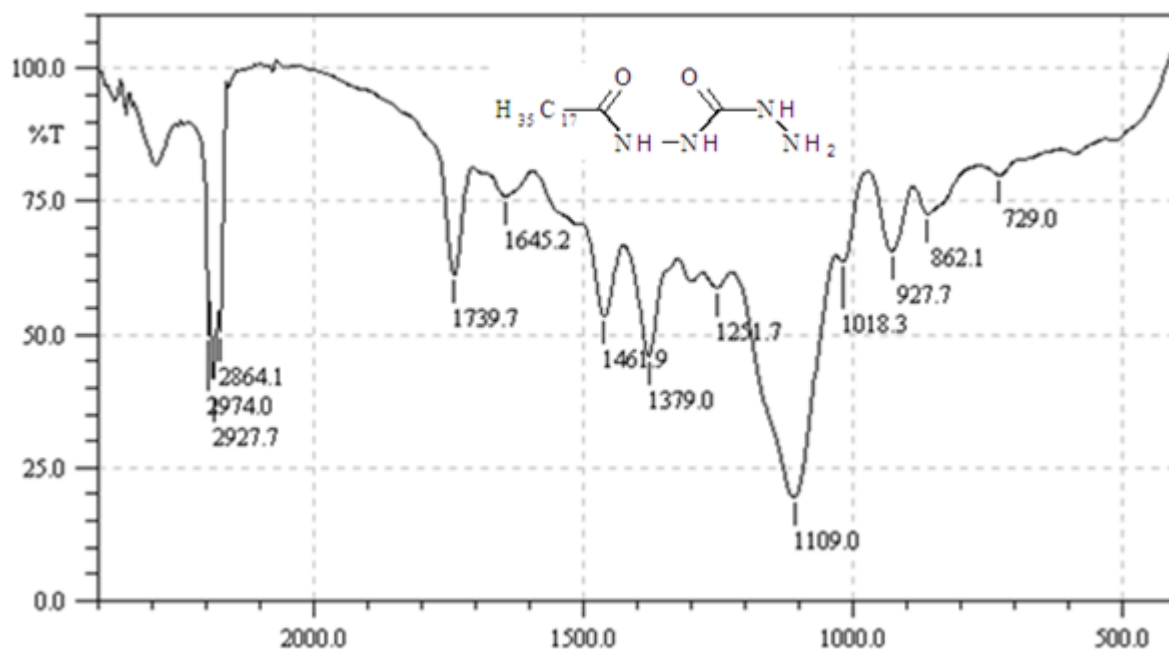
Masse molaire : **759.16 g/moles**

Aspect du produit : **gel d'une couleur jaune claire**

Rendement : **90 %**

### B-2-2-1 Caractérisation spectroscopique

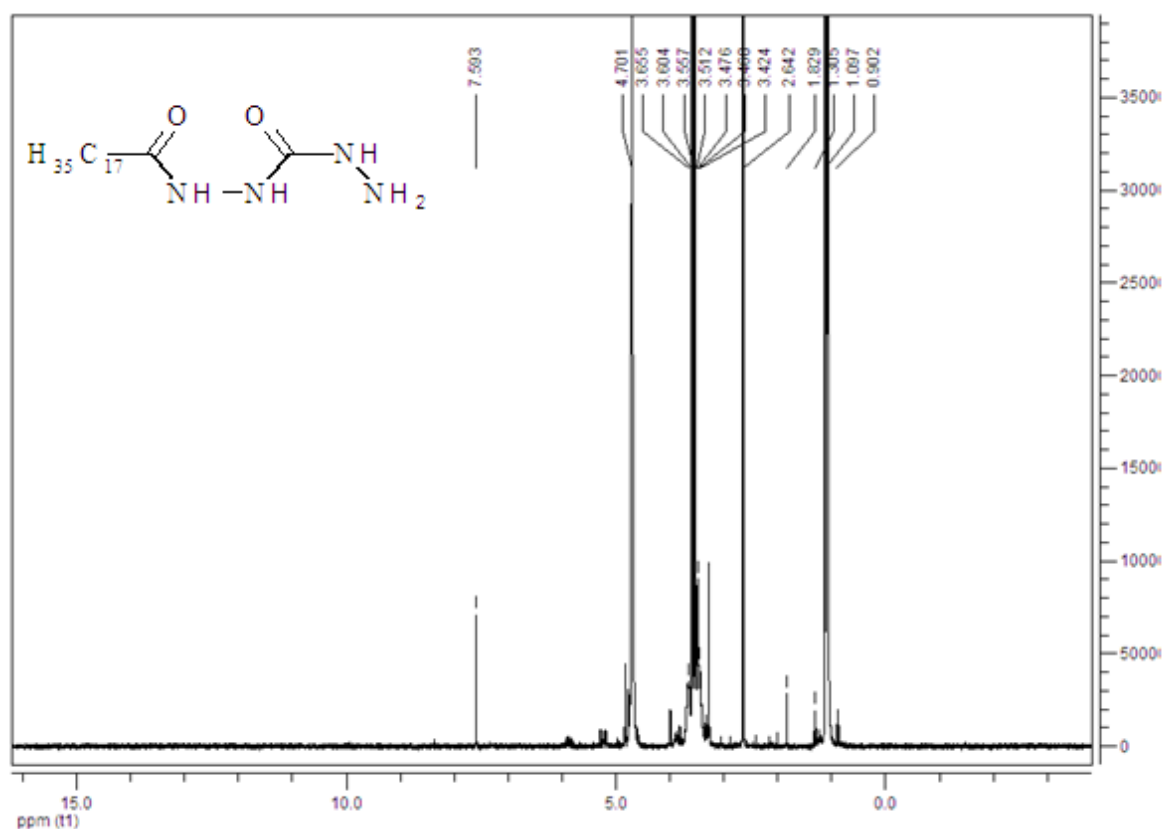
#### ➤ Caractérisation par IR



**Figure B-2-4:** Spectre infrarouge du composé N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide dans le KBr.

Le spectre IR révèle des importantes bandes, nous remarquons la présence de la bande carbonyle de type amide à  $1645.2\text{ cm}^{-1}$ , et celle de la liaison C-N à  $1109\text{ cm}^{-1}$ .

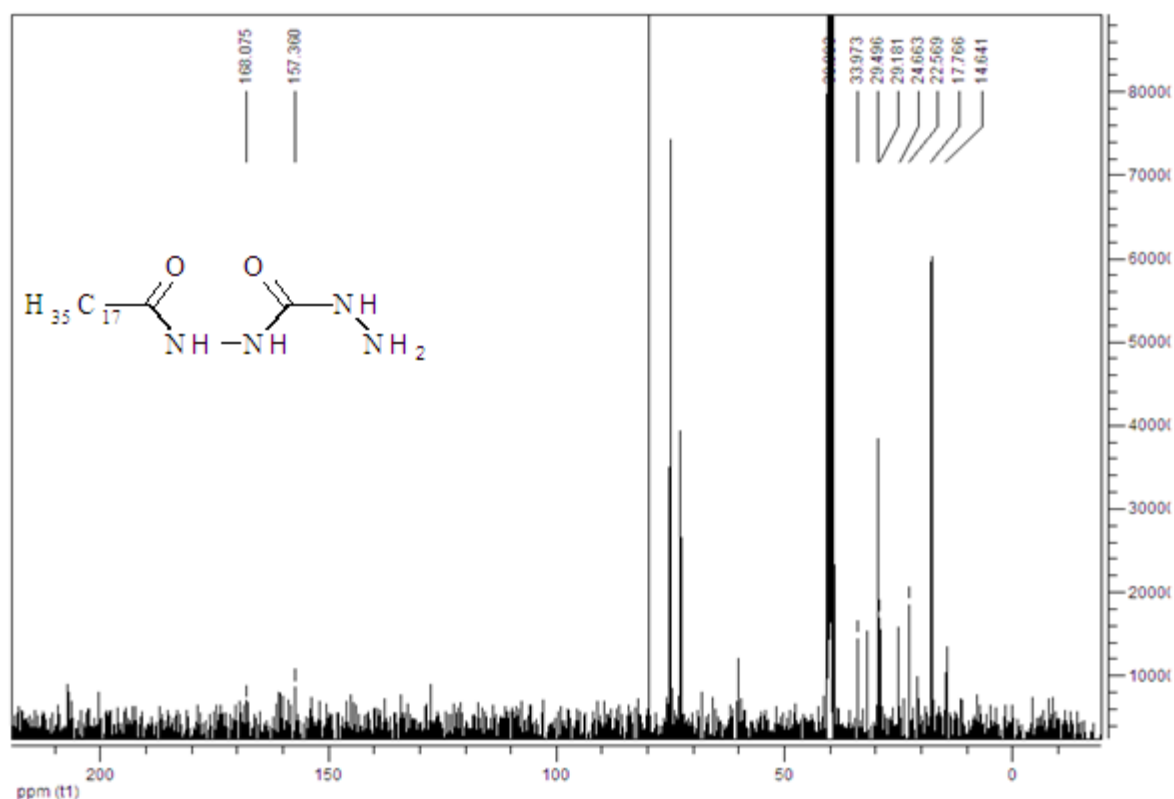
➤ Caractérisation par RMN  $^1\text{H}$



**Figure B-2-5:** Spectroscopie  $^1\text{H}$ RMN de  $N'-(\text{hydrazinocarbonyl})\text{octadecanohydrazide}$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de composé **(B-3)** est caractérisé par un pic à 7.593 ppm attribué aux protons du groupement amine  $\text{NH}-\text{NH}-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-\text{NH}_2$ , le signal présent à 2.642 ppm correspond au proton  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ . Le signal apparaissant aux environs de 1.097 ppm correspond au proton du carbone méthyle  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ .

➤ Caractérisation par RMN  $^{13}\text{C}$



**Figure B-2-6:** Spectroscopie  $^{13}\text{C}$ RMN de N'-(hydrazinocarbonyl)octadecanohydrazide.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  montre la présence du signal correspondant à la fonction carbonyle  $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$  à 168.075 ppm et celle du  $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$  à 157.360 ppm, le carbone  $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$  est observé à 33.973 ppm, le signal à 14.641 ppm caractérise le carbone  $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ .

### B-2-3 Synthèse de 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (B-4)

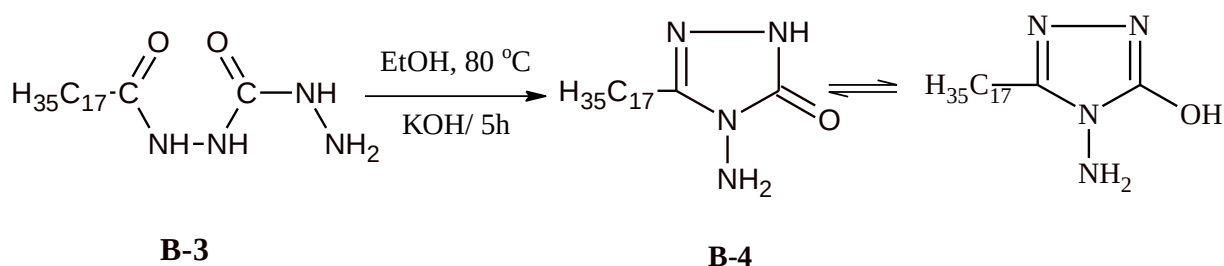
Afin de formé le cycle 1.2.4 triazole, nous avons ajouté aux mélange réactionnel précédent (0.5 g, 0.0089 moles) de KOH dissous dans 50 ml d'éthanol selon la réaction dans le SchémaB-2-3.

Le mélange est porté à reflux à une température de 80 °C dans un bain d'huile pendant 5 h à la fin de la réaction.

En suite, le produit est obtenu après élimination du solvant et laver plusieurs fois par lediéthyl de éther

L'analyse par CCM révèle l'achèvement de la réaction par l'apparition d'une nouvelle tâche du produit,  $R_f = 0,61$  dans l'éluent (Chloroforme/ Méthanol) (3/1) ;  $R_d$  (%) = 92 %.

Aspect du produit est gel de couleur blanche.



**Schéma B-2-3:** Synthèse de 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.

Formule brute : **C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O**

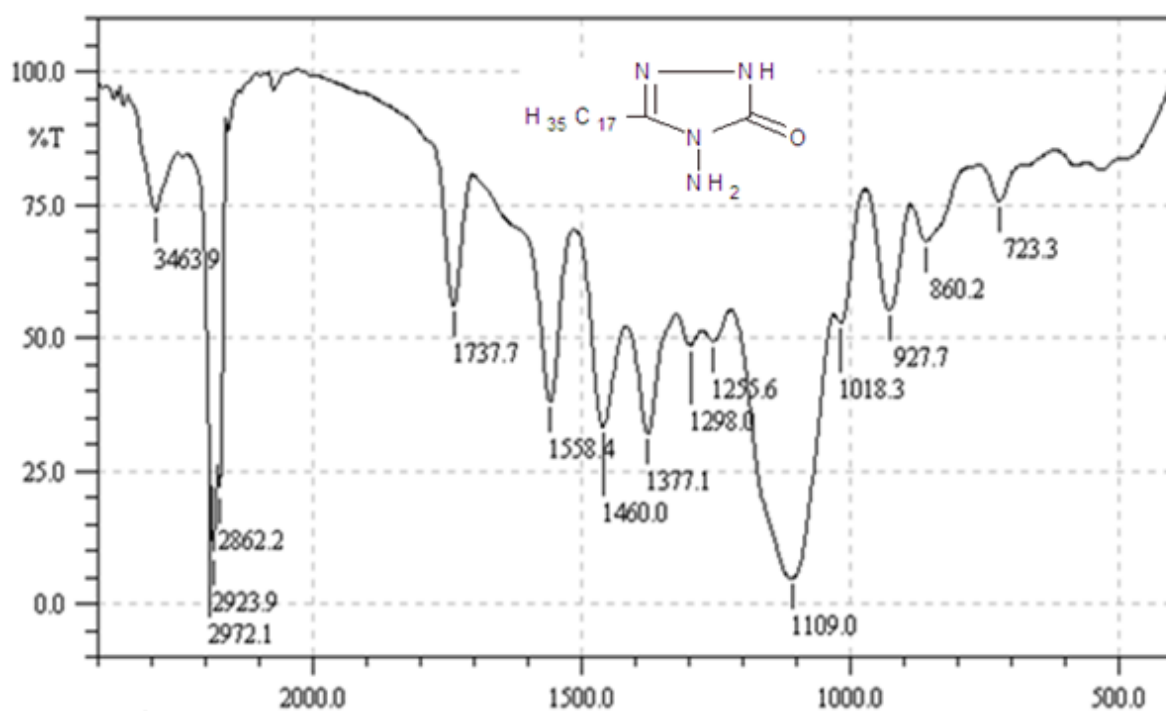
Masse molaire : **338.53 g/moles**

Aspect du produit : **gel d'une couleur blanche**

Rendement : **92 %**

### B-2-3-1 Caractérisation spectroscopique

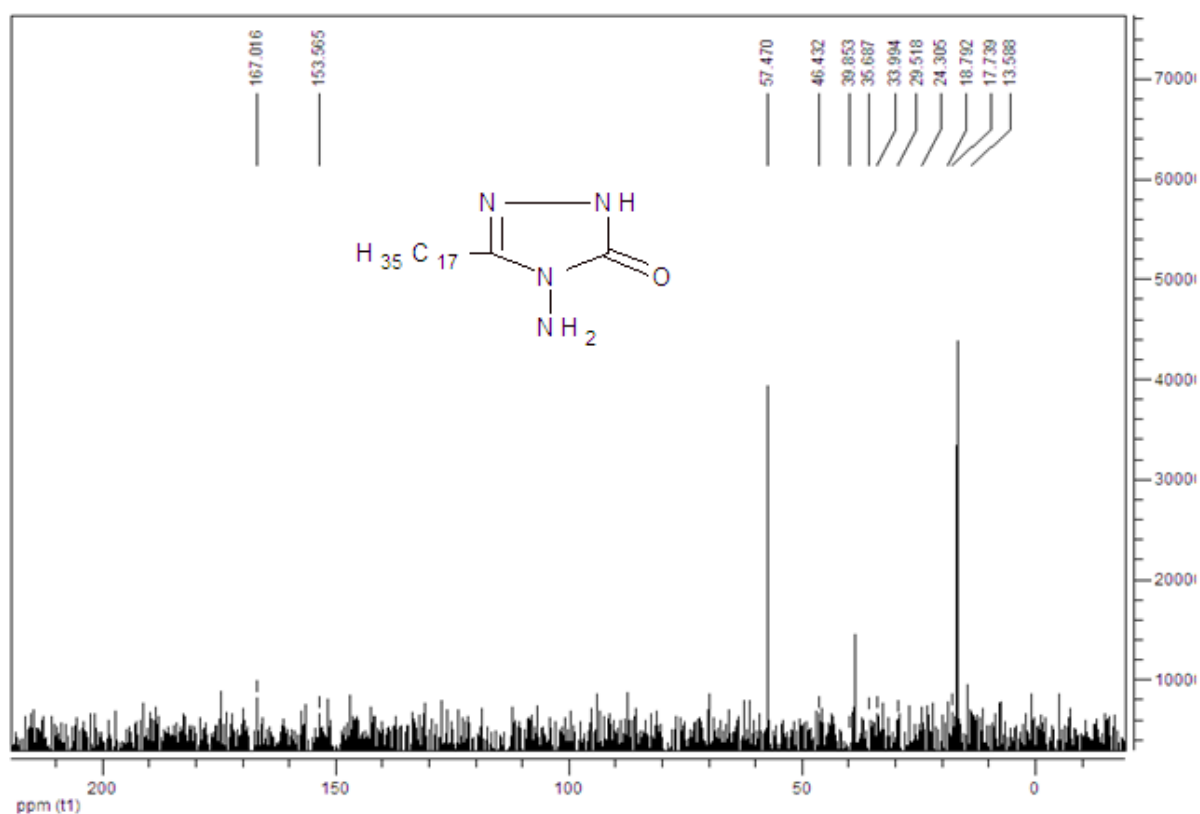
➤ Caractérisation par IR



**Figure B-2-7:** Spectre infrarouge du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one dans le KBr.

Le spectre IR révèle des importantes bandes, nous remarquons clairement la présence de la bande C=N à  $1558.4\text{ cm}^{-1}$ , et celle de la fonction carbonyle C=O à  $1737.7\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, une bande de vibration de la liaison C-N à  $1109.0\text{ cm}^{-1}$ , et celle de  $\text{NH}_2$ -N à  $3463.9\text{ cm}^{-1}$ .

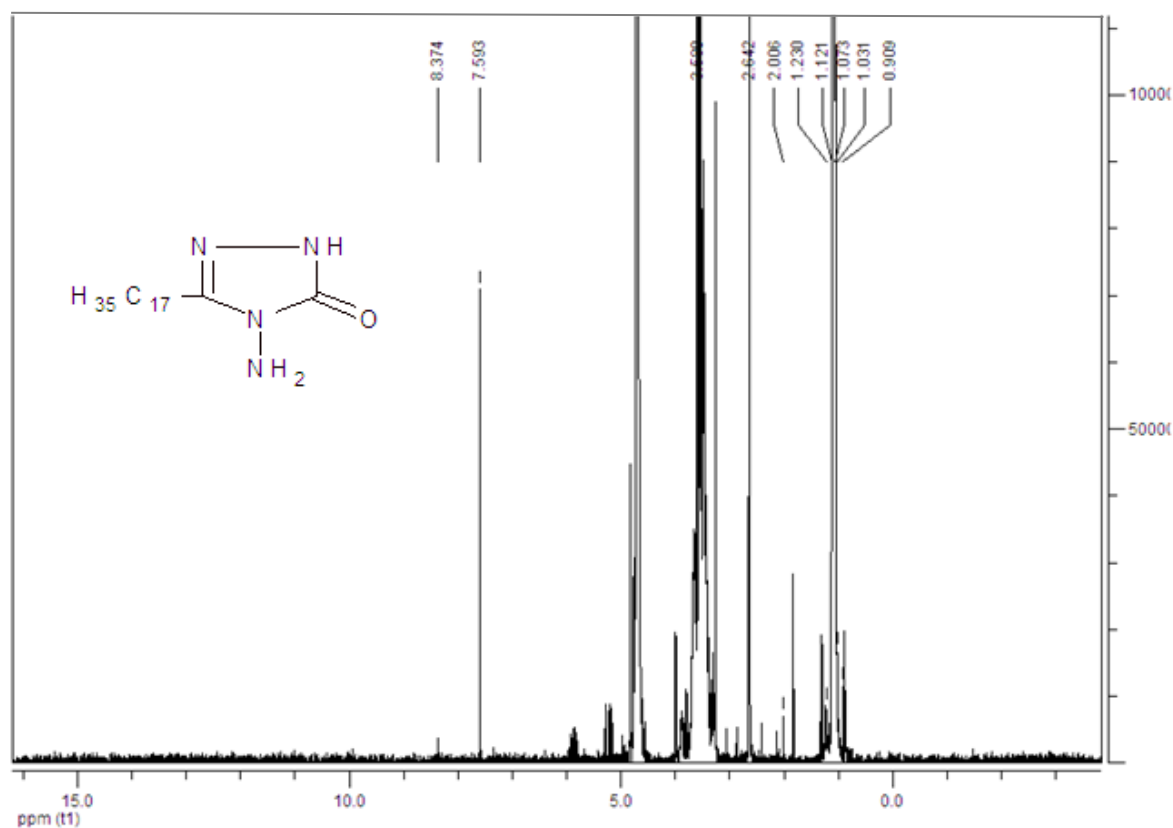
➤ Caractérisation par RMN  $^1\text{H}$



**Figure B-2-8:** Spectroscopie  $^1\text{H}$ RMN du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.

L'analyse spectroscopique par RMN  $^1\text{H}$  du composé **(B-4)** montre que le proton de l'amine  $-\text{N}-\text{NH}_2$  apparaît vers 8.374 ppm, les deux protons de la fonction amine  $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$  sont caractérisés par le pic à 7.593 ppm, les protons de méthyle de la fonction imine  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$  apparaissent à 2.642 ppm. Le signal présent à 0.909 ppm est attribué au proton  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ .

➤ Caractérisation par RMN  $^{13}\text{C}$



**Figure B-2-9:** Spectroscopie  $^{13}\text{C}$ RMN du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.

En spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  du composé (**B-4**) nous remarquons que les imines  $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}=\text{N}$  du noyau triazole apparaissent à 153.687 ppm, ainsi que celle de la fonction carbonyle se résonne à 167.016 ppm, le carbone  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{N}$  est observés à 35.687 ppm, le signal correspondant au carbone du méthyle de la chaîne alkyle  $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}_2-$  est observé sous forme d'un singulet à 13.588 ppm.

## Chapitre B-3 Etude Expérimentale De L'effet De L'inhibiteur Vis-à-vis La Corrosion De L'acier

### B-3-1- Introduction

L'un des objectifs du présent travail est d'examiner le pouvoir inhibiteur d'un composé organique dérivé d'un acide gras saturé contenant une longue chaîne alkyle avec un noyau hétérocyclique de type 1,2,4 triazole vis-à-vis de la corrosion d'un acier en milieu acide.

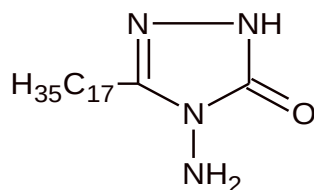
Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, utilisées l'étude de l'effet de l'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier C 38 dans le milieu acide.

### B-3-2- Matériel et méthodes

#### B-3-2-1- Inhibiteur testé

L'inhibiteur au quel nous nous sommes intéressés appartient de 1,2,4 triazoles. Selon la littérature, cette méthode expérimentale nous a permis d'obtenir un triazole avec un rendement élevé.

Le composé utilisé comme inhibiteur est de 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one sous forme de gel blanc de masse molaire  $M = 312.53 \text{ g/mol}$ . Sa structure moléculaire est la suivante :



**Figure B-3-1:** Structure moléculaire de 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one.

#### B-3-2-2- Matériau utilisés

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier carbone C38 dont la composition chimique, en pourcentage massique, est illustrée dans le tableau **B-3-1** :

**Tableau B-3-1: composition chimique de l'acier carbone C38**

| Eléments     | C         | S     | Mn      | P     | Si      | Fe      |
|--------------|-----------|-------|---------|-------|---------|---------|
| (%) Massique | 0.32-0.39 | 0.035 | 0.5-0.8 | 0.035 | 0.4 max | balance |

La solution électrolytique est une solution HCl 1M obtenue par dilution de l'acide chlorhydrique 37% dans l'eau distillée.

### **B-3-2-3- Préparation des Plaques**

L'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode par différents papier abrasifs (400, 600, 800, 1200), suivie d'un rinçage à l'eau distillée, puis dégraissée dans l'acétone, et séché à l'air propulsé chaud.

### **B-3-2-4- Préparation Des Solutions**

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique 1M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré à 37%(marque Biochem). Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

### **B-3-2-5- Mesure de Perte de Masse**

Les échantillons de l'acier au carbone subissent avant chaque essai, un prétraitement de polissage sur leurs surfaces. Les échantillons sont pesés avant et après l'immersion dans la solution de 100 ml de HCl 1 M pendant 1 heure dans un bain thermostaté à température varie de 25° à 50° C.

La gamme de concentrations utilisée pour l'inhibiteur varie de 0,5 mmol/l à 20 mmol/l.

## **B-3-3- Résultats et discussions**

### **B-3-3-1-Etude gravimétrique**

#### **➤ Effet de la concentration**

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs du composé testé est réalisée en utilisant des échantillons d'acier C38 de dimension 11,6 x 10,8 x 2,8 mm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h

d'immersion, à de températures de 25°C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \left( \frac{mg}{cm^2.h} \right) \quad \text{B-1}$$

Où ( $\Delta m = m_0 - m_1$ ) représente la perte de poids de l'acier C38 en absence et en présence d'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad \text{B-2}$$

Où  $V_{corr}$  et  $V_{inh}$  représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier C38 après 1h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteur testé. Le tableau **B-3-2** donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M à T= 25°C.

**Tableau B-3-2:** Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes Concentrations de l'inhibiteur dans HCl 1M à 25°C.

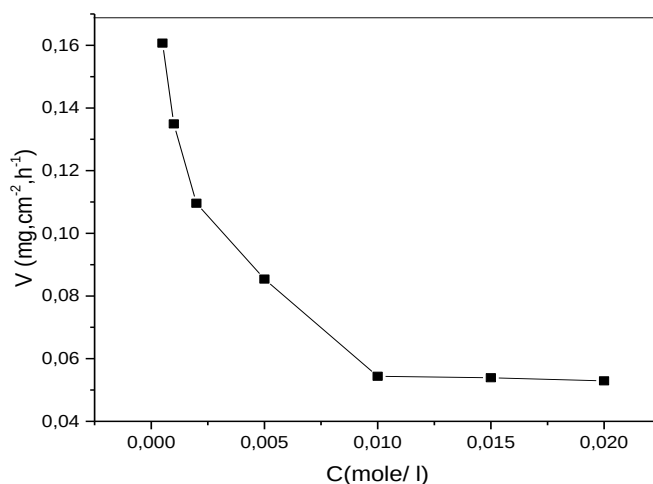
| Paramètres        | Concentration (mM) | Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> .h) | P(%)  |
|-------------------|--------------------|-------------------------------|-------|
| <b>Inhibiteur</b> | blanc              | 0,7700                        | -     |
|                   | 0,5                | 0,1607                        | 79,12 |
|                   | 1                  | 0,1349                        | 82,48 |
|                   | 2                  | 0,1096                        | 85,76 |
|                   | 5                  | 0,0854                        | 88,90 |
|                   | 10                 | 0,0544                        | 92,93 |
|                   | 15                 | 0,0539                        | 93,00 |
|                   | 20                 | 0,0529                        | 93,12 |

Les valeurs de tableau **B-3-2**, montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'inhibiteur ajouté dans HCl1M. On constate aussi

que la vitesse de corrosion se stabilise à partir d'une concentration de 10 mM de l'inhibiteur et prend une

Valeur constante (0,05 mg/cm<sup>2</sup>.h). A cet effet nous pouvons dire que l'inhibiteur possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, expliquant que l'adsorption augmente sur la surface de l'acier et empêchant la dissolution de l'acier.

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'inhibiteur durant 1h d'immersion dans le milieu HCl 1M est illustrée sur la figure **B-3-2**.



**Figure B-3-2:** Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'inhibiteur durant Temps d'immersion : 1h. Solution HCl 1M et T = 25 °C.

La figure **B-3-2** révèle clairement la diminution de la vitesse de corrosion dès qu'on ajoute de l'inhibiteur dans le milieu à des faibles concentrations pour un temps d'immersion de 1 h. On observe aussi que la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

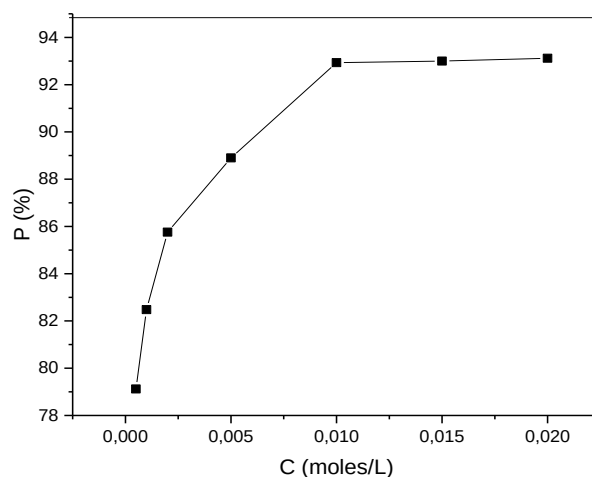
Après l'ajout d'une concentration 10 mM de l'inhibiteur, la vitesse de corrosion diminue légèrement et se stabilise au-delà de 0,0544 mg/cm<sup>2</sup>.h, montrant que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier forme une couche barrière et protectrice.

### ➤ Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice (Pourcentage d'inhibition) de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'inhibiteur durant 1h d'immersion dans HCl 1M ont été regroupées dans le tableau **B-3-3**.

D'après le tableau **B-3-3** nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice se stabilise vers une valeur d'environ 93% après l'ajout de 10 mM de l'inhibiteur, malgré en atteignant une valeur de 20 mM de concentration de l'inhibiteur.

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'inhibiteur pour 1h de temps d'immersion dans HCl 1M est illustrée sur la figure **B-3-3**.



**Figure B-3-3:** Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'inhibiteur durant Temps d'immersion dans HCl 1M: 1 h.  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

D'après cette figure **B-3-3** nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration, et atteint une valeur d'environ 93 % après l'ajout de 10 mM de l'inhibiteur pour  $t_{\text{im}} = 1\text{ h}$ . Au-delà elle se stabilise.

### ➤ Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone a été étudiée d'après l'équation d'isotherme de Langmuir, écrite sous la forme équation:

$$\theta = \frac{m_0 - m_{inh}}{m_0} \quad \text{B-3}$$

Sachant que  $m_0$  et  $m_{inh}$  représente la perte de poids de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

Cette isotherme est basée sur trois hypothèses: la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de plusieurs facteurs citons parmi eux : la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte, etc.

L'adsorption ne peut pas procéder au-delà d'une monocouche, tous les emplacements sont égaux et enfin les capacités d'adsorber une molécule sont indépendantes de l'emplacement voisin occupé. L'équation peut être réécrite sous la forme linéaire :

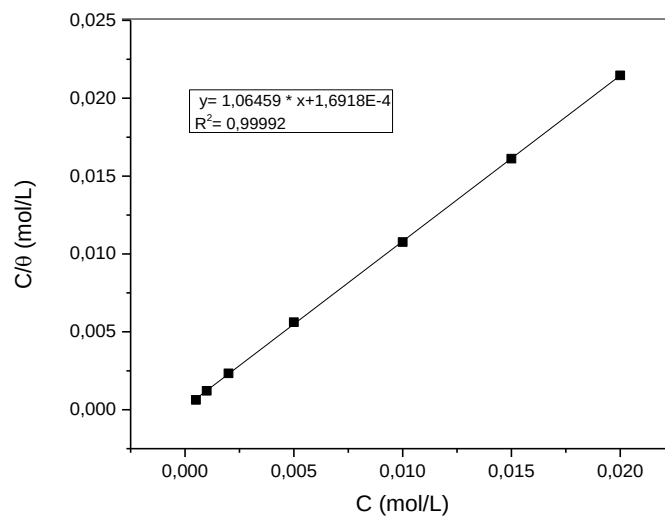
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{B-4}$$

Où  $C_{inh}$  est la concentration d'inhibiteur,  $K$  est une constante d'adsorption et  $\theta$  : taux de couvrement. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergés dans la solution, avec en absence ou en présence de l'inhibiteur.

L'énergie libre d'adsorption,  $\Delta G^\circ_{ads}$  est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre :

$$K = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad \text{B-5}$$

Où 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mole.l<sup>-1</sup>,  $R$  : la constante de gaz universelle dans J/mol K,  $T$  : la température thermodynamique en K.



**Figure B-3-4:** Isotherme d'adsorption de Langmuir ( $C_{inh}/\theta$  en fonction  $C_{inh}$ ) de l'inhibiteur durant Temps d'immersion : 1h et  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Le tracé  $C/\theta$  en fonction de la concentration de l'inhibiteur pour chaque cas donne une droite linéaire (Figure B-3-4), montrant que l'adsorption de l'inhibiteur dans la solution de l'acide chlorhydrique 1M sur les surfaces de l'acier au carbone obéit une isotherme d'adsorption de Langmuir confirmant la validité du modèle choisi. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une monocouche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Ces droites donnent les valeurs  $1/K$  et à partir de ces valeurs, on déduit les valeurs de  $K$ . Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ( $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) à 1h d'immersion dans la solution sans et avec l'inhibiteur sont calculées à partir des valeurs de  $K$  et sont regroupées dans le Tableau B-3-3.

**Tableau B-3-3:** Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier à différentes concentrations. Temps d'immersion dans HCl 1M : 1 h à  $25^{\circ}\text{C}$ .

| Paramètres | $t_{im}$ (h) | K (l/mole)    | $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |
|------------|--------------|---------------|--------------------------------------------------------------------|
| Inhibiteur | 1            | $5,9108.10^3$ | 31,467                                                             |

A partir de la relation précédente, la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  trouvée est de l'ordre de -31,467 KJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. La valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , voisines de 20 KJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ou inférieur, sont liées à des

interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de  $40 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organique et la surface métalliques (chimisorption) [1].

La valeur de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  calculée est entre 20 et  $40 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (égale à  $31,467 \text{ mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), cette valeur montre que les deux types d'absorption contribués à la fixation de l'inhibiteur sur la surface de l'acier avec la physisorption est plus dominante que la chimisorption de l'inhibiteur.

## ➤ Effet de la température du milieu

### la vitesse de corrosion

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [2].

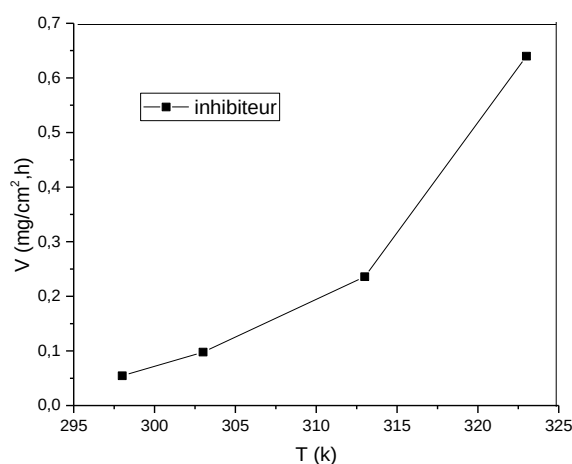
Cette partie du travail consiste à étudier l'effet de l'augmentation de la température du milieu HCl 1M sur les propriétés anticorrosion de l'acier pour une concentration bien définie de l'inhibiteur (10 mM) avec le temps d'immersion est maintenu constant ( $t_{\text{im}} = 1\text{h}$ ).

**TableauB-3-4 :** Valeurs des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.

| T(K) | Vitesse de corrosion ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) |            | P(%) |
|------|------------------------------------------------------------|------------|------|
|      | HCl 1M                                                     | Inhibiteur |      |
|      |                                                            | 10 mM      |      |

|     |        |        |       |
|-----|--------|--------|-------|
| 298 | 0,7700 | 0,0544 | 92,98 |
| 303 | 0,9800 | 0,0978 | 90,10 |
| 313 | 1,7971 | 0,2360 | 86,86 |
| 323 | 2,7963 | 0,6398 | 77,11 |

La Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M à une concentration de l'inhibiteur de 10 mM pour un temps d'immersion d'une heure est illustrée sur la figure **B-3-5**.

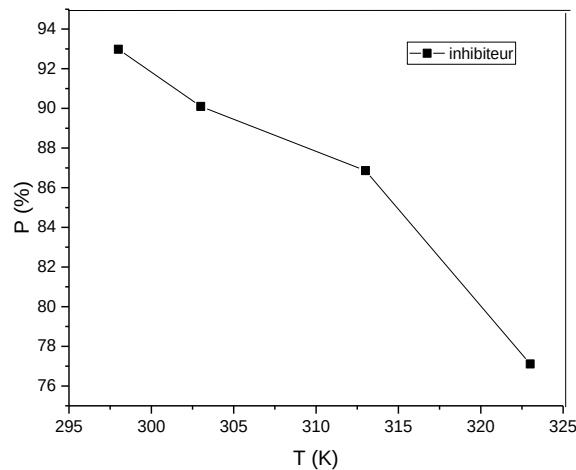


**Figure B-3-5:** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M.  $C_{inh} = 10 \text{ mM}$  pour  $t_{im} = 1 \text{ h}$ .

La figure **B-3-5** montre que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec la température du milieu (HCl 1M), Malgré nous avons ajouté une quantité importante de l'inhibiteur dans le milieu (10 mM ), ce qui confirme que la couche formée sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'inhibiteur est détruit de plus en plus avec l'augmentation de la température permettant de la disparition de la couche formée et permettant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui conduit à la dissolution de l'acier. Donc la température affecte les réactions électrochimiques misent en jeu [3-4].

#### Efficacité inhibitrice (P %)

La Variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M à une concentration de l'inhibiteur de 10 mM pour un temps d'immersion d'une heure est illustrée sur la figure **B-3-6**.



**Figure B-3-6:** Variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M. Concentration de l'inhibiteur = 10 mM pour  $t_{im} = 1h$ .

La figure **B-3-6** montre que l'efficacité inhibitrice de l'acier diminue linéairement avec l'augmentation de la température de milieu (HCl 1M), confirmant ce que nous avons trouvé sur la variation de la vitesse de corrosion, ceci montre que la couche formée sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'inhibiteur est plus fragile et plus attaquable permettant de la détérioration de la couche formée.

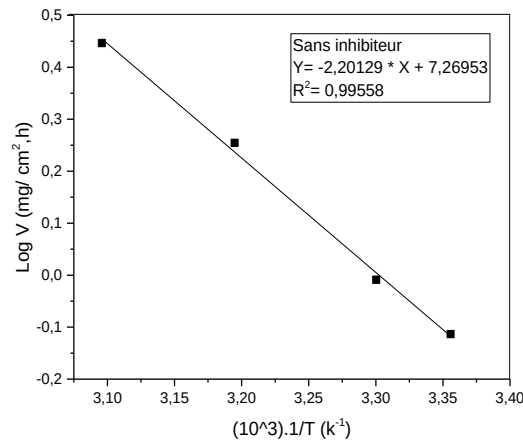
#### ➤ Loi d'Arrhenius [5]

La loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu. La loi d'Arrhenius est donc une loi empirique, ce qui signifie qu'elle est basée sur des résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas (équation **B-6**).

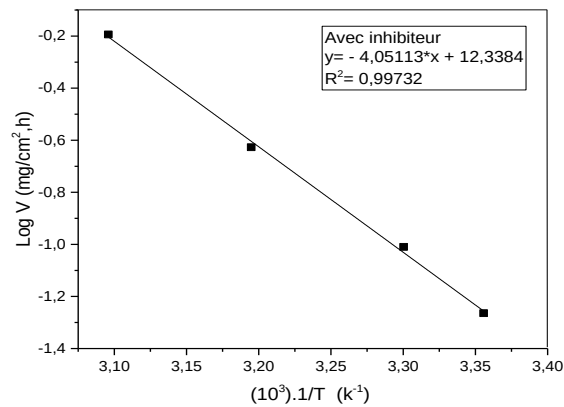
$$\log(V_{cor}) = \log(A) - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad \text{B-6}$$

- $V_{cor}$  : Vitesse de corrosion ( $\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ;
- $T$  : Température en K ;
- $R$  : Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;
- $E_a$  : Energie d'activation d'Arrhenius donnée en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

Le tracé  $\log(V)$  en fonction de l'inverse de la température de la solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de l'inhibiteur donne une droite linéaire (figure **B-3-7**). La pente de cette droite donne la valeur de  $-\frac{E_a}{2,303 R}$ .



**Figure B-3-7:** Courbe d'Arrhenius de  $\log(V_{cor})$  en fonction de  $(1/T)$  sans inhibiteur.



**Figure B-3-8:** Courbe d'Arrhenius de  $\log(V_{cor})$  en fonction de  $(1/T)$  avec l'inhibiteur (10 mM).

Les valeurs d'énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius (Figure **B-3-7** et **B-3-8**). Les valeurs obtenues sont regroupées sur le tableau **B-3-5**

**Tableau B-3-5:** Variation de l'énergie d'activation de l'inhibiteur sur la surface de l'acier à différentes températures pour  $t_{im} = 1h$ .

| Paramètres            | Ea (J.mole <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|----------------------------|
| <i>Blanc</i>          | 42,1484                    |
| <i>Avecinhibiteur</i> | 77,5675                    |

A partir des résultats du tableau **B-3-5**, nous remarquons :

- Les valeurs de l'énergie d'activation de dissolution de l'acier au carbone en présence de l'inhibiteur est supérieure à celles correspondant à l'acide HCl 1M seul. A cet effet nous pouvons dire que la physisorption de l'inhibiteur est plus dominante sur la surface de l'acier carbone, et caractérisée par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles).

En 1965, Radovici proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} > E_a$ , qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

#### ➤ L'enthalpie et l'entropie d'adsorption [6]

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante :

$$K = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ads}}{R}\right) \quad \text{B-7-}$$

Où

K : la vitesse de la réaction ;

$\Delta H_{ads}$  : l'enthalpie d'adsorption (J.mole<sup>-1</sup>);

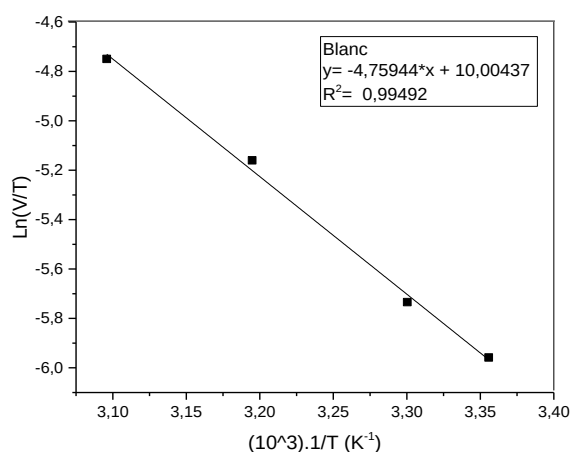
$\Delta S_{ads}$  : l'entropie d'adsorption (J. mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;

R: Constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;

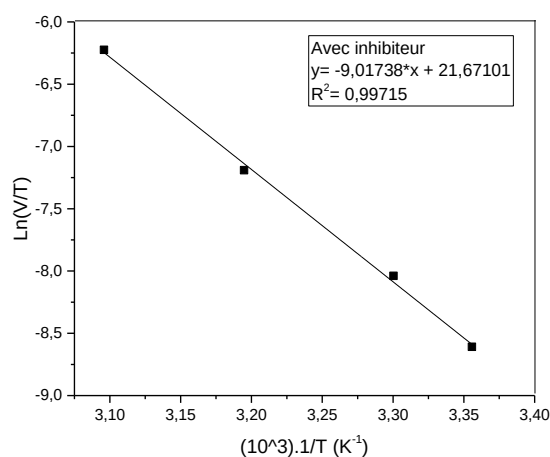
T : température du milieu (K) ;

N : nombre d'Avogadro (6,022 .10<sup>23</sup> molécule .mole<sup>-1</sup>) ;

h : constante de Plank (6,626 .10<sup>-34</sup> J.sec .mole<sup>-1</sup>).



**Figure B-3-9 :** Courbe de  $\ln (V_{cor}/T)$  en fonction  $(1/T)$  de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 1h, sans l'ajout de l'inhibiteur.



**Figure B-3-10 :** Courbe de  $\ln (V_{cor}/T)$  en fonction  $(1/T)$  de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 1h, avec l'ajout de l'inhibiteur (10 mmole/l).

Les figures **B-3-9** et **B-3-10** illustrent la variation du  $\ln (V_{cor}/T)$  en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et avec l'ajout de l'inhibiteur (10 mmole/l). Les droites obtenues ont une pente égale à  $-(\frac{\Delta H_{ads}}{R})$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\ln \left( \frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S_{ads}}{R}$ . Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_{ads}$  et  $\Delta S_{ads}$ . Les valeurs des enthalpies  $\Delta H_{ads}$  et des entropies  $\Delta S_{ads}$  sont données dans le tableau **B-3-6**.

**Tableau B-3-6:** Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'inhibiteur à (10 mmole/l) sur la surface de l'acier à différentes températures pour  $t_{im} = 1$  h.

| inhibiteur      | $\Delta H_{ads}$ (J.mole <sup>-1</sup> ) | $\Delta S_{ads}$ (J. mole <sup>-1</sup> . k <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Sans inhibiteur | 39,5699                                  | -114,3634                                                   |
| Avec inhibiteur | 74,9704                                  | - 17,3670                                                   |

A partir de l'étude thermodynamique de l'adsorption, nous pouvons tirer des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier. En effet, la physisorption est un processus endothermique ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ).

La valeur élevée et négative de l'entropie standard  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  en présence de l'inhibiteur, traduit une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [7].

Les données thermodynamiques confirment que la physisorption de l'inhibiteur est plus dominante que la chimisorption sur la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

### **Références bibliographiques**

- [1] F. M. Donahue et K. Nobe, J. Electrochem. Soc ; 112, 886 **(1965)**.
- [2] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H.El-Ashry, Corrosion, 47, 677 **(1991)**.
- [3] B. Sanyal, K. Srivastava, Br. Corros. J., 2 ,103**(1974)**.
- [4] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, 1976.
- [5] T. Szauer, A. Brandt, Electrochim. Acta 26, 1257 **(1981)**.
- [6] S. Sankarapavinasam, F. Pushpanaden, M.F Ahmed., Corros. Sci. 32, 193 **(1991)**.
- [7] G. Banerjee et S.N. Malhotra, Corrosion, 48, 10 **(1992)**.

## Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives. La première étape est la synthèse d'un nouveau composé organique hétérocyclique destiné essentiellement à l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1 M. Ce composé au quel nous nous sommes intéressés appartient à la famille des hétérocycles de type 1,2,4-triazole. Le deuxième axe est consacré à l'étude physicochimique de nouvel hétérocycle azoté comme inhibiteur de la corrosion d'acier en milieu acide HCl 1M. Il s'agit du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de poids qui présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Les résultats obtenus par cette méthode ont permis de tirer les points suivants :

➤ L'utilisation de l'inhibiteur en milieu HCl 1M nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, nous avons trouvé une efficacité inhibitrice de l'ordre de (92.93%, 10mM) à faible concentration en inhibiteur pendant un temps d'immersion de 1 heure à 25°C.

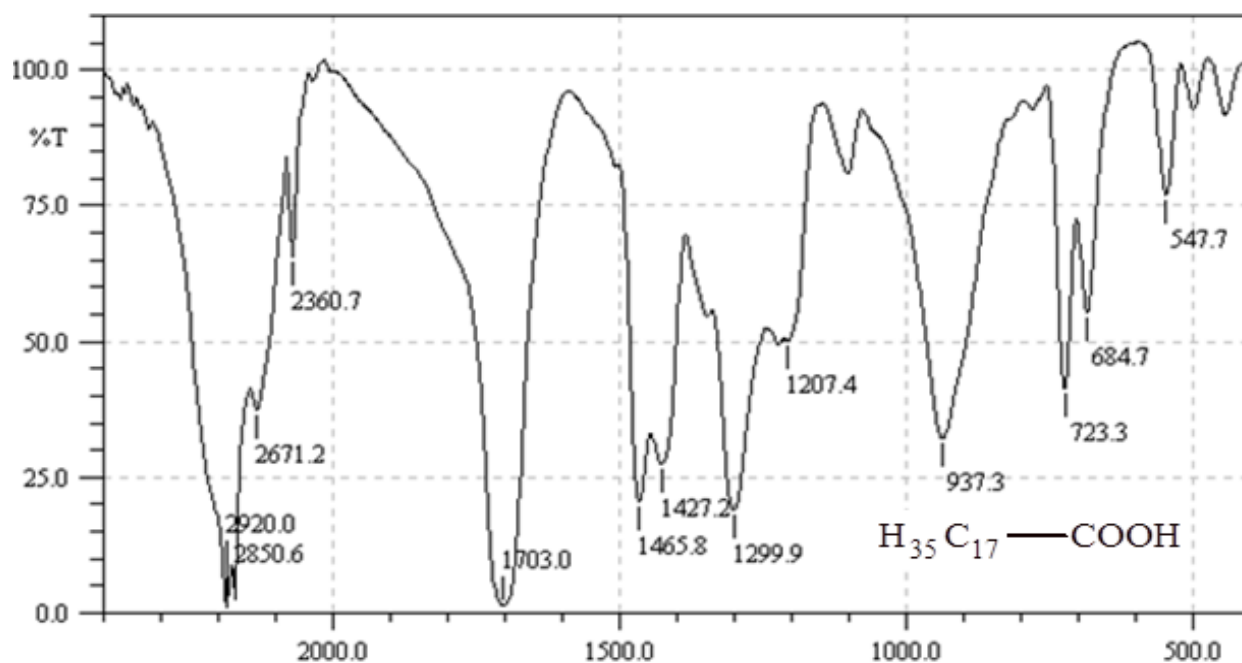
➤ La courbe de la variation de la vitesse de corrosion a montré une diminution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs négatives de ( $\Delta G$ ) pouvant indiquer le processus d'adsorption est spontané.

➤ L'influence de l'effet de la température du milieu (25°C à 50°C) sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier C38 par l'inhibiteur à une concentration fixe (10 mM). à cet effet une approche thermodynamique se fait, en traçant la courbe de variation de la vitesse de corrosion qui nous a permis, tout d'abord, de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir, les énergies d'activation  $E_a$ , les enthalpies d'activation ( $\Delta H_{ads}^\circ$ ) et les entropies d'activation ( $\Delta S_{ads}^\circ$ ).

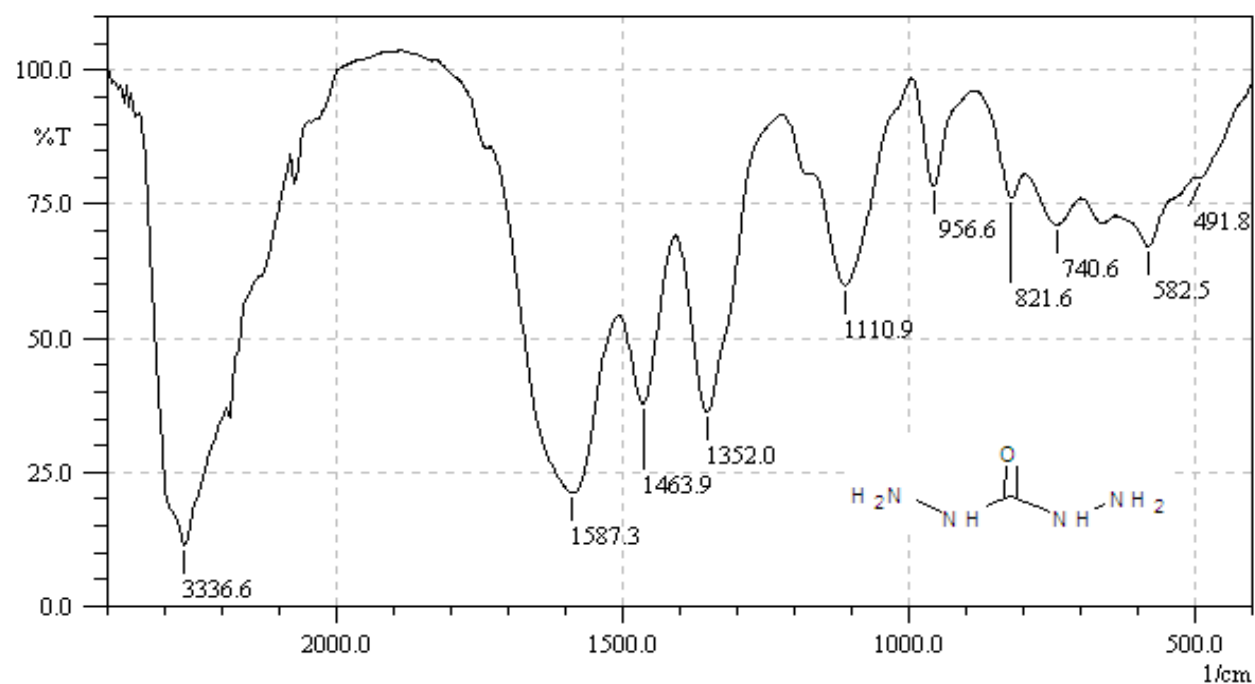
➤ L'énergie d'activation ( $E_a$ ) du processus qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ce qui montre que l'adsorption se fait par le phénomène physisorption. La valeur positive de l'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H_{ads}$ ) et la valeur élevée de l'entropie d'adsorption ( $\Delta S_{ads}$ ) montrant que le phénomène d'adsorption entre les molécules de

l'inhibiteur et la surface de l'acier se fait par des liaisons de Van Der Wals (liaisons faibles) et la fixation de ces molécules est un peu ordonnée. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère que la couche déposée du 4-amino-5-heptadecyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one est décollée.

➤ Les inhibiteurs contenant les groupements amines, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.



**Annexe 1-** : Spectroscopie infrarouge du réactif acide stéarique ( $C_{18}H_{36}O_2$ ).



**Annexe 2-** : Spectroscopie infrarouge du réactif carbonohydrazide ( $CH_6N_4O$ ).

## **Résumé**

Le présent travail constitue une partie des recherches nouvellement réalisés dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par des composés organiques, y compris hétérocycliques de type 1.2.4-triazole. Le travail porte sur la synthèse et la caractérisation de ce composé qui peut être employé comme inhibiteur de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M. La molécule a été testée pour exploiter leur propriété inhibitrice en utilisant la méthode de perte de masse. Ces mesures montrent que l'efficacité d'inhibition obtenue par ce composé augmente avec la concentration en inhibiteur, tandis que celle-ci diminue lorsque la température augmente. Cet inhibiteur fonctionne par adsorption selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

**Mots-clés:** 1.2.4 Triazole, Acier C38, Inhibiteur, Corrosion.

## **المخلص**

يشكل هذا العمل جزءاً من البحث الذي تم إجراؤه حديثاً في مجال تثبيط التآكل بواسطة المركبات العضوية، بما في ذلك المركبات الغير متجانسة 4.2.1 تريازول. ويركز العمل على تركيب ووصف هذا المركب الذي يمكن استخدامه كمثبط لتآكل الحديد الصلب ذو نسبة كربون 38 في حمض الكلوريدريك 1 مول. تم اختبار الجزيء باستخدام طريقة إنقاص الوزن. تظهر هذه القياسات أن فعالية التثبيط التي يتم الحصول عليها بواسطة هذا المركب تزداد مع تركيز المانع، بينما تقل هذه الأخيرة مع زيادة درجة الحرارة. هذا المانع يعمل عن طريق الادمصاص و فقا لادمصاص لونغمير.

**الكلمات المفتاحية:** 1.2.4 تريازول، الحديد الصلب كربون 38، المثبط، التآكل.

## **Abstract**

The present work constitutes a part of the newly conducted research in the field of corrosion inhibition by organic compounds, including 1,2,4-triazole heterocyclic compounds. The work focuses on the synthesis and characterization of this compound that can be used as a corrosion inhibitor of C38 steel in 1M HCl acid. The molecule was tested to exploit using the weight loss method. These measurements show that the inhibition efficacy obtained by this compound increases with the concentration of inhibitor, while the latter decreases as the temperature increases. This inhibitor works by adsorption according to the Langmuir adsorption isotherm.

**Keywords:** Triazole, C38 steel, Inhibitor, Corrosion.