

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)

Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux Nanomatériaux, Eau & Environnement (LS3MN2E)

Discipline : Chimie

Spécialité : Matériaux & Environnement

Présentée et soutenue le 23/12/2022 par :

Karim AZGAOU

Contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion d'un acier C38 en milieu acide par de nouveaux dérivés du pyrazole

JURY

Aziz ETTAHIR	PES, Chef de Département Mutualisation, CNRST	Président/Rapporteur
Said IBN AHMED	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences de Kénitra	Rapporteur/Examinateur
Najoua LABJAR	PH, Université Mohammed V, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de Rabat	Rapporteuse/Examinatrice
Nada KHEIRA SEBBAR	PH, Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences Appliquées de Ait Melloul	Examinatrice
Karim CHKIRATE	PA, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Invité
Mohammed DAMEJ	Docteur, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences de Kénitra	Invité
Mohammed BENMESSAOUD	PES, Université Mohammed V, Ecole Supérieure de Technologie de Salé	Co-Directeur
Souad EL HAJJAJI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Directrice de Thèse

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicaces

À ma chère Mère *Aicha MEZROUB* et mon
Cher Père *Ahmed AZGAOU*

À ma sœur *Meryame* et mes frères *Rachid* et
Aymane

Beau-frère *Hassan MEZROUB*

À ma famille...

À tous mes amis...

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés sous la direction du Professeur **Souad EL HAJJAJI** au sein du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau & Environnement (LS3MN2E) à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V, et la Co-direction de **Mr. Mohammed BENMESSAOUD** professeur d'enseignement supérieur à l'école Supérieure de Technologie de Salé.

Mes plus grands remerciements vont à Mme **Souad EL HAJJAJI** professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, vice Doyen de la recherche, et ma directrice de thèse, qui je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour l'honneur qu'elle m'a fait en m'acceptant parmi ses chercheurs. Je ne saurai jamais assez la remercier pour son aide, ses conseils pertinents. Merci pour vos qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions, et orientation tout au long de ces années. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier également **Mr. Mohammed BENMESSAOUD** professeur d'enseignement supérieur pour avoir accepté de prendre en charge le Co-directeur de mon projet de thèse et pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, mais surtout, pour avoir su, tout au long de mon travail, par son enthousiasme, sa haute compétence et ses qualités humaines, me fait découvrir et aimer le travail de recherche, en prodiguant de précieux conseils. Sa grande disponibilité, son dynamisme et sa rigueur scientifique m'ont incité à aller toujours de l'avant. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Aziz ETTAHIR**, Chef de Département Mutualisation - Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique, pour avoir accepté de présider et rapporté mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur **Said IBN AHMED**, Professeur à la Faculté des sciences de Kénitra, à qui j'exprime ma sincère reconnaissance pour avoir consacré son temps pour lire mon manuscrit et de faire partie des rapporteurs et examinateurs.

Un grand merci à Madame **Najoua LABJAR**, Professeur à l'Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de Rabat, d'avoir rapporté et examiné ce mémoire. Son expérience accumulée durant son parcours universitaire m'a été profitable.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Madame **Nada Kheira SEBBAR**, Professeur à la Faculté des Sciences Appliquées Ait Melloul, d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail. Ses commentaires et suggestions m'ont aidé à améliorer et finaliser ce mémoire.

Je tiens enfin à remercier Monsieur **Karim CHKIRATE**, professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour leur soutien et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur **Mohammed DAMEJ** Docteur à la Faculté des sciences de Kénitra, pour se aides précieuses et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous mes collègues du laboratoire. Je ne saurai pas oublier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Merci à tous

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet d'inhibition de N-(2-aminophenyl)-2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acetamide (AMPA), 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole (MPMB), N-{2-[2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acétamido] phényl}benzamide (MPAPB) et N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyl-4-oxo-4H-pyran-3-yl) éthylidèneamino) phényl) -2-(5-méthyl-1H-pyrazol) -3-yl) acétamide (HMPA) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone C38 en milieu HCl 1M. Pour ce faire, un couplage des méthodes gravimétriques et électrochimiques est classiquement prévu. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été complétés par une étude théorique telle que la méthode de DFT et la simulation Monte Carlo. Les études électrochimiques montrent que l'ajout des inhibiteurs au milieu corrosif induit une diminution de la vitesse de corrosion. L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de corrosion a permis de comprendre le mode d'action de l'inhibiteur. L'adsorption de l'ensemble des composés organiques étudiés dans ce travail suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. Les calculs théoriques montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux pour toutes les séries des composés étudiées.

Mots-clés: Corrosion, Inhibition, Acier C38, Acide Chlorhydrique, Pyrazole, DFT.

Abstract

The objective of this work is to study the inhibition effect of N-(2-aminophenyl)-2-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl) acetamide (AMPA), 2-[(5-methylpyrazol-3-yl)methyl] benzimidazole (MPMB), N-{2-[2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acétamido] phényl}benzamide (MPAPB) et N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyl-4-oxo-4H-pyran-3-yl) éthylidèneamino) phényl) -2-(5-méthyl-1H-pyrazol)-3-yl) acétamide (HMPA) towards the corrosion of C38 carbon steel in 1M HCl medium. For this purpose, a coupling of gravimetric and electrochemical methods is classically planned. Thus, the experimental results were complemented by a theoretical study such as the DFT method and Monte Carlo simulation. Electrochemical studies show that the addition of inhibitors to the corrosive medium induces a decrease in the corrosion rate. The study of the influence of temperature on corrosion kinetics made it possible to understand the mode of action of the inhibitor. The adsorption of all studied in this work organic compounds follows the model of the Langmuir isotherm. Theoretical calculations show a better correlation with the experimental results for all series of compounds studied.

Keywords: Inhibition, Corrosion, Milieu acid, steel C38, Pyrazoles, DFT.

Liste des Figures

Figure 1. Corrosion un problème industriel majeur.	6
Figure 2. Corrosion uniforme et localisée de matériau.	8
Figure 3. Classification des inhibiteurs de corrosion.	12
Figure 4. Action d'un inhibiteur anodique.	14
Figure 5. Action d'un inhibiteur cathodique.	14
Figure 6. Action d'une inhibition mixte.	15
Figure 7. Formation des couches protectrices a) cathodiques et b) anodiques (cas d'une étude en milieu acide).	15
Figure 8. Schéma explicatif de mécanismes d'adsorption.	16
Figure 9. Modes d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal : adsorption simple (1); chélation de surface (2); pontage de surface (3) et adsorption en multicouche (4).....	18
Figure 10. Principe du modèle de Langmuir pour l'adsorption de molécules sur une surface.	19
Figure 11. Structure de (DP).	22
Figure 12. Structure des composés AMPC et ACPC.	22
Figure 13. Structure des quatre dérivés de pyrazole (1-4).....	23
Figure 14. Dérivés de pyrazole P1 et P2.	24
Figure 15. Dérivés de pyrazole F1 et F2.	24
Figure 16. Structure des Dérivés de pyrazole P2PZ et O2PZ.	25
Figure 17. Structure des Dérivés de pyrazole NPDM et NPD.	26
Figure 18. Structure des Dérivés de dérivés de pyrimidine-pyrazole.	26
Figure 19. Structure de composé L4.	27
Figure 20. Médicaments pharmaceutiques contenant une unité pyrazole.	28
Figure 21. N-hétérocycles aromatiques de pyrazole.	28
Figure 22. Evolution de la recherche scientifique associé aux dérivés du pyrazole selon les données de Scopus.	29
Figure 23. Domaines d'application du pyrazole selon données de Scopus entre les années de 1988 jusqu'un 2022.	30
Figure 24. Structures chimiques des inhibiteurs organiques étudiés.....	43
Figure 25. Courbe potentiel-intensité du mécanisme du transfert de charge pur.....	47
Figure 26. Courbe intensité-potentiel d'un transport de matière.....	47
Figure 27. Courbe de polarisation, activation diffusion.	48

Figure 28. Schéma d'un système de transfert.....	50
Figure 29. Courbe de polarisation intensité-potentiel en appliquant une faible amplitude.....	52
Figure 30. Cas parfait théoriquement en présence d'une surface uniforme (a) et diagramme obtenu expérimentalement (b).....	53
Figure 31. Surface du substrat métallique après immersion dans la solution corrosive.	53
Figure 32. Représentation de diagramme de phase et diagramme de Bode.....	54
Figure 33. CEE de l'inhibiteur adsorbé à l'interface électrode/électrolyte dans un milieu corrosif à une température constante.....	55
Figure 34. Schéma de montage électrochimique.....	56
Figure 35. Structure moléculaire de N-(2-AMINO PHENYLE)-2-(5-METHYLE- 1H-PYRAZOL-3-YL) ACETAMIDE (AMPA).	72
Figure 36. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations d'AMPA en milieu HCl 1 M à 293 K.....	73
Figure 37. Courbes potentiostatique de l'acier C38 en fonction de la concentration d'AMPA dans une solution de 1M HCl à 293 K.	74
Figure 38. Courbes intensité-potentiel de métal étudié en milieu acide chloridrique sans et avec diverses concentrations.	75
Figure 39. Courbes intensité-potentiel du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3}$ d'AMPA).....	78
Figure 40. $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale d'AMPA ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.	80
Figure 41. $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale d'AMPA ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.	81
Figure 42. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail en absence et avec diverses concentrations d'AMPA.....	82
Figure 43. Diagramme de Bode et d'angle de phase pour l'acier C38 sans et avec diverses concentrations d'AMPA à température constante.....	84
Figure 44. Circuit électrique équivalent.	85
Figure 45. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin pour le métal étudié en milieu acide avec la concentration d'AMPA.....	88
Figure 46. Courbes de Nyquist et Bode de l'électrode de travail en milieu acide à 303K en présence d'AMPA à $5 \cdot 10^{-3}$ M à différents temps d'immersion.....	90

Figure 47. Image de MEB pour la surface d'électrode de travail à 293 K : (a) Acier seul, (b) HCl 1 M, (c) AMPA.....	92
Figure 48. Analyse par l'EDX pour la surface d'électrode de travail après 24h d'immersion: (a) acier seul, (b) HCl 1M, (c) AMPA.	93
Figure 49. Structure moléculaire de 2-[(5-METHYLE PYRAZOL-3-YL) METHYLE] BENZIMIDAZOLE (MPMB).....	94
Figure 50. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations de MPMB en milieu HCl 1 M à 293 K.....	95
Figure 51. Courbes potentiostatique de l'acier C38 en fonction de la concentration de MPMB dans une solution de 1M HCl à 293 K.	96
Figure 52. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en MPMB.....	97
Figure 53. Courbes intensité-potentiel du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3}$ de MPMB).	99
Figure 54. $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPMB ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes.....	100
Figure 55. $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPMB ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.	100
Figure 56. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail sans et avec différentes concentrations de MPMB.....	102
Figure 57. Diagramme de Bode et d'angle de phase pour l'acier C38 sans et avec diverses concentrations de MPMB à température constante.....	104
Figure 58. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin pour le métal étudié en milieu acide avec la concentration de MPMB.	105
Figure 59. Structure moléculaire de N-2-(5-méthyle-1H pyrazol-3-yl) acétamido phényle benzamide (MPAPB).	107
Figure 60. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations de MPAPB en milieu HCl 1 M à 293 K.	108
Figure 61. Courbes potentiostatique en fonction de la concentration de MPAPB en milieu HCl 1 M à 293 K.....	109
Figure 62. Courbes potentiodynamique pour l'électrode de travail en milieu HCl 1M à différentes concentrations en MPAPB.	110

Figure 63. Courbes intensité-potential du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale (5.10^{-3} de MPAPB).	112
Figure 64. $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPAPB (5.10^{-3} M) à différentes températures.	113
Figure 65. $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPAPB (5.10^{-3} M) à différentes températures.	114
Figure 66. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail en absence et en présence de diverses concentrations de MPAPB.	115
Figure 67. Diagramme de Bode et l'angle de phase de l'électrode de travail sans et avec des différentes concentrations de MPAPB	116
Figure 68. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin de l'électrode de travail en milieu acide avec la concentration de MPAPB.	118
Figure 69. Diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier C38 dans 1 M HCl à 303K en présence de MPAPB à 5.10^{-3} M à différents temps d'immersion.	120
Figure 70. Structure moléculaire de N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyle-4-oxo-4H-pyran-3-yl)éthylidène amino) phényle) -2- (5-méthyle-1H-pyrazol) -3-yl) acétamide (HMPA)	121
Figure 71. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations de HMPA en milieu HCl 1 M à 293 K.	122
Figure 72. Courbes potentiostatique en fonction de la concentration de HMPA dans la solution HCl 1 M à 303 K.	123
Figure 73. Intensité-potential de l'électrode de travail en milieu acide à diverses concentrations.....	124
Figure 74. Courbes intensité-potential du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale (5.10^{-3} de HMPA).	126
Figure 75. $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de HMPA (5.10^{-3} M) à différentes températures.	127
Figure 76. $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de HMPA (5.10^{-3} M) à différentes températures.	128
Figure 77. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail en absence et en présence de différentes concentrations de HMPA.	129

Figure 78. Diagramme de Bode et Angle de Phase de l'électrode de travail sans et avec des différentes concentrations de HMPA.	131
Figure 80. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin de l'électrode de travail en milieu acide avec la présence de HMPA.	132
Figure 81. Distribution des micro-espèces à différentes valeurs de pH.	143
Figure 82. Géométries optimisées des dérivés de pyrazole neutres et protonés en phase aqueuse.	145
Figure 83. Distribution de la densité électronique des HOMO et LUMO sur les formes neutres des molécules étudiées.	146
Figure 84. Distribution de la densité électronique des HOMO et LUMO sur les formes protonées des molécules étudiées.	146
Figure 85. PEM des molécules étudiées.	151
Figure 86. Fluctuation de températures obtenue par simulation dynamique moléculaire pour le système étudié.	158
Figure 87. Vues supérieure et latérale pour les configurations d'adsorptions les plus stables des espèces étudiées neutres sur la surface de Fe (110).	159
Figure 88. Vues supérieure et latérale pour les configurations d'adsorptions les plus stables des espèces étudiées protonées sur la surface de Fe (110).	160
Figure 89. Analyse FDR de molécules étudiées adsorbées sur la surface du fer en milieu corrosif à 303 K.	163
Figure 90. Présentation graphique d'adsorption de AMPA-2H sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M.	165

Liste des Tableaux

Tableau 1. Différence entre chimisorption et physisorption.	17
Tableau 2. Pourcentage massique de l'acier C38. Pourcentage massique de l'acier C38.	41
Tableau 3. La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice d'AMPA sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 293 K.	73
Tableau 4. Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations d'AMPA en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante.	76
Tableau 5. Ecorr, icorr et EIPDD pour le métal étudié à 5.10^{-3} M d'AMPA dans HCl 1 M à différentes températures.	79
Tableau 6. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence d'AMPA à 5.10^{-3} M.	81
Tableau 7. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations d'AMPA.	85
Tableau 8. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption.	88
Tableau 9. Différents paramètres de la SIE en présence de l'inhibiteur AMPA à 5.10^{-3} M à différents temps d'immersion.	90
Tableau 10. Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la molécule étudiée sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 303 K.	94
Tableau 11. Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations de MPMB en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante.	97
Tableau 12. Ecorr, icorr et EIPDD pour le métal étudié à 5.10^{-3} M de MPMB dans HCl 1 M à différentes températures.	99
Tableau 13. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence de MPMB à 5.10^{-3} M.	101
Tableau 14. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations de MPMB.	103
Tableau 15. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption. .	106

Tableau 16. Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la molécule étudiée MPAPB sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 303 K.	107
Tableau 17. Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations de MPAPB en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante.	111
Tableau 18. Ecorr, icorr et EIPDD pour le métal étudié à 5.10-3M de MPAPB dans HCl 1 M à différentes températures.	113
Tableau 19. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence de MPAPB à 5.10-3M.	114
Tableau 20. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations de MPAPB.	117
Tableau 21. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption. .	119
Tableau 22. Paramètres d'impédance électrochimique en présence de MPAPB à 5.10-3 M à différents temps d'immersion.	120
Tableau 23. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de HMPA sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 293 K.	122
Tableau 24. Paramètres électrochimiques de l'électrode de travail à diverses concentrations de HMPA en milieu acide et efficacité d'inhibition correspondante.	124
Tableau 25. Ecorr, icorr et EIPDD pour le métal étudié à 5.10-3M de HMPA dans HCl 1 M à différentes températures.	127
Tableau 26. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence de HMPA à 5.10-3M.	128
Tableau 27. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations de HMPA.	131
Tableau 28. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption. .	133
Tableau 29. Descripteurs de la réactivité des molécules neutres et protonées calculés au niveau B3LYP/6-311++G (d,p) en phase aqueuse.	147
Tableau 30. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et fi_2) de AMPA et AMPA-2H en phase aqueuse.	152

Tableau 31. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et f_i^2) de MPAPB et MPAPB-2H en phase aqueuse..... 154

Tableau 32. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et f_i^2) de HMPA et HMPA-2H en phase aqueuse..... 155

Tableau 33. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et f_i^2) de MPMB et MPMB-2H en phase aqueuse..... 157

Tableau 34. Valeurs obtenues de $E_{\text{Interaction}}$ et de E_{Liaison} pour tous les systems étudiés.
..... 161

Table des matières

Dédicaces	I
Remerciements	II
Résumé	IV
Abstract	V
Liste des Figures.....	VI
Liste des Tableaux.....	XI
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique.....	4
I. Introduction.....	5
II. Généralités sur la corrosion	5
II.1. Définition.....	5
II.2. Impact social et environnemental de la corrosion	5
II.3. Impact économique sur la corrosion	6
II.4. Types de corrosion.....	7
II.4.1. Corrosion chimique	7
II.4.2. Corrosion électrochimique	7
II.4.3. Corrosion biologique.....	7
II.4.4. Corrosion liée aux facteurs mécaniques.....	7
II.5. Différentes formes de corrosion	7
II.5.1. Corrosion généralisée	7
II.5.2. Corrosion localisée	8
III. Corrosion dans l'industrie chimique	8
III.1. Milieux corrosifs	8
III.2. Corrosion des aciers dans l'industrie	9
III.3. Applications industrielles des aciers	10

IV. Protection contre la corrosion	10
IV.1. Protection par revêtements	10
IV.1.1. Revêtement métallique	10
IV.1.2. Revêtement non métallique	11
IV.2. Protection électrochimique	11
IV.2.1. Protection cathodique	11
IV.2.2. Protection anodique	11
IV.3. Protection par inhibiteurs	11
IV.3.1. Définition	12
IV.3.2. Classification des inhibiteurs	12
IV.3.2.1. Nature de l'inhibiteur	13
IV.3.2.2. Réactions partielles	13
IV.3.2.3. Mécanisme d'adsorption	15
V. Structure moléculaire des inhibiteurs	18
V.1. Influence de la densité électronique	18
V.2. Influence de la concentration.....	19
V.2.1. Langmuir	19
III.2.2. Temkin	20
III.2.3. Frumkin.....	21
VI. Molécules inhibitrices	21
VII. Application des molécules organiques pyrazoliques	27
VIII. Evolution et les domaines d'application de pyrazole selon la base de données de Scopus	29
IX. Conclusion	31
Références bibliographiques	32
CHAPITRE II : Méthode expérimentale.....	40
I. Introduction.....	41

II. Procédure expérimentale	41
II.1. Matériau étudié	41
II.2. Préparation de l'échantillon.....	41
II.3. Solution électrolyte.....	42
II.4. Inhibiteurs synthétisés	42
II.4.1. Synthèse d'AMPA et de MPMB	43
II.4.2. Synthèse de MPAPB	44
II.4.2. Synthèse de HMPA	44
III. Etude gravimétrique	44
III.1. Perte de poids	44
III.2. Méthodes électrochimiques.....	45
III.2.1. Méthode stationnaire.....	45
III.2.1.1. Transfert de charge pur	45
III.2.1.2. Transport de matière	47
III.2.1.3. Cinétique mixte (activation + diffusion).....	48
III.2.2. Méthode non stationnaire.....	49
III.2.2.1 Principe de la technique transitoire.....	50
III.2.2.2. Représentations graphiques	52
III.2.2.3. Utilisation de schémas électriques équivalents.....	54
III.2.2.4. Avantages et inconvénients de la technique	55
III.2.3. Conditions expérimentales des essais électrochimiques.....	56
IV. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX	57
V. Méthode de calcul des paramètres théoriques	57
V.1. Principes théoriques	58
V.1.1. Approximation de Born Oppenheimer (1927).....	58
V.1.2. Les approximations de Hartree (1928) et de Hartree -Fock (1930).....	59
V.1.2.1. Approximation de Hartree (1928).....	59

V.1.2.2. Approximations de Hartree-Fock (1930)	59
V.2. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	60
V.2.1. Principe de la méthode	60
V.2.2. Méthode de Hohenberg et Kohn	61
V.2.3. Méthodologie de Kohn et Sham.....	61
V.2.4. Fonctionnelles d'échange-corrélation	62
V.3. Théorème des orbitales moléculaires frontières (OMF).....	63
V.4. Descripteurs de la DFT.....	63
V.4.1. Descripteurs globaux de la réactivité	63
V.4.2. Descripteurs locaux de sélectivité (indices de Fukui).....	64
V.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire (PESM)	65
V.5. Simulation de dynamique moléculaire	65
Références bibliographiques	67
Chapitre III : Résultats et Discussion	70
I. Introduction.....	71
II. Evaluation du n-(2-amino phényle)-2-(5-méthyle- 1h-pyrazol-3-yl) acétamide (AMPA) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier C38	72
II.1. Méthode de perte de poids (PP).....	72
II.2. Tracés des courbes de polarisation	74
II.2.1. Mesures chronopotentiométriques	74
II.2.1. Effet de la concentration d'inhibiteur	74
II.2.2. Effet de la température.....	77
II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	82
II.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur.....	82
II.4. Modes d'adsorption	86
II.5. Etude de temps d'immersion	89
II.6. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX....	91

III. Evaluation de 2-[(5-méthyle pyrazol-3-yl) méthyle] benzimidazole (MPMB) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier C38	94
III.1. Méthode de perte de poids (PP)	94
III.2. Tracés des courbes de polarisation	95
III.2.1. Mesures chronopotentiométriques	95
III.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur	96
III.2.3. Effet de la température	98
III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	102
III.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur	102
III.4. Modes d'adsorption.....	105
IV. Evaluation de N-{2-[2-(5-méthyle-1h-pyrazol-3-yl) acétamido] phényle} benzamide (MPAPB) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier C38.....	107
IV.1. Méthode de perte de poids (PP)	107
IV.2. Tracés des courbes de polarisation.....	108
IV.2.1. Mesures chronopotentiométriques.....	108
IV.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur.....	109
IV.2.3. Effet de la température	111
IV.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	115
IV.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur	115
IV.4. Modes d'adsorption.....	118
IV.5. Etude de temps d'immersion.....	119
V.1. Méthode de perte de poids (PP)	121
V.2. Tracés des courbes de polarisation	123
V.2.1. Mesures chronopotentiométriques	123
V.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur	123
V.2.3. Effet de la température.....	125
V.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	129

V.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur	129
V.4. Modes d'adsorption	132
VI. Conclusion	135
Références bibliographiques	136
Chapitre III : Etudes théoriques.....	141
I. Introduction.....	142
II. Calculs computationnel en utilisant la DFT	142
II.1.Corrélation entre structure moléculaire et activité anticorrosive.....	142
II.2. Calculs du pKa.....	142
II.3. Propriétés structurales des formes neutres et protonées	144
II.4. Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières	145
II.5. Descripteurs globaux de la réactivité.....	147
II.6. Etude de la réactivité locale	149
II.6.1. ESPM des composés neutres et protonés étudiés.....	150
II.6.2. Indices de Fukui	151
III. Simulations de dynamique moléculaire	157
III.1. Propriété d'Adsorption.....	157
III.2. Fonction de distribution radiale.....	162
IV. Mécanisme d'inhibition	164
V. Conclusion.....	166
Références bibliographiques	167
Conclusion générale et perspectives.....	171

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. D'après CEFACOR (Centre Français de l'Anticorrosion) la corrosion provoque des pertes économiques importantes de 2,5 billions de dollars dans le monde (3 à 4 % du PIB des pays industrialisés). Ainsi, elle provoque 28 milliards d'euros de pertes en France, et entre 375 et 875 milliards de dollars américains de pertes par an aux Etats-Unis selon NACE (National Association of Corrosion Engineers- 2016). Au Maroc, une étude de la COMACAC (Confédération marocaine pour la certification en anticorrosion) estime la charge de la lutte contre la corrosion à 5 % du PIB national [1].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole etc... D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides.

Cependant, diverses techniques peuvent être utilisées pour éviter ou minimiser la corrosion des matériaux métalliques, comme l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. Ces composés sont des produits chimiques qui peuvent réduire ou empêcher la corrosion lorsqu'ils sont ajoutés à des milieux corrosifs en concentrations suffisantes [2].

Les Composés organiques hétérocycliques avec un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, et le phosphore, sont très importants et utiles dans les domaines de la médecine, biologie et de la thérapie (hormones, vitamines, antibiotiques, etc.) [3]. Ils sont également utilisés dans les secteurs techniques et industriels comme herbicides, inhibiteurs de corrosion, stabilisants, colorants et pesticides, [4].

Les dérivés du pyrazole est considérés comme des éléments de base efficaces pour la synthèse d'une grande variété de systèmes hétérocycliques ayant des propriétés biologiques, notamment anti-VIH, anti-trichinose, anti-toxicomanie, etc, anti trichinose, anti-tumoral, inhibiteur d'enzyme de Mycobacterium tuberculosis, p53-mdmantagonist, et des activités antibactériennes [5].

Les performances des inhibiteurs organiques sont liées à leur structure chimique et aux propriétés physiques et chimiques, telles que la densité électronique, les groupes fonctionnels

et la structure électronique [6]. L'adsorption de l'inhibiteur à l'interface métal/solution est due à la formation de liaisons covalentes ou de liaisons électrostatiques entre la surface du métal et l'inhibiteur [7]. Il existe de nombreuses espèces qui remplissent ces conditions, mais leur utilisation est limitée à cause leur toxicité pour la santé humaine et l'environnement. Comme les directives pour l'utilisation des inhibiteurs deviennent plus strictes en termes d'écologie, le développement d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient un enjeu majeur.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des composés pyrazole de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique.

Le chapitre 1 est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.

Le chapitre 2 présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

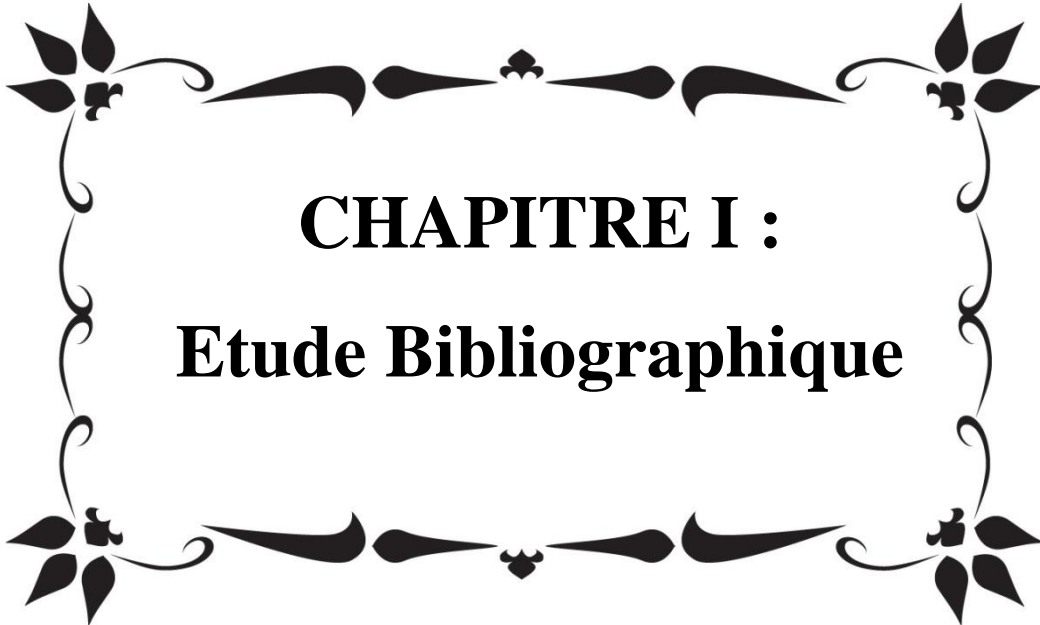
Le chapitre 3 est consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de quatre produits N-(2-aminophényl)-2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acetamide (**AMPA**), 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole (**MPMB**), N-{2-[2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acétamido] phényl}benzamide (**MPAPB**) et N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyl-4-oxo-4H-pyran-3-yl)éthylidèneamino) phényl) -2-(5-méthyl-1H-pyrazol) -3-yl) acétamide (**HMPA**) contre la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique.

Le chapitre 4 porte sur l'étude théorique.

Et pour clore le manuscrit, une Conclusion générale portera sur l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives à envisager pour améliorer les prochains travaux.

Références bibliographiques

- [1] Imane Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications, Thèse de doctorat en chimie, Université de Lorraine (France); Université de Caddi Ayyad (Maroc), 2018.
- [2] H. Elmsellem, T. Harit, A. Aouniti, F. Malek, A. Riahi, A. Chetouani, B. Hammouti, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl solution by some bipyrazolic derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Prot. Met. Phys. Chem.* 51 (5) (2015) 873–884, <https://doi.org/10.1134/S207020511505007X>.
- [3] K.Chkirate, N.K. Sebbar, K. karrouchi, E. Essassi, Etude des proprietes complexantes des derives du pyrazole et de benzimidazole vis-à-vis des métaux, *J. chimie Hétérocyclique*, 17(2) (2018), 1-27.
- [4] S. Attabi, M. Mokhtari, Y. Taibi, I. Abdel-Rahman, B. Hafez, Environmentally friendly inhibitor of the corrosion of mild steel: commercial oil of Eucalyptus, *J. Bio. Tribo. Corros.* 3 (2019) 573–585.
- [5] K. Chkirate, K. Azgaou, H. Elmsellem, B. Ibrahimie, N. Kheira Sebbar, H. Anouar, M. Benmessaoud, S. E. Hajjaji, E. Essassi. Corrosion inhibition potential of 2-[(5-methylpyrazol-3-yl)methyl] benzimidazole against carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Combining experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 321(2020)114750. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114750>.
- [6] Y.V. Chen, X. Xu, X. Shao, J. Liu, Z. Li, Discovery of novel 1,5-benzodiazepine-2,4-dione derivatives as potential anticancer agents, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 24 (2014) 3948–3951.
- [7] T.S. Reddy, H. Kulhari, V.G. Reddy, V. Bansal, A. Kamal, R. Shukla, Design, synthesis and biological evaluation of 1,3-diphenyl-1 H -pyrazole derivatives containing benzimidazole skeleton as potential anticancer and apoptosis inducing agents, *Eur. J. Med. Chem.* 101 (2015) 790–805, <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.031>.

A decorative border consisting of four floral motifs at the corners, connected by elegant, symmetrical scrollwork and leaf-like shapes that frame the central text.

CHAPITRE I :
Etude Bibliographique

I. Introduction

La corrosion de l'acier est une préoccupation académique et industrielle fondamentale qui a reçu une attention considérable. Dans un premier temps, nous effectuons une étude exhaustive sur les concepts et les notions nécessaires pour la compréhension du phénomène de la corrosion ainsi pour donner une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion employés pour la protection des matériaux contre la corrosion dans différents milieux acides. Dans un deuxième temps, nous présentons l'état et l'art de différents travaux de recherche effectués sur les dérivés de pyrazole comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

II. Généralités sur la corrosion

II.1. Définition

La corrosion est définie comme la dégradation du matériau à l'aide des interactions physico-chimiques entre le matériau et son milieu électrolyte qui conduit aux modifications dont les propriétés du matériau et/ou du milieu agressif (selon la norme internationale ISO 8044 :2015) [1,2].

La corrosion est l'un des problèmes majeurs rencontrés par presque toutes les entreprises actuelles. Le mot corrosion vient du latin, signifiant rongé,... [3]. Elle affecte non seulement l'acier, mais aussi tous les matériaux (métalliques, céramiques et polymères composites). On distingue plusieurs phénomènes de corrosion à savoir :

- Fissures du laiton en présence d'ammoniac ;
- Oxydation des contacts électriques en cuivre ;
- Corrosion des tubes en nylon par les acides forts;
- Corrosion du verre minéral par les solutions alcalines.

II.2. Impact social et environnemental de la corrosion

L'estimation du coût de la corrosion est très élevée, car le quart de la production mondiale de l'acier est corrodé [4]. L'impact de la corrosion sur la vie quotidienne touche plusieurs secteurs d'activité à savoir l'infrastructure publique, l'aéronautique, la construction spatiale, la marine,... (Figure 1). Actuellement, l'impact social de la corrosion est mis en évidence sur les préoccupations suivantes : la sécurité publique, nationale, énergétique, déforestation,... La plupart des accidents mortels due à la défaillance des tuyaux dans les centrales nucléaires, l'effondrement des ponts,... montre que la corrosion est la principale cause. Également, la corrosion présente un impact environnemental. La pollution de l'eau et de l'atmosphère

provient des effets néfastes sur l'environnement due à la corrosion des pipelines de pétrole, des réservoirs d'hydrocarbures,...[5, 6].



Figure 1. Corrosion un problème industriel majeur.

I.3. Impact économique sur la corrosion

Au cours de ces dernières années, les spécialistes et chercheurs scientifiques de la corrosion se sont basés sur le développement et la technologie des matériaux métalliques, en réalisant des essais pratiques et avoir une amélioration sur la sensibilisation et le développement durable du public sur la nécessité de contrôler la corrosion des surfaces métalliques dans le monde entier. Par ailleurs, Dans les Etats-Unis, le coût de la corrosion a été effectué par l'incorporation des récentes stratégies pour le contrôle de la dégradation et la corrosion; cette dernière nécessite une large modification dès la gestion des entreprises travaillant sur la corrosion et également le développement supplémentaire dans la recherche scientifique et aussi de la nanotechnologie [7]. En revanche, quelques recherches ont été effectuées sur la réalisation et l'évaluation des coûts de la corrosion des objets métalliques. De plus, en 2001, la plus utilisée a été menée essentiellement sur la NACE. Par conséquent, aux Etats-Unis, l'étude de la gestion et le coût de la corrosion a été considéré comme le coût essentiel nécessaire pour la corrosion atteint environs 279 Milliards de dollars par an, Ce chiffre montre également 3,2% de PIB des Etats-Unis [8]. Par ailleurs, le coût total de la corrosion a été estimé à peu près à 2,5 millions USD en 2013, cette valeur représente également 3,4% du PIB mondial. De plus en plus, le coût globale de la corrosion augmente jusqu'à 4% de PIB, qui représente également 25% du coût nécessaire afin de lutter contre la corrosion et devient convenable [9].

II.4. Types de corrosion

La corrosion des matériaux métalliques se caractérise par différents processus, parmi lesquels nous distinguons plusieurs types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique, la corrosion biologique et la corrosion liée à des facteurs mécaniques [10].

II.4.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique ou sèche se fait directement d'un milieu gazeux ou liquide sur le métal [10]. Ce type de corrosion se produit en l'absence d'électrolytes et du courant électrique en présence d'une température très élevée.

II.4.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est la corrosion par transfert d'électrons en présence d'un électrolyte entre les sites anodiques et cathodiques du métal. Elle s'agit de transferts électroniques qui se produisent lorsqu'un métal est immergé dans une solution électrolytique. Ce contact se produit, généralement, de manière rapide et insidieuse, ce qui génère la création d'électrons et, par conséquent, une circulation de courant électronique est nécessaire.

II.4.3. Corrosion biologique

Elle est le résultat d'une action bactérienne sur le matériau métallique. Le processus biologique de ce type produit des substances corrosives telles que des acides organiques ou H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou des gaz comme le CO_2 et le SO_2 .

II.4.4. Corrosion liée aux facteurs mécaniques

En présence de contraintes mécaniques (internes ou externes), des phénomènes de corrosion peuvent se produire, tels que la friction, l'érosion, l'abrasion, les vibrations, etc.

II.5. Différentes formes de corrosion

Elle peut attaquer le matériau de nombreuses manières en dépendant de la nature et des conditions environnementales spécifiques existantes. Elle peut se présenter sous différentes formes qui en s'identifiant visuellement ou métallo graphiquement. On distingue deux formes à savoir la corrosion généralisée et la corrosion localisée :

II.5.1. Corrosion généralisée

Elle attaque une surface métallique d'une manière relativement uniforme. Elle progresse sur toute la surface du matériau exposé au milieu acide. Si la progression de cette corrosion

s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface du métal, on parle de corrosion uniforme.

II.5.2. Corrosion localisée

Elle se caractérise par une attaque très localisée. Elle est associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence des ions chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion (Figure 2) [11].

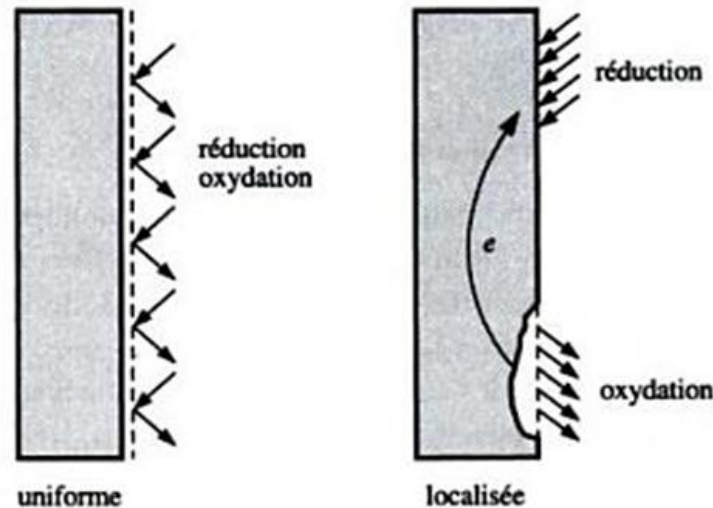


Figure 2. Corrosion uniforme et localisée de matériau.

Deux types de corrosion localisée peuvent être envisagés :

- Macroscopique (corrosion galvanique, corrosion par érosion, corrosion par grevasse, corrosion par piqûres) ;
- Microscopique (corrosion sélective, sous contrainte, intergranulaire, fragilisation par l'hydrogène).

III. Corrosion dans l'industrie chimique

III.1. Milieux corrosifs

Les acides forts les plus utilisés à l'échelle industriels sont l'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, formique, acétique,... Ces derniers sont utilisés pour le décapage et/ou le nettoyage des surfaces métalliques. De plus, ces acides sont employés dans plusieurs synthèses industrielles. Le plus utilisé à l'échelle industriel est l'acide chlorhydrique [12].

III.2. Corrosion des aciers dans l'industrie

La demande humaine en combustibles fossiles continue de croître même si des alternatives à ces énergies sont actuellement recherchées. Le pétrole et le gaz naturel représentent 60 % de toutes les demandes énergétiques mondiales [13]. C'est ainsi on ne s'attend pas à ce que la méthode conventionnelle d'extraction des combustibles fossiles disparaisse d'ici quelques décennies. L'extraction d'eau géothermique destinée à être utilisée comme source d'énergie est également primordiale. L'importance et son utilisation augmente. Les méthodes requises pour maximiser la production sont généralement comprennent la stimulation de la formation et le nettoyage ultérieur du puits, qui peuvent tous deux induire une corrosion environnement pour l'acier en cause, car il s'agit du principal matériau de construction des puits [14].

La corrosion mérite d'être étudiée dans les applications des champs pétrolifères, car les problèmes de corrosion représentent une grande partie des coûts totaux des sociétés productrices de pétrole et de gaz chaque année dans le monde. De plus, un contrôle approprié de la corrosion peut aider à éviter de nombreuses catastrophes potentielles pouvant causer de graves problèmes y compris les pertes de vie, les impacts sociaux négatifs et la pollution des ressources en eau et de l'environnement [15].

La corrosion dans les champs pétrolifères se produit à toutes les étapes, du fond de trou à l'équipement de surface et au traitement installations. Il apparaît sous forme de fuites dans les réservoirs, les tubages, les tubes, les pipelines et d'autres équipements [16]. Les problèmes de corrosion sont généralement liés à des problèmes de fonctionnement et d'entretien de l'équipement, conduisant à arrêts partiels et même totaux récurrents du procédé, entraînant des pertes économiques sévères [17]. De plus, Garcia-Arriaga et al. [17] ont rapporté que les coûts économiques liés à la corrosion du gaz naturel les usines d'adoucissement (corrosion au CO₂) et de raffinage du pétrole représentent entre 10 % et 30 % de l'entretien budget.

Dans l'industrie pétrolière, la corrosion générale et localisée sont les types les plus courants d'occurrences de corrosion. L'autre gros problème dans le fonctionnement des conduites d'écoulement est la corrosion interne [18], principalement due à la fissuration par corrosion sous contrainte. Martinez et al. [19] affirment que la combinaison de la corrosion et l'érosion est le principal problème de détérioration des canalisations. On a également noté récemment une augmentation de l'occurrence des problèmes de corrosion galvanique liés à l'utilisation de matériaux différents, ce qui a attiré beaucoup d'attention. Wilhelm [20] a rapporté que la situation la plus courante de couplage dissemblable matériaux dans les puits se compose d'un

train de tiges en alliage résistant à la corrosion en contact avec boîtier en acier de qualité inférieure. De plus, les contacts métalliques provoquent également une corrosion caverneuse dans l'occlusion entre le tube et le tubage.

III.3. Applications industrielles des aciers

L'industrie est généralement considérée comme un baromètre des métaux car elle est utilisée dans une variété d'activités industrielles. La consommation mondiale d'acier selon les secteurs économiques est les suivants [21] :

- Bâtiments et infrastructures de transport (51%) ;
- Equipements mécaniques (15%) ;
- industrie automobile (12%) ;
- Produits métalliques (11%) ;
- Autres transports (5%) ;
- Electroménagers (3%) ;
- Equipements électriques (3%).

IV. Protection contre la corrosion

Elle peut être examinée pour éviter plusieurs problèmes et assurer une certaine durée de vie des matériaux métalliques, cette protection consiste immédiatement de faire un choix entre les matériaux qui résistent aux milieux acides. Cependant, la solution employée doit être convenable avec les conditions efficaces pour la protection de l'environnement. Elles existent nombreuses méthodes de protection pour la lutte contre la corrosion comme exemple [22] :

IV.1. Protection par revêtements

Son principe consiste à protéger la surface du métal par une couche protectrice. Cette dernière est très efficace et la moins coûteuse [23, 24]. On distingue deux types de revêtement :

IV.1.1. Revêtement métallique

Ce revêtement est couramment utilisé pour la protection des surfaces métalliques contre la corrosion.

Le revêtement obtenu représente une barrière protectrice pour le métal, l'isolant des agents corrosifs et augmentant à la corrosion de la surface.

Le revêtement métallique peut être fait par :

- Electrochimie ;

- Immersion dans un bain de métal liquide ;
- Soudage ;
- Métallisation à la flamme.

IV.1.2. Revêtement non métallique

Il consiste à recouvrir la surface du métal par la peinture, le verni, le goudron, les polymères, l'ébonite, etc. Ces produits peuvent être contenir un certain avantages par rapport aux autres: (nettoyage à l'eau, bonne adhérence, excellente stabilité chimique, etc.).

IV.2. Protection électrochimique

Elle peut être changé le mécanisme de corrosion électrochimique du matériau à protéger en appliquant un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique devient très faible ou nulle.

On distingue deux types de protection :

IV.2.1. Protection cathodique

Elle consiste à imposer à la surface métallique un potentiel suffisamment plus bas pour que la vitesse de corrosion devient négligeable [25].

Deux méthodes de protection cathodique sont couramment utilisées en pratique :

- En utilisant une corrosion galvanique naturelle grâce à un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode et se corrode progressivement (ce que l'on appelle anode sacrificielle) ;
- Ou en utilisant un courant imposé avec une anode inerte. L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le matériau à protéger à un potentiel où la réaction anodique n'a pas lieu.

IV.2.2. Protection anodique

La protection anodique, pour sa part, consiste à inhiber la corrosion en retardant les réactions d'oxydation anodique par un processus appelé passivation (formation d'une couche d'oxyde à la surface (passive)) [26].

IV.3. Protection par inhibiteurs

Parmi les méthodes les plus utilisées pour la protection des métaux on trouve les inhibiteurs.

IV.3.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour protéger les matériaux métalliques contre la corrosion. Cette particularité est due au fait que le processus de traitement de la corrosion ne se limite pas au métal lui-même, mais s'effectue à travers l'environnement corrosif.

L'inhibiteur est une espèce chimique ajoutée en faible quantité au milieu corrosif pour retarder la corrosion d'un métal [27, 28]. Un inhibiteur possède des avantages suivants :

- Diminuer la vitesse de corrosion d'un matériau, sans modifier les propriétés physicochimiques ;
- Stable en présence des autres espèces du milieu environnant;
- Stable aux températures très élevées ;
- Efficace à faible concentration ;
- Convenable avec les normes de non-toxicité ;
- Peu onéreux.

IV.3.2. Classification des inhibiteurs

On distingue différentes méthodes pour la classification des inhibiteurs à savoir la formulation des produits, le domaine d'application, la réaction électrochimique, le mécanisme d'adsorption (Figure 3) [29].

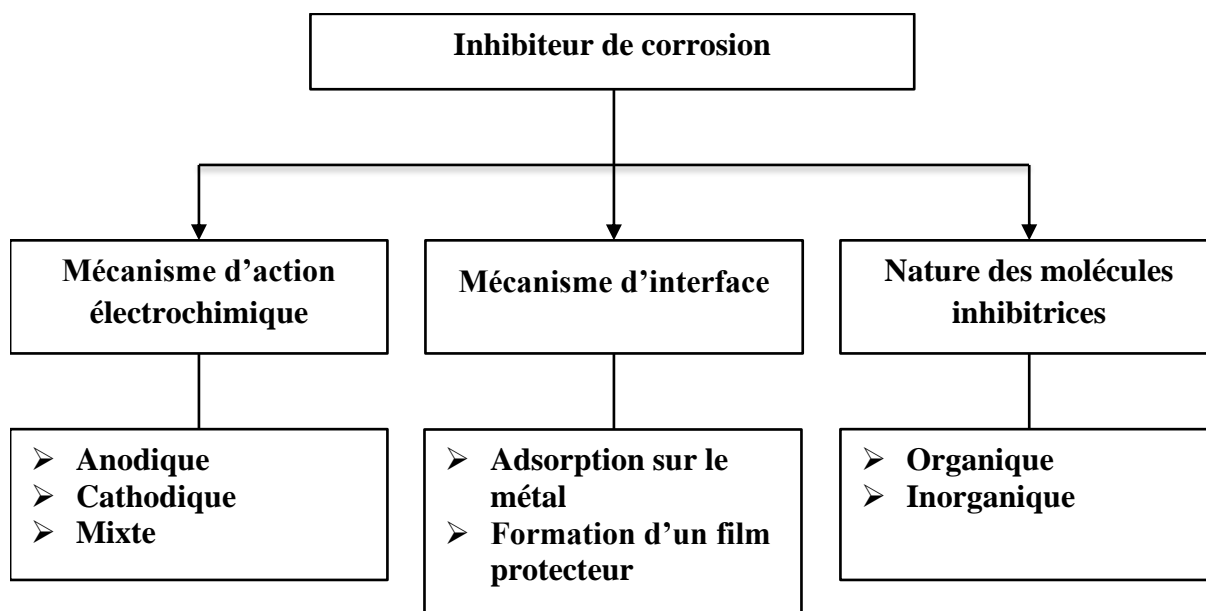


Figure 3. Classification des inhibiteurs de corrosion.

IV.3.2.1. Nature de l'inhibiteur

On peut citer deux types d'inhibiteurs dans la classification relative à la formulation :

a. Inhibiteurs organiques

De nos jours, les inhibiteurs organiques sont les plus utilisés par rapport aux inhibiteurs inorganiques en raison de leur écotoxicité [30]. Les composés organiques et les polymères présentent une augmentation en termes d'inhibiteur de corrosion. Ils possèdent au moins un site actif susceptible d'échanger des électrons avec le matériau à savoir l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels, permettant leur fixation sur le matériau sont les suivants: les amines, les hydroxyles, les carboxyles,....

La caractéristique structurelle importante qui détermine l'adsorption de ces composés sur le métal, elle dépend essentiellement de ces hétéroatomes [31, 32].

b. Inhibiteurs inorganiques

Les composés inorganiques sont les plus employés en milieux alcalin, neutre et rarement acide. Les composés inorganiques sont solubles en solution (anion ou cation) pour garantir une bonne efficacité d'inhibition. Les silicates, les phosphates, les chromates, les molybdates, sont les anions inhibiteurs minéraux de corrosion les plus importants. Dans ce type, on trouve principalement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions à savoir les hydroxyles [33- 36].

IV.3.2.2. Réactions partielles

On peut distinguer trois types des inhibiteurs qui sont différenciés selon leur catégorie liée au mécanisme réactionnel :

- Inhibiteurs anodiques ;
- Inhibiteurs cathodiques ;
- Inhibiteurs mixtes.

a. Inhibiteurs anodiques

Ils réduisent la densité de courant de dissolution du matériau et le sens du déplacement de potentiel de corrosion. De plus, plus la concentration en inhibiteur augmente plus la surface du métal diminue (Figure 4) [37].

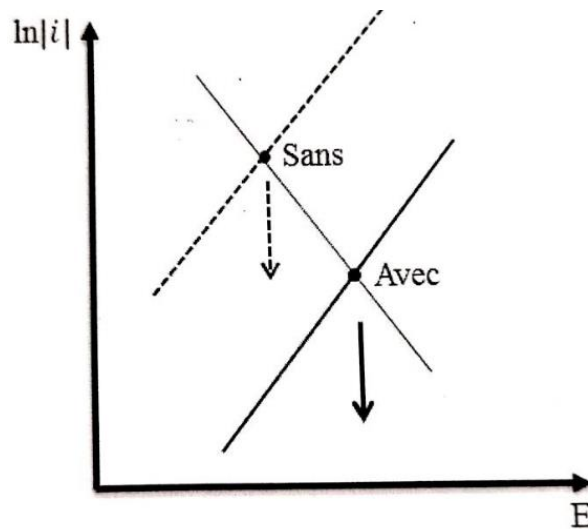


Figure 4. Action d'un inhibiteur anodique.

b. Inhibiteurs cathodiques

Le déplacement des cations vers les aires cathodiques favorise un blocage total ou partiel de surface active en formant une couche insoluble. Plus la densité du courant cathodique diminue plus le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs moins nobles (Figure 5).

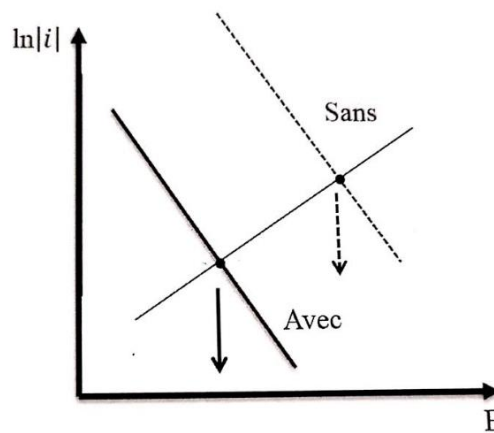


Figure 5. Action d'un inhibiteur cathodique.

c. Inhibiteurs mixtes

Ils influencent les réactions anodiques et cathodiques [38]. Ils abaissent la vitesse des réactions anodique et cathodique avec une faible variation du potentiel de corrosion (Figure 6) [39].

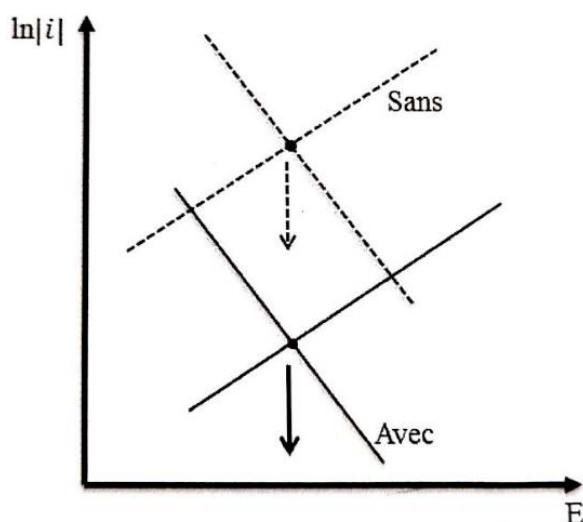


Figure 6. Action d'une inhibition mixte.

Les inhibiteurs de corrosion forment une couche protectrice à la surface du métal en modifiant les réactions chimiques par un blocage des centres anodiques ou cathodiques et voire les deux (Figure 7) [40].

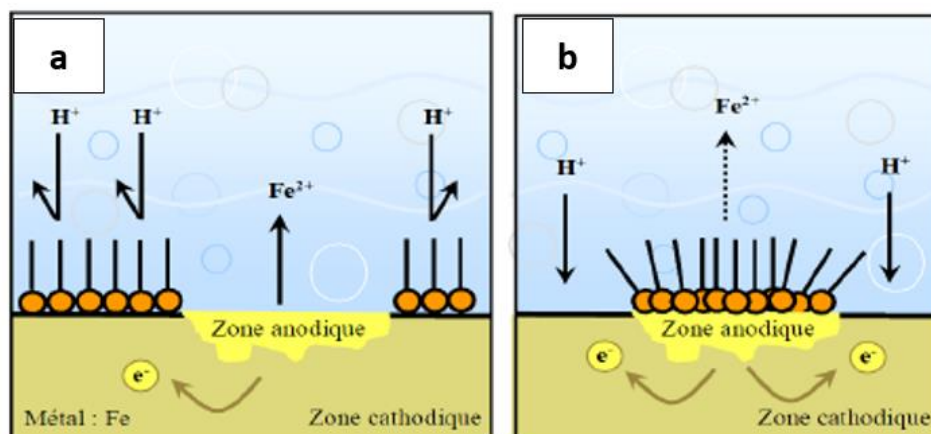


Figure 7. Formation des couches protectrices a) cathodiques et b) anodiques (cas d'une étude en milieu acide).

IV.3.2.3. Mécanisme d'adsorption

On peut citer plusieurs types d'inhibition qui agissent soit par adsorption, par passivation ou par précipitation.

a. Adsorption à la surface du métal

En général, les inhibiteurs agissent par adsorption en se fixant à la surface métallique qui empêche ainsi la réaction du milieu agressif. Cette fixation est principalement réalisée par le

site actif. De plus, les inhibiteurs organiques appartiennent à la plus grande catégorie d'inhibiteurs par adsorption. On peut citer deux modes d'adsorption : la physisorption et la chimisorption (Figure 8).

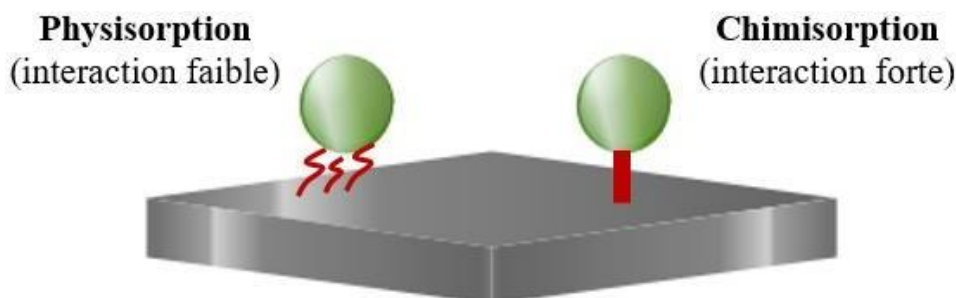


Figure 8. Schéma explicatif de mécanismes d'adsorption.

➤ Adsorption chimique - Chimisorption

L'adsorption chimique est le mode le plus intéressant entre l'inhibiteur et le matériau. Ce mode d'adsorption est le plus fréquent, il entraîne une efficacité inhibitrice plus élevée. Due à l'effet donneur et accepteur d'électrons entre les orbitales du matériau et la partie polaire de la molécule d'inhibiteur. Cela induit à la formation des liaisons chimiques très rigide car elles reposent sur des énergies de liaison plus élevées. Par conséquent, la molécule d'inhibiteur agit comme un électro-donneur en présence de l'atome du matériau [41, 42].

L'adsorption chimique est un processus irréversible pour chaque matériau. C'est un phénomène rapide, qui dépend de la température d'utilisation et caractérisé par l'énergie d'activation [43].

Le transfert d'électron se fait par l'effet donneur des orbitales ayant des électrons libres à savoir les cycles aromatiques, les hétérocycles, les doubles ou triples liaisons et aussi les doublets libres des hétéroatomes.

➤ Adsorption physique - Physisorption

La physisorption se fait par des liaisons de van der Waals ou bien des liaisons hydrogènes entre les fonction polaires des composés utilisés avec la surface métallique. Ce mode d'adsorption conserve l'identité aux composés adsorbés [44]. On cite trois types de forces d'interactions:

- Forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentées ;
- Forces polaires, résultant de la présence de champ électrique ;
- Liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

Le tableau 1 présente la différence entre les deux modes d'adsorption [45].

Tableau 1. Différence entre chimisorption et physisorption.

	Chimisorption	Physisorption
Interactions	Liaisons covalente (grande Affinité adsorbant/adsorbat)	Liaison fragile (liaison de Vander Waals)
Quantité Adsorbée	Nombre des centres de la surface (mono ou multicouche)	Superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène	Homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur	D'ordre de 20Kj/mol ou plus bas	D'ordre de 40kJ/mol ou plus haut
Vitesse	Lente	Rapide
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Plus élevés
Influence de l'élévation de La température	Faible	Décroit avec l'augmentation de la température

b. Inhibition par passivation

En général, les inhibiteurs minéraux agissent comme des inhibiteurs par passivation. Ils provoquent une passivation spontanée du matériau en abaissant également la vitesse de corrosion. De plus, la passivation est favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH de la surface du métal [46].

c. Inhibition par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel composé de sels minéraux de faible solubilité formés lors de la précipitation des composés de la réaction cathodique tout en stoppant la dissolution anodique [47]. Les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc font partie de cette catégorie, comme exemple d'inhibition par précipitation : la formation d'une couche sur le métal dans les eaux naturelles.

d. Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Il se trouve particulièrement dans les circuits de l'eau chaude des centrales thermiques. La plus faible quantité de sulfite de sodium ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, élimine les dernières traces d'oxygène et élimine également la corrosion [47].

V. Structure moléculaire des inhibiteurs

Les composés organiques sont employés comme des inhibiteurs en milieu acide. En particulier les composés hétérocycliques et les polymères ramifiés ou réticulés [48, 49] interviennent par l'adsorption à la surface métalliques, avant d'intervenir dans les mécanismes réactionnels pour abaisser la vitesse de corrosion.

Ces molécules inhibiteurs contiennent deux parties, polaire (hydrophobe) et non polaire (hydrophile), la première est constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène, par contre la 2^{ème} est constituée d'un ou plusieurs fonctions à savoir les esters, les acides, les hydroxyles,..... Le composé est lié à la surface par sa fonction, par contre la partie non polaire bloque partiellement la surface active (Figure 9) [50].

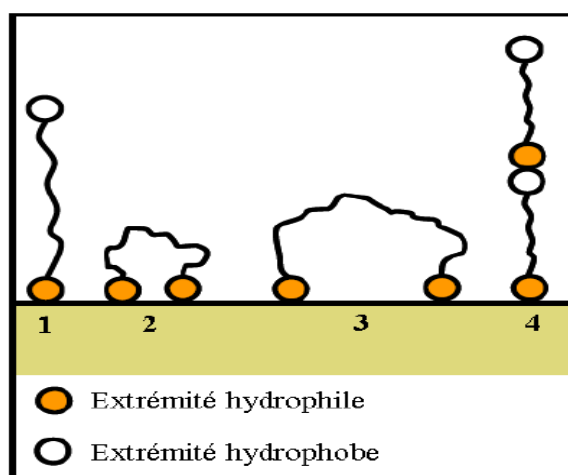


Figure 9. Modes d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal : adsorption simple (1); chélation de surface (2); pontage de surface (3) et adsorption en multicouche (4).

L'efficacité des inhibiteurs peut être influencée par des paramètres structuraux qui sont :

- Aire d'inhibiteur projetée sur la surface du métal [51, 52] ;
- Influence de la structure des molécules utilisées ;
- Importance de la configuration électronique ;
- Influence de la nature des radicaux.

V.1. Influence de la densité électronique

Les inhibiteurs les plus efficaces présentent plusieurs hétéroatomes ou groupes fonctionnels qui ayant la tendance pour former des liaisons covalente avec la surface métallique. De plus, l'efficacité inhibitrice croît avec la diminution de l'électronégativité des hétéroatomes dans l'ordre suivant [53] : $O < N < S < P$.

Les composés organiques possédant des doubles liaisons peuvent être donnés des efficacités inhibitrices en milieu corrosif, due à l'adsorption indifféremment sur des surfaces chargées positivement ou négativement.

V.2. Influence de la concentration

La relation entre le taux de recouvrement d'une surface par l'adsorption de l'inhibiteur et sa concentration est exprimée par une isotherme d'adsorption [54,55]. On distingue plusieurs mécanismes d'isothermes d'adsorption parmi lesquels on cite l'isothermes de Langmuir, Frumkin, Temkin [56].

V.2.1. Langmuir

La molécule organique inhibitrice forme une mono ou multicouche d'adsorption sur la surface métallique revêtue Θ , par contre la surface non revêtue $(1 - \Theta)$ réagit avec les milieux corrosif (absence de la molécule inhibitrice). Les centres actifs de la molécule inhibitrice adsorbée sur la surface métallique est fixée et que chaque centre active ne peut adhérer à une seule molécule. On peut négligée l'interaction entre les molécules adsorbées (Figure 10).

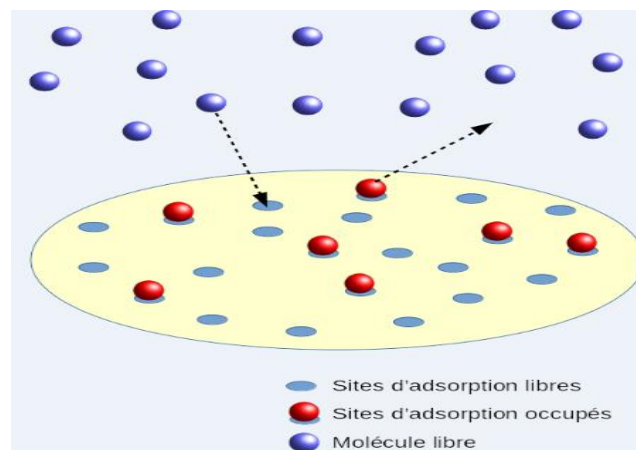


Figure 10. Principe du modèle de Langmuir pour l'adsorption de molécules sur une surface.

Par ailleurs, la vitesse d'adsorption d'une espèce chimique est proportionnelle à la concentration et à la fraction de centres actifs non revêtus, selon l'équation suivante :

$$V_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} (1 - \theta) C \quad (\text{I.1})$$

Par contre, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction des centres actifs revêtus selon l'équation suivante :

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

A l'équilibre, on a :

$$K_{\text{ads}}(1-\theta)C = K_{\text{des}}\theta \quad (\text{L.3})$$

Si on prend $K = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{des}}}$ étant la constante d'équilibre d'adsorption, cette relation devient :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{L.4})$$

De nombreux auteurs utilisent ce réarrangement plus simple pour exprimer la relation de Langmuir [57-59]. Le mécanisme de Langmuir présente les avantages ci-dessous:

- ✓ La surface du métal possède un nombre limité du centre actif, ce dernier fixe une site de la molécule inhibitrice ;
- ✓ Aucune interaction entre les composés adhérents sur la surface du métal ;
- ✓ Même chaleur d'adsorption dans tous les centres active (indépendante du taux de recouvrement).

III.2.2. Temkin

Ce mode d'adsorption présente une droite linéaire décroissante en fonction de la couverture de la surface métallique. Il a été montré que pour la couverture de la surface métallique uniforme par des interactions entre les particules adsorbées [60]. Ce mécanisme d'adsorption montre que la couverture de la surface métallique variée linéairement avec la concentration de la molécule inhibitrice. Par ailleurs, la variation de l'énergie libre standard décroît avec l'augmentation de la couverture de la surface métallique, ΔG_θ est calculée par l'équation ci-dessous :

$$\Delta G_\theta = \Delta G_0 - f \times R \times T \times \theta \quad (\text{L.5})$$

ΔG_θ Pour $\theta > 0$ ΔG_0 pour $\theta = 0$

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \left(\frac{1+bc}{1+\exp(-f)} \right) \quad (\text{L.6})$$

Avec b et f présentent respectivement la constante et le paramètre d'énergie. f est déterminé par la relation suivante:

$$f = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G_\theta)}{d\theta} \quad (\text{L.7})$$

Si f est grand, il existe un domaine de valeur de C pour lesquels $bc \gg 1$, l'équation devient alors :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(bc) \quad (\text{I.8})$$

III.2.3. Frumkin

Ce mode d'adsorption présente des interactions entre les composés inhibiteurs adsorbés. Il est déterminé par une méthode statistique à l'aide de l'équation ci-dessous [61]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f \times \theta) = K \times C \quad (\text{I.9})$$

La couverture de la surface métallique en fonction du logarithme de la concentration présente une allure sous la forme S. Ce mode d'adsorption est due à la formation d'une mono ou multicouche d'adsorption sur la surface et le degré d'hétérogénéité. La constante K peut être relié à la ΔG_0 à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (\text{I.10})$$

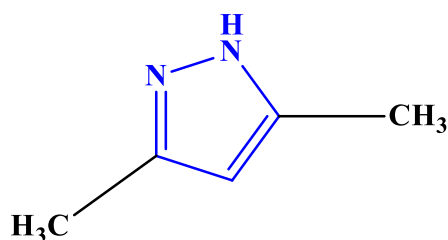
Les mécanismes d'adsorption de Langmuir et de Temkin sont estimés comme des cas particuliers du mécanisme de Frumkin. Ils peuvent être déterminés pour $f = 0$ ou $f \gg 0$.

VI. Molécules inhibitrices

Actuellement, à l'échelle industrielle les acides organiques et inorganiques sont largement employés pour le nettoyage des matériaux métalliques et ces alliages. Les molécules inhibitrices les plus utilisées dans ces conditions dépendent essentiellement des paramètres suivants à savoir la température, la solution corrosive et les espèces organiques et inorganiques dissouts [62]. La première expérience sur l'effet des solutions aqueuses sur les surfaces métalliques a été effectuée par Lomonosov entre 1743 et 1756 [63].

Par ailleurs, plusieurs molécules organiques ont été employées comme inhibiteurs en solution acide. Parmi lesquels on cite les composés qui possèdent des sites actives nitrogène (composés nitrogènes), les composés qui possèdent un hétéroatome de soufre (molécules inhibitrices soufrées) et aussi les composés possédant des groupes fonctionnels hydroxyles. Ces derniers possédant des hétéroatomes d'azote, de soufre et d'oxygène présentent des doublets libres à effet donneur des électrons. L'urée, le semicarbazide, le nitrile, l'éther, le quinoxaline, le diazépine, les polyesters, les résines époxydes, les polymères,... sont testés à des faibles

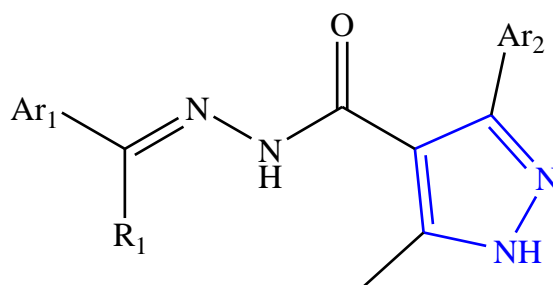
concentrations dans les solutions acides. Actuellement, les molécules possédant plusieurs fonctions aminées sont employées dans le domaine industriel pour le décapage. Quelques composés aminés agissent par fois comme des molécules inhibitrices cathodiques et conduisant à la diminution cathodique des protons [64]. Plusieurs recherches ont été effectuées sur l'application des pyrazoliques comme des molécules inhibitrices en milieu acide pour la protection de l'acier. Elle a obtenu une efficacité inhibitrice pour la molécule de 3,5-diméthyl-pyrazole (DP) de l'ordre de 83% à une concentration optimale (Figure 11) [65].



3,5-diméthyl-1H-pyrazole

Figure 11. Structure de (DP).

Paul et al. [66] ont étudié le comportement inhibiteur des molécules synthétisées (AMPC et ACPC) pour protéger la surface métallique contre la corrosion en milieu acide (HCl 15%) (Figure 12). L'inhibiteur AMPC et ACPC à une concentration optimale de 300 ppm ont montré respectivement une efficacité d'inhibition de 98,26% et 96,21% à 303 K. Les paramètres thermodynamiques affichent que les deux inhibiteurs ont suivi une adsorption mixte et les résultats de la polarisation suggèrent le retardement des réactions cathodiques et anodiques en présence des inhibiteurs. Le mécanisme de Langmuir suggère une adsorption monocouche des inhibiteurs sur le matériau utilisé.



AMPC : $R_1 = \text{CH}_3$; $\text{Ar}_1 = \text{p-CH}_3\text{OPh}$; $\text{Ar}_2 = \text{p-CH}_3\text{OPh}$

ACPC : $R_1 = \text{H}$; $\text{Ar}_1 = \text{p-ClPh}$; $\text{Ar}_2 = \text{p-ClPh}$

Figure 12. Structure des composés AMPC et ACPC.

Quatre dérivés de pyrazole (1-4) pertinents sur le plan industriel, différent par la nature de leurs substituants, ont été synthétisés (Figure 13). Et leur inhibition de la corrosion acide a été étudiée pour l'acier doux en utilisant des approches expérimentales et computationnelles. Les résultats ont montrés que la capacité d'inhibition de ces pyrazole était dépendante du substituant et de la concentration. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale dans l'ordre suivant : 4 (94.88%) > 3 (91.47%) > 2 (90.90%) > 1 (89.77%). Par des études électrochimiques, ces matériaux ont agi comme des molécules inhibitrices de type mixte et leur adsorption a obéi au mécanisme de Langmuir. Les simulations DFT et MD, et corrélées avec les résultats expérimentaux [67].

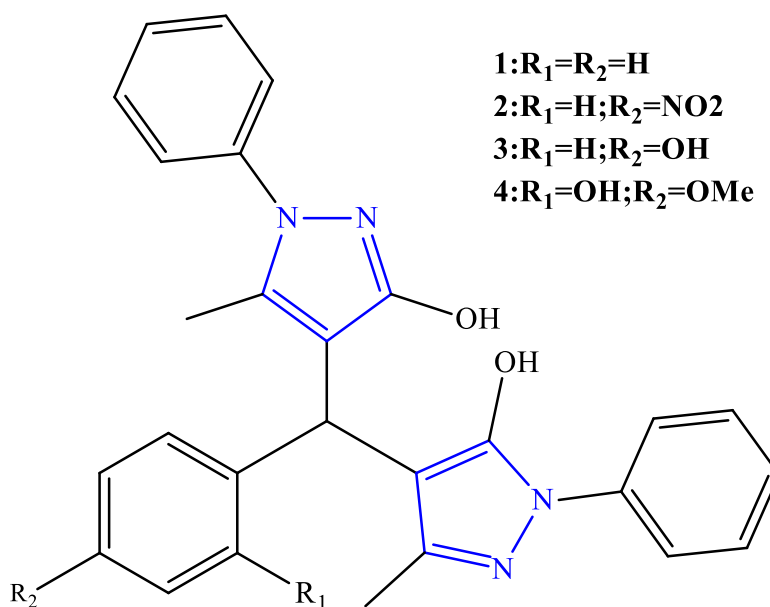


Figure 13. Structure des quatre dérivés de pyrazole (1-4).

La pyrazole pyridine P1 et l'acide pyrazole benzoïque P2 ont été synthétisés et évalués en tant que inhibiteurs pour protéger le métal dans une solution acide (Figure 14). L'évaluation a été réalisée par l'EIS, la PPD et la mesure de la perte de poids. Les deux dérivés (P1 et P2) présentent une excellente efficacité inhibitrice à une faible concentration et agissant comme des molécules inhibitrices mixtes. Le dérivé P2 de l'acide benzoïque a montré une plus grande efficacité que le P1, ce qui pourrait être attribué au groupe carboxyle qui est se trouve en position para par rapport à la fonction amine. Les résultats montrent également qu'ils obéissent au mécanisme de Langmuir. La relation entre les structures moléculaires et les efficacités d'inhibition de P1 et P2 ont été réalisées théoriquement [68].

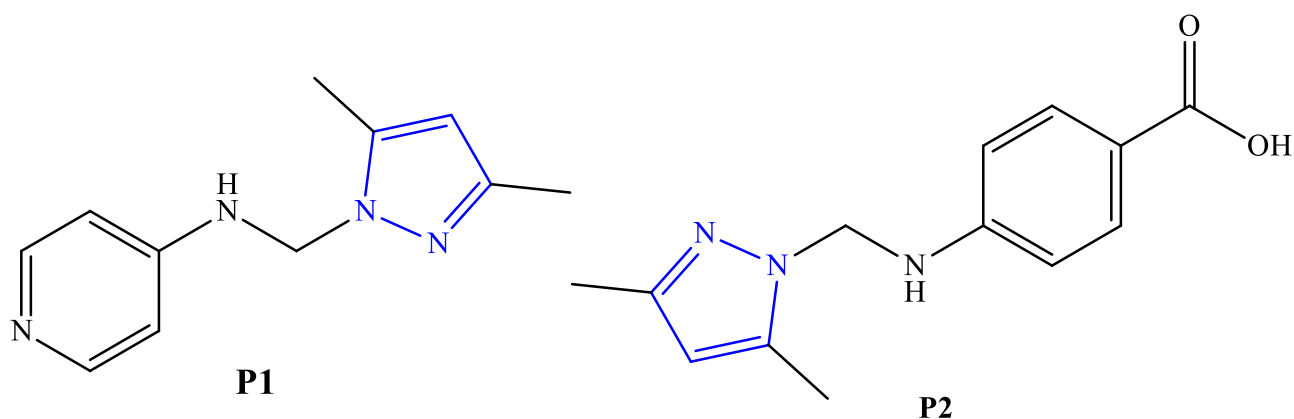


Figure 14. Dérivés de pyrazole P1 et P2.

Les efficacités inhibitrices de deux composés à savoir le 4-bis-(3,5-diméthyl-1H-pyrazolyl) méthylamino benzonitrile (F1) et le 4-bis-(1Hpyrazolyl) méthylamino benzonitrile (F2) ont été préparés et étudiés contre la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M par des mesures de perte de poids et électrochimiques (Figure 15). L'efficacité d'inhibition en utilisant l'étude gravimétrique a atteint 92,4% pour F1 et 92,3% pour F2 à la concentration la plus élevée 10^{-3} M. Ils agissent comme des inhibiteurs de type mixte selon le mécanisme de Langmuir. Les diagrammes d'impédance selon la présentation de Nyquist et la méthode DFT ont confirmé les résultats expérimentaux [69].

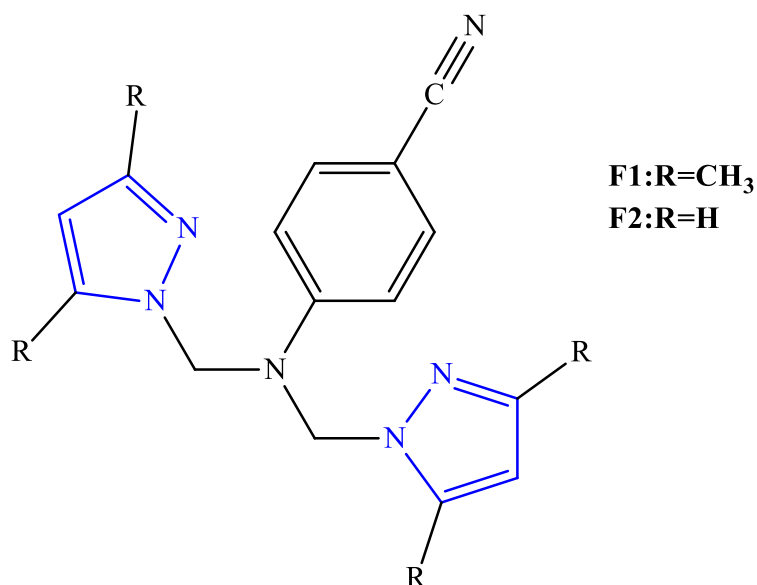


Figure 15. Dérivés de pyrazole F1 et F2.

Cherrak et al. [70] ont étudié l'influence de deux inhibiteurs de corrosion tels que le 1,1-propane-1,3-diyl bis(5-méthyl-1Hpyrazole-3-carbohydrazide) (P2PZ) et le 1,1-oxy bis (éthane

-2,1-diyl) bis (5-méthyl-1Hpyrazole-3-carbohydrazide) (O2PZ)) pour la protection de l'acier au carbone en milieu acide en utilisant respectivement la perte de masse, les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée avec du (P2PZ) (Figure 16). Les courbes de polarisation suggèrent que le P2PZ et l'O2PZ agissent comme des inhibiteurs mixte et suivent l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Leur efficacité croît avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs étudiés et décroît avec l'accroissement de la température.

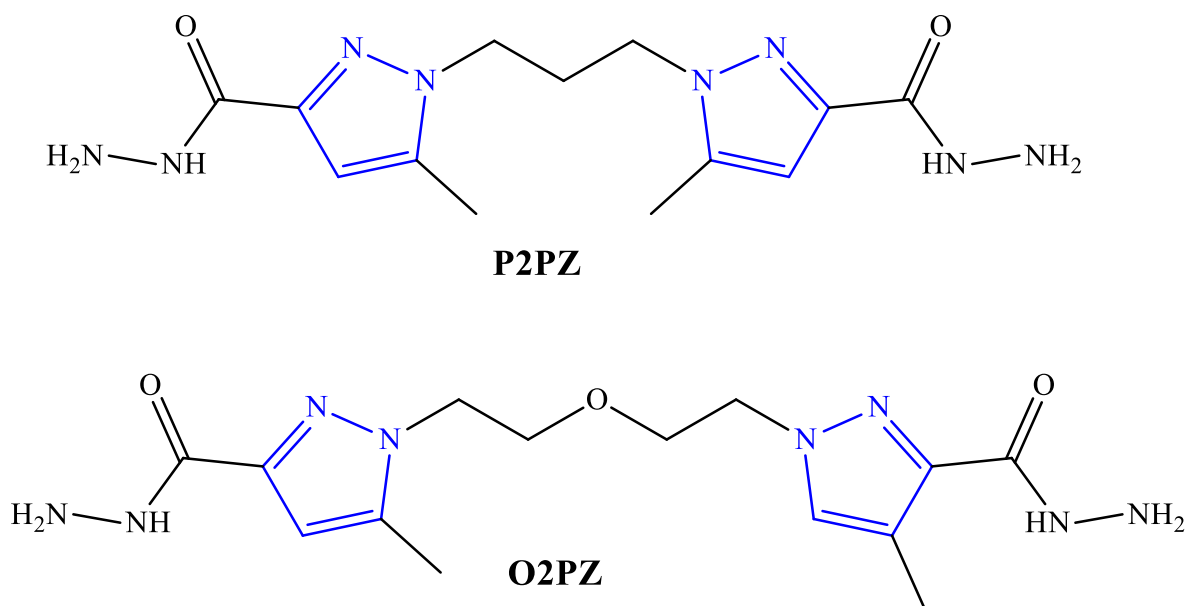


Figure 16. Structure des Dérivés de pyrazole P2PZ et O2PZ.

Mechbal et al [71] ont testés deux molécules inhibitrices tels que le N1,N1,N5,N5-tétra bis-(3,5-diméthyl-1H pyrazole-1-yl) méthyl naphthalène-1,5-diamine (NPDM) et le N1,N1,N5,N5-tétra bis-(1H pyrazolyl) méthyle naphthalène-1,5-diamine (NPD) contre la corrosion de l'acier doux en milieux sulfurique (Figure 17). Ces dernières ont été confirmées comme de bons inhibiteurs de corrosion et leur efficacité était respectivement dans l'ordre de 92 et de 82% pour une concentration optimale de 10^{-3} M.

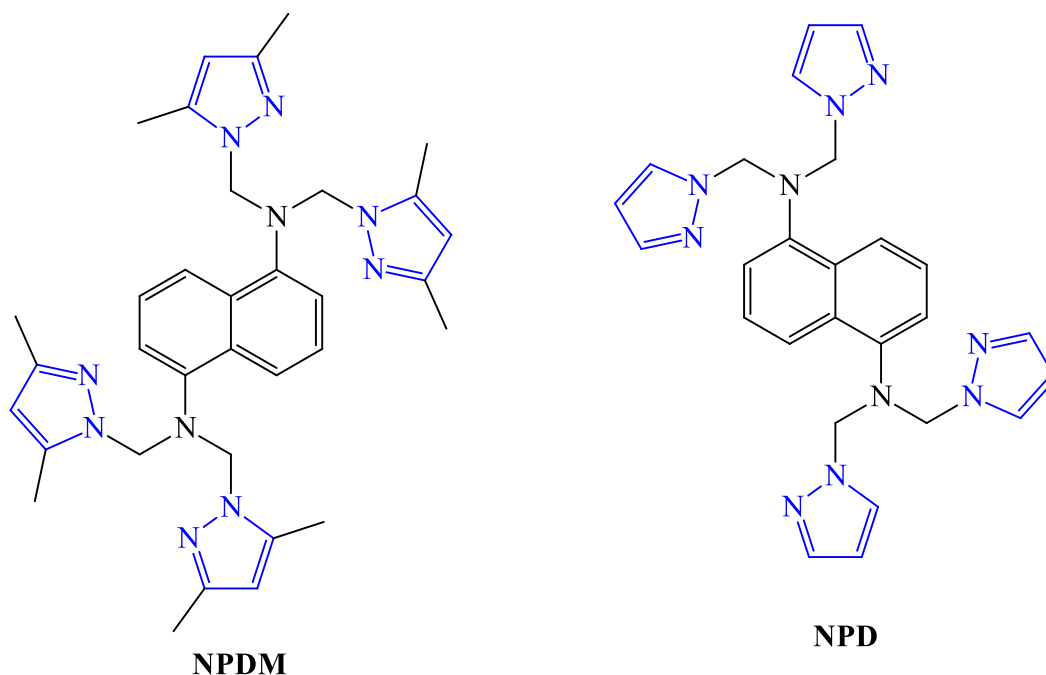


Figure 17. Structure des Dérivés de pyrazole NPDM et NPD.

L'effet de quelques composés synthétisés, à savoir les dérivés de pyrimidine-pyrazole contre la corrosion des surfaces métalliques en milieu acide. L'efficacité inhibitrice a été étudiée par les techniques gravimétriques et électrochimiques [72]. L'efficacité inhibitrice des composés étudiés dépendra de la concentration et de la nature de l'inhibiteur. Les résultats obtenus à 10^{-3} M indiquent que les molécules inhibitrices suivantes 2-(2,3-dihydroxy-1H pyrazolyl) methylamino pyrimidine-4,6-diol (81%) et le 2-bis-(1H pyrazolyl)methylamino pyrimidine-4,6-diol (92%) sont de bons inhibiteurs (Figure 18).

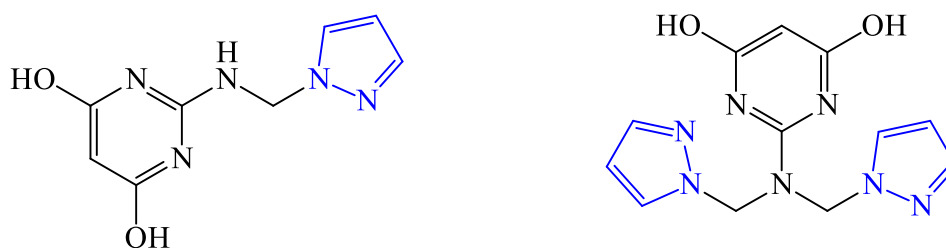


Figure 18. Structure des Dérivés de dérivés de pyrimidine-pyrazole.

El Ouadi et al. [73] a étudié l'influence de la molécule inhibitrice suivante acide 11-bis(1H pyrazolyl) méthylamino undécanoïque (L4) contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide, en utilisant la méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques stationnaires (PPD) et transitoires (SIE) (Figure 19). En plus, la théorie de la densité fonctionnelle et la simulation de dynamique moléculaire ont été employées. La performance de protection de la molécule croît avec l'augmentation de la concentration ainsi qu'avec la température du milieu

agressif pour atteindre une valeur de 99,5% à 10^{-3} M et à la température de 308 K. On constate que la molécule L4 est un inhibiteur mixte de corrosion à prédominance anodique. Les résultats de la cinétique ont montrés qu'elle y a une adsorption chimique sur la surface métallique et suit le mécanisme d'isotherme de Langmuir. Les résultats de DFT et de SDM sont en corrélation avec les résultats obtenus expérimentalement.

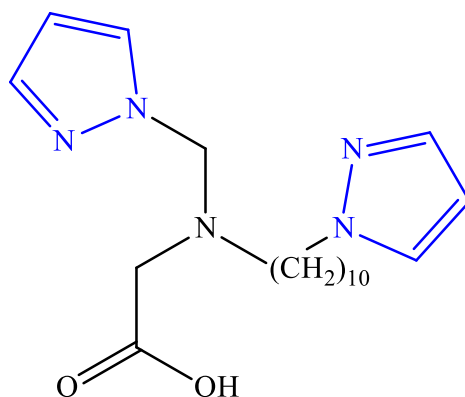


Figure 19. Structure de composé L4.

VII. Application des molécules organiques pyrazoliques

Un hétérocycle forme la chaîne de base pour plusieurs variété de molécule d'intérêts chimiques, industriel, pharmacologiques et biologiques [74-76]. Pour cela, les chercheurs ont fait la synthèse des molécules hétérocycliques pour la protection des surfaces métalliques et qui présentent une bonne efficacité inhibitrice [77-80]. L'élaboration de nombreuses molécules hétérocycliques inhibitrices présentent un intérêt biologique très intéressant, également elle a obtenue par les réactions de condensation ou de diels alder [81-87]. De ce fait, la chimie hétérocyclique contenant l'azote, l'oxygène et les ouf représente un intérêt très important pour les chercheurs [80-86]. Parmi ces hétérocycles, les dérivés du pyrazole qui sont des structures hétérocycliques très importantes sur le plan pharmacologique, et centrales dans de nombreux complexes biologiquement actifs (Figure 20) [88-95].

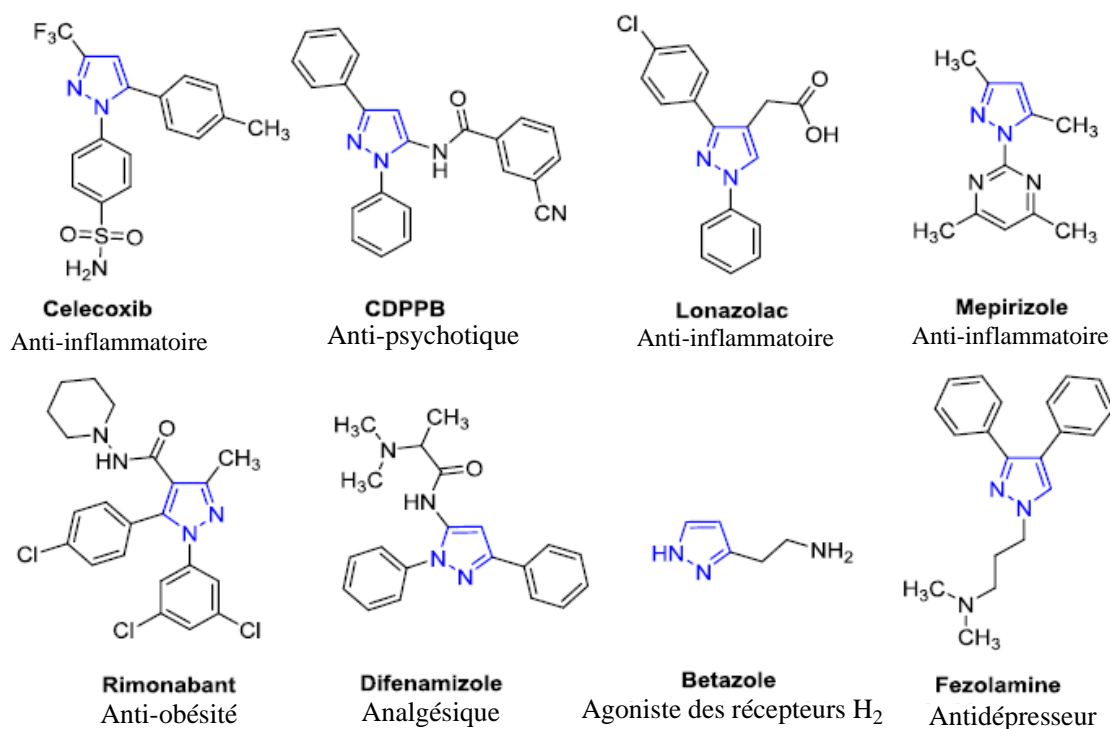


Figure 20. Médicaments pharmaceutiques contenant une unité pyrazole.

Les N-hétérocycles aromatiques, tels que le pyrazole (Figure 21), font partie de cycles aromatiques qui contiennent un hétéroatome de nitrogène avec un doublet libre située sur un orbitale dans le plan. Egalement, ils contiennent des orbitales vides à basse énergie, et des orbitales anti-liantes d'hétérocycles, perpendiculaires au plan moléculaire. Donc, ces molécules hétérocycliques présentent à la fois des liaisons donneur et accepteur d'électrons [96]. Les propriétés énergétiques et la planéité des molécules étudiées rendent ces dernières aromatiques non encombrées. Par ailleurs, l'encombrement dépend essentiellement de la présence des radicaux libres, de leur taille la plus petite et de leur position sur la chaîne.

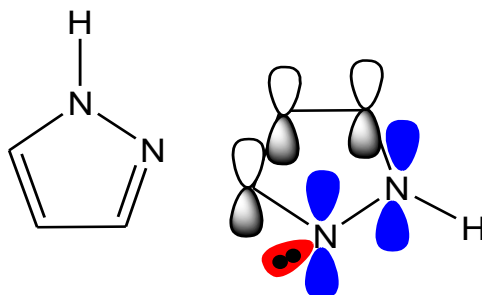


Figure 21. Formule de pyrazole.

La présence de plusieurs centres réactifs dans les pyrazole donne nombreux activités, faisant de ces hétérocycles un très précurseur dans l'élaboration de nouvelles molécules inhibitrices susceptibles de donner des activités biologiques importantes.

VIII. Evolution et les domaines d'application de pyrazole selon la base de données de Scopus

Les composés organiques chimiques dérivés du pyrazole ont été toujours d'un grand intérêt dans différentes domaines ; chimiques, biochimiques, pharmacologiques et médicinales...etc. La figure 22 présente l'évolution de la recherche scientifique associée aux dérivés des pyrazole entre 1888 et 2023. Tandis que, la figure 23 montre différents domaines d'application de cette famille pendant la même période d'après la base de données « Scopus ». D'après les figures, il est bien observé que dans les dernières 20 ans, les recherches associées aux applications de la famille du pyrazole présentent une évolution scientifique croissante et intéressante dans plusieurs domaines, et que ces dérivés ayant des applications similaires dans la biochimie, médecine et pharmacie... etc.

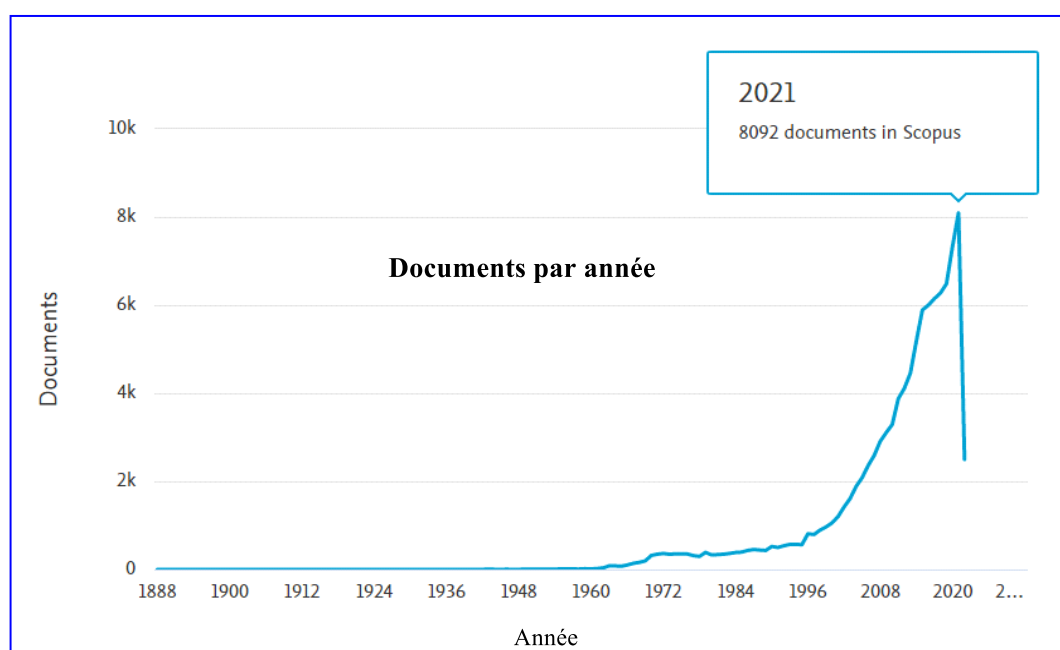


Figure 22. Evolution de la recherche scientifique associée aux dérivés du pyrazole selon les données de Scopus.

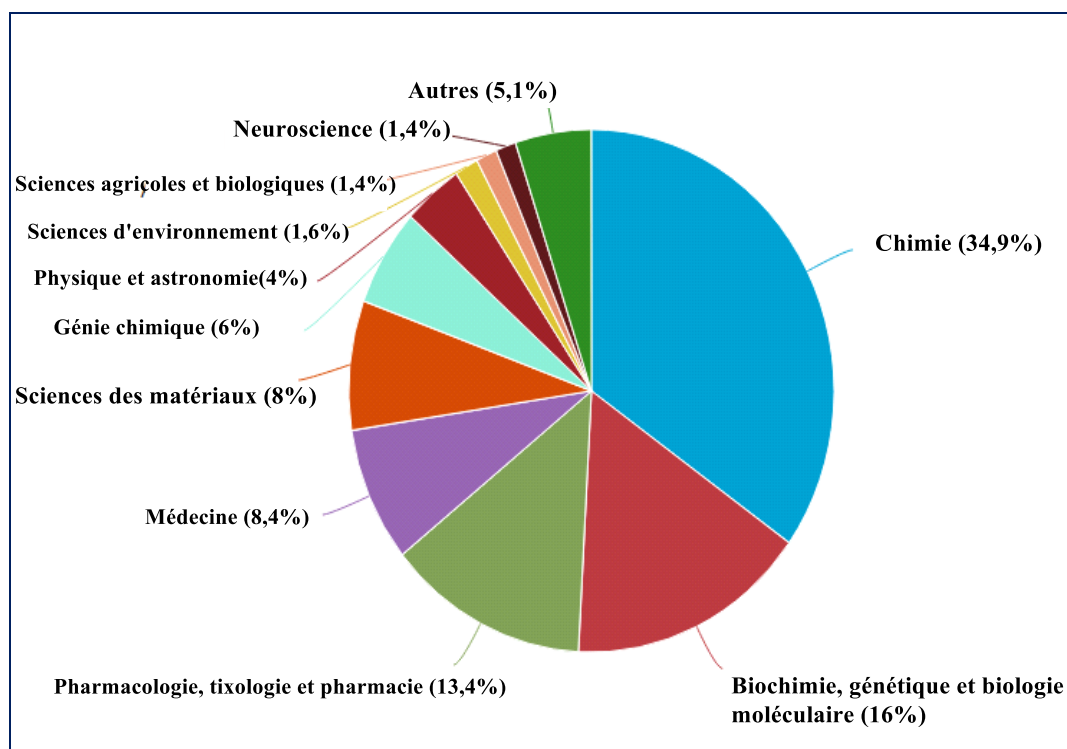


Figure 23. Domaines d'application du pyrazole selon données de Scopus entre les années de 1988 jusqu'à 2022.

IX. Conclusion

La corrosion génère un problème très important économiquement et scientifiquement reconnue, les composés organiques sont les plus employés pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion dans différents milieux agressifs. Ainsi, plusieurs études ont été réalisées par l'utilisation des inhibiteurs organiques pour la protection de l'acier au carbone dans un milieu acide. Ceci nous a poussés à étudier l'effet de nouveaux inhibiteurs à base de composés organiques. Les composés inhibiteurs agissent selon plusieurs modes, ce qui leur assure des excellentes efficacités inhibitrices différentes selon l'environnement étudié. Par ailleurs, nous avons présenté l'aspect général de l'inhibition de corrosion pour les surfaces métalliques dans le milieu acide (1M HCl). Dans ce contexte, nous proposons d'étudier la performance contre la corrosion de l'acier dans un milieu acide en utilisant trois types d'inhibiteurs organiques. Cette étude consiste à évaluer le pouvoir inhibiteur de nos inhibiteurs par différentes méthodes : perte de poids, courbe intensité-potentiel, et spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons fait appel à une technique d'analyse de surface du film protecteur formé sur le métal en présence d'inhibiteur par le microscope électronique à balayage.

Dans le chapitre suivant, nous exposons les techniques et les conditions expérimentales utilisées.

Références bibliographiques

- [1] ISO 8044:2015, Corrosion of metals and alloys-Basic terms and definitions.
- [2] (CEN), European committee for standardization, 1999. EN ISO 8044
- [3] NACE, International measures of prevention, application and economics of corrosion technologies study, 3 (2016).
- [4] B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [5] C. Hansson, The impact of corrosion on society, Metallurgical and Materials Transactions A, 42 (2011)2952-2962
- [6] Z. C. Petrović, Catastrophes caused by corrosion, Military Technical Courier /Vojnotehnicki Glasnik, 64 (2016) 4.
- [7] G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson, Corrosion cost and preventive strategies in the United States, 2002.
- [8] F. Balbaud, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presses Mines ParisTech, 2011.
- [9] F. Balbaud, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presses Mines ParisTech, 2011.
- [10] R. Perin, J.P, Ccharff. Chimie industrielle, 2nd Edition, (1999), 240-241
- [11] J. Carrick, Studies in Australian Lamiaceae. Eichlerago, a new genus allied to Prostanthera, J. Adelaide Bot. Gard. 1(2), 1977, 115-122.
- [12] Labjar, Najoua ,Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HC1 1M par un composé organo-phosphaté, thèse (2010).
- [13] Z. Panossian, N.L.d. Almeida, R.M.F.d. Sousa, G.d.S. Pimenta, L.B.S. Marques, Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review, Corrosion Science, 58 (2012) 1-11.
- [14] M.M. Osman, M.N. Shalaby, Some ethoxylated fatty acids as corrosion inhibitors for low carbon steel in formation water, Mater. Chem. Phys., 77 (2003) 261-269.
- [15] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, Corros. Sci., 51 (2009) 761-768.

- [16] S. Nešić, W. Sun, Corrosion in Acid Gas Solutions, in: J.A.R. Editor-in-Chief: Tony (Ed.) Shreir's Corrosion, Elsevier, Oxford, (2010) 1270-1298.
- [17] V. Garcia-Arriaga, J. Alvarez-Ramirez, M. Amaya, E. Sosa, H₂S and O₂ influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3 M diethanolamine, Corros. Sci., 52 (2010) 2268-2279.
- [18] S. Ghareba, S. Omanovic, Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of 'green' corrosion inhibitors, Corros. Sci., 52 (2010) 2104-2113.
- [19] D. Martínez, R. Gonzalez, K. Montemayor, A. Juarez-Hernandez, G. Fajardo, M.A.L. Hernandez- Rodriguez, Amine type inhibitor effect on corrosion–erosion wear in oil gas pipes, Wear, 267 (2009) 255-258.
- [20] S.M. Wilhelm, Galvanic Corrosion in Oil and Gas Production: Part 1—Laboratory Studies, Corrosion, 48 (1992) 691-703.
- [21] Olivier Pasquier - 07 avril 2020. <http://www.bsi-economics.org/1109-economie-acier-activite-cyclique-soumise-pression-environnementale-op>.
- [22] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205.
- [23] A. Abdel, M. Madkour, Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys : A review, J. Mol. Liq., 2018.
- [24] M. F. Montemor, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, Surf. Coat. Technol, 2014.
- [25] A. M. Berendsen, Cathodic Protection, in Marine Painting Manual, 1989.
- [26] C. Verma, J. Haque, M. A. Quraishi, et E. E. Ebenso, Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: A review, J. Mol. Liq., 2018.
- [27] NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection, V4, (1965) 79-80.
- [28] Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions (ISO 8044:1999), Edition 1, (2000).
- [29] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, (1993).

- [30] 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).
- [31] G. Schmitt, Application of inhibitors for acid media : Report prepared for the european federation of corrosion working party on inhibitors, British Corrosion Journal., 19 (1984) 165-176.
- [32] P. Muthukrishnan, P. Prakash, K. Shankar, Stigmasterol extracted from ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl, Arab. J. Chem., 12 (2019) 3345-3356.
- [33] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [34] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [35] M. Koudela, J. Sancher, J. Augustinsky, J. Electrochem. Soc., 129, 1186 (1982).
- [36] G.H. Nancollas, Corrosion, 39, 3, 77 (1983).
- [37] J. Amouroux, S. Jeanin et J. Jalbot, Ann. Univ. Ferrara, Ser.V, Suppl.N° 4, (1966) 239.
- [38] M. Dupart. Thèse de Doctorat d'état, INP Toulouse, France, (1981).
- [39] J. Benard, A. Michel, J. Philibert. Métallurgie générale, Masson (1969) 608.
- [40] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, C.C. Nahan, Ed, NACE, Houston (1973) 28-41.
- [41] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [42] N. Hackerman, A.C. Makrides. Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metals, Ind. Eng. Chem., 46 (1954) 523-527.
- [43] M. S. Idrissi, Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable ur45n dans différents milieux, Ph.D. thesis, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat (2016).
- [44] K. Khaled, M. Qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards al corrosion in acid solution : Chemical, electrochemical and theoritical studies, Mater. Chem. Phys., 113 (1) (2019) 150-158.

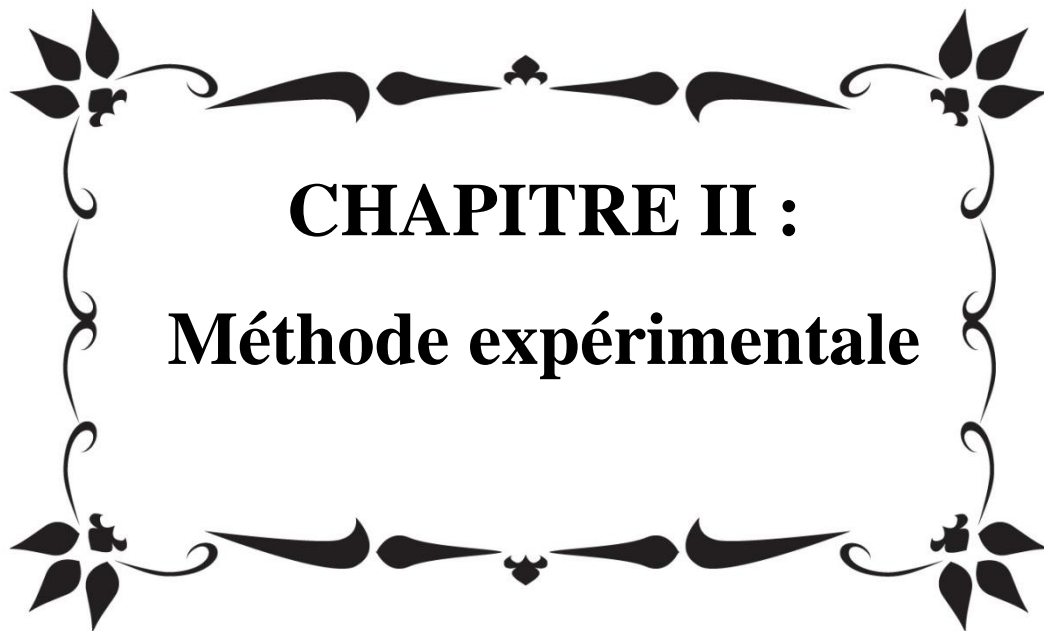
- [45] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) p. 255.
- [46] E. McCafferty; J. Electrochem., Soc, 12(3) (1979) 385.
- [47] C. Fiaud, Maurin; Atmospheric corrosion and its inhibitors, 5eme Symposium europeen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, (1980) 1223.
- [48] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J., 5, 270 (1970).
- [49] A. Lgamri, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre: 1877 (2000).
- [50] D. C. Zocher, Mater. Perform., 15, 33 (1976).
- [51] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 112, 138 (1965).
- [52] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion, 20, 407 (1968).
- [53] B. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S. Arman, Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media, Corros. Sci., 75 (2013) 269-279.
- [54] Z. Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis, Ellis Horwood; Halsted Press, 1976.
- [55] A.J. Bard, L.R. Faulkner, N. Y. (1980) 633.
- [56] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science & Business Media, 2010.
- [57] K. Babić-Samardžija, K. Khaled, N. Hackerman, Appl. Surf. Sci. 240 (2005) 327–340.
- [58] B. Ramesh Babu, K. Thangavel, Anti-Corros.Methods Mater.52 (2005) 219–225.
- [59] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenée, Mater. Chem. Phys., 87 (2004) 18–23.
- [60] J.O'M .Bockris and D. B. Matthews, J. Electroanal. Chem., 9 (1965) 325-327
- [61] A. Frumkin, Prog. Surf.Sci. 8 (1977) i–ii.
- [62] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Ainane, M. charrouf, A. Bennamara, O. Tanane, B.Hammouti, Corrosion inhibition of carbon steel in acidic media by Bifurcaria bifurcata extract,Chem Eng Commun., 196 (2009) 788-800.

- [63] A. Subramania, N. Kalyanasundaram, R. Sathiyapriya, S. Muralidharan, T. Vasudevan, Polymeric corrosion inhibitors-an overview, *Bull. Electrochem*, (2004) 49-58.
- [64] A. Groysman, *Corrosion for Everybody: Springer Sci. Rev.*, 2009.
- [65] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, 16 (2000) 245.
- [66] P.K. Paul, M. Yadav, I.B. Obot, Investigation on corrosion protection behavior and adsorption of carbohydrazide-pyrazole compounds on mild steel in 15% HCl solution: Electrochemical and computational approach, *J. Mol. Liq.*, 314 (2020) 113513. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113513>.
- [67] C. Verma, V.S. Saji, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Pyrazole derivatives as environmental benign acid corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and computational studies, *J. Mol. Liq.*, 2020, 298, 111943. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111943
- [68] F. El Hajjaji, F. Abrigach, O. Hamed, M.V.M. de Yuso and M. Algarra, Corrosion resistance of mild steel coated with organic material containing pyrazol moiety, *Coatings*, 2018, 8, no. 10, 330.
- [69] Y. Kaddouri, A. Takfaoui, F. Abrigach, B. Hammouti, R. Touzani and H. Sdassi, Tridentate pyrazole ligands: Synthesis, characterization and corrosion inhibition properties with theoretical investigations, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2017, 8, no. 3, 845–856.
- [70] K. Cherrak, O.M.A. Khamaysa, H. Bidi, M. ElMassaoudi, Ismat A. Ali, S. Radi, Y. ElOuadi, F. El-Hajjaji, A. Zarrouk, A. Dafali. Performance evaluation of newly synthesized bi-Pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acid environment. *J. Mol. Struct.*, 132925 (2022) 00594-4. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132925>
- [71] N. Mechbal, M.E. Belghiti, N. Benzbiria, Chin-Hung Lai, Y. Kaddouri, Y. Karzazi, R. Touzani, M. Zertoubi, Correlation between corrosion inhibition efficiency in sulfuric acid medium and the molecular structures of two newly eco-friendly pyrazole derivatives on iron oxide surface. *J. Mol. Liq.*, 331 (2021) 115656.
- [72] N. Arrousse, R. Salim, Y. Kaddouri, A. Zarrouk, D. Zahri, F. El Hajjaji, R. Touzani, M. Taleb, S. Jodeh. The inhibition behavior of two pyrimidine-pyrazole derivatives against corrosion in hydrochloric solution: Experimental, surface analysis and in silico

- approach studies, Arab. J. Chem.,13 (2020) 5949-5965.<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.030>.
- [73] Y. ElOuadi, M.Lamsayah, H.Bendaif, F.Benhibad, R.Touzani, I.Warad, A.Zarrouke, Electrochemical and theoretical considerations for interfacial adsorption of novel long chain acid pyrazole for mild steel conservation in 1 M HCl medium, Chem. Data Collect. 31 (2021) 100638. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100638>
- [74] S. Kumar, R. Saini, H. Singh, Silver selective benzimidazol-2 (1 H)-one based, sulphur-containing podands. Incl .Phenom .Macrocycl .Chem, 11 (1991) 115-119.
- [75] B. Benali, A. Assyry, A. Boucetta, Z. Lazar, B. Lakhrissi, Thermal, structural, and conformational study of the benzimidazolone molecule, Res. Chem. Intermed., 41(2015) 821-830.
- [76] E. Taherian, G. Khodarahmi, M.R. Khajouei, F. Hassanzadeh, N. Dana, Synthesis and cytotoxic evaluation of novel quinoxalinone derivatives with substituted benzimidazole in position 3, Res Pharm Sci., 14(2019) 247.
- [77] N. Abad, K Chkirate, F.A. Ostoot, L. V. Meervelt, S. Lahmidi, S. Ferfra, Y.Ramli E.M .Essassi, Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and density functional theory study of 1-nonyl-3-phenylquinoxalin-2-one. Acta Cryst., E77(2021)1037-1042.<https://doi.org/10.1107/S2056989021009737>.
- [78] Y. Bouzian, Y. Sert, K. Karrouchi, L. V. Meervelt, K. Chkirate, L. Mahi, N. H. Ahabchane, A. Talbaoui, E.M. Essassi, Synthesis, spectroscopic characterization, DFT, molecular docking and in vitro antibacterial potential of novel quinoline derivatives. J. Mol. Struct., 1246(2021)131217
- [79] K. Chkirate, S. Fettach, M. Hafi, K. Karrouchi, B. Elotmani, J.T. Mague, S. Radi, M. Faouzi, N. Adarsh, E.M. Essassi, Y. Garcia, Solvent induced Supramolecular Polymorphism in Cu(II) Coordination complex build from 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine: Crystal structures and anti-oxidant activity, Inorg. Biochem., 208(2020)111092.
- [80] M. Ellouz, N.K. Sebbar, I. Fichtali, Y. Ouzidan, Z. Mennane, R. Charof, E.M. Essassi, Synthesis and antibacterial activity of new 1, 2, 3-triazolylmethyl-2 H-1, 4-benzothiazin-3 (4 H)-one derivatives, Chem. Cent. J., 12 (2018) 1-12.

- [81] K. Chkirate, J. Akachar, B. Hni, T. Hökelek, E.H. Anouar, A. Talbaoui, J.T. Mague, N.K. Sebbar, A. Ibrahimi, E.M. Essassi, Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, DFT, ESI-MS studies, molecular docking and in vitro antibacterial activity of 1,5-benzodiazepin-2-one derivatives, *J. Mol. Struct.*, 1247(2022)131188.
- [82] K. Chkirate, K. Azgaou, H. Elmsellem, B.E. Ibrahimi, N.K. Sebbar, M. Benmessaoud, E.M. Essassi, Corrosion inhibition potential of 2-[(5-methylpyrazol-3-yl) methyl] benzimidazole against carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Combining experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.*, 321(2021) 114750.
- [83] K. Chkirate, K. Karrouchi, N. Dege, N.K. Sebbar, A. Ejjoumany, S. Radi, N.N. Adarsh, A. Talbaoui, M. Ferbinteanu, E.M. Essassi, Y. Garcia, Co(II) and Zn(II) pyrazolyl-benzimidazole complexes with remarkable antibacterial activity, *New J. Chem.*, 44 (2020)2221.
- [84] S. Hayani, Y. Sert, Y.F. Baba, F. Benhiba, F.O. Chahdi, F.Z. Laraqoui, E.M. Essassi, New alkyl (cyclohexyl) 2-oxo-1-(prop-2-yn-1-yl)-1, 2-dihydroquinoline-4-carboxylates: Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization, hirshfeld surface analysis, molecular docking studies and DFT calculations, *J. Mol. Struct.*, 1227(2021)129520.
- [85] Mavrova AT, Anichina KK, Vuchev DI, Tsenov JA, Kondeva MS, Micheva MK (2005). Synthesis and antitrichinellosis activity of some 2-substituted-[1,3]thiazolo[3,2-a]benzimidazol-3(2H)-ones. *Bioorg Med Chem.*, 13:5550–5559.
- [86] Sébastien Faure (Professeur des Universités), Antiparasitaires, *J. Actual Pharm.*, 54 (2015) 49-51. <https://doi.org/10.1016/j.actpha.2014.12.018>
- [87] J. Quirante; D. Ruiz; A. Gonzalez; C. López; M. Cascante; R. Cortés; R. Messeguer; C. Calvis; L. Baldomà; A. Pascual. *J. Inorg. Biochem.*, 105 (2011) 1720–1728
- [88] G. Steinbach, P.M. Lynch, K.S.P. Robin, M.H. Wallace, E. Hawk, G.B. Gordon, N. Wakabayashi, B. Saunders, Y. Shen, T. Fujimura, L.K. Su, A.B. Levin, The effect of celecoxib, a cyclooxygenase-2 inhibitor, in familial adenomatous polyposis. *N. Engl. J. Med.*, 2000, 342, 1946–1952.
- [89] J.M. Uslaner, S.P. Batteur, R.B. Flick, N.O. Surlles, J.S. Lam, C.H. McNaughton, Dose-dependent effect of CDPPB, the mGluR5 positive allosteric modulator, on recognition

- memory is associated with GluR1 and CREB phosphorylation in the prefrontal cortex and hippocampus. *Neuropharmacology* 2009, 57, 531–538.
- [90] G. Friedrich, T. Rose, K. Rissler, Determination of lonazolac and its hydroxy and O-sulfated metabolites by on-line sample preparation liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr. B* 2002, 766, 295–305.
- [91] C. Hampp, A.G. Hartzema, T.L. Kauf, Cost-utility analysis of rimonabant in the treatment of obesity. *Value Health* 2008, 11, 389–399.
- [92] I. Spitz, B. Novis, R. Ebert, S. Trestian, D. LeRoith, W. Creutzfeld, Betazole-induced GIP secretion is not mediated by gastric HCl. *Metabolism* 1982, 31, 380–382.
- [93] D. Luttinger, D.J. Hlasta, Antidepressant Agents. *Annu. Rep. Med. Chem.*, 1987, 22, 21–30.
- [94] K. Tsutomu, N. Toshitaka, Effects of 1,3-diphenyl-5-(2-dimethylaminopropionamide)-pyrazole [difenamizole] on a conditioned avoidance response. *Neuropharmacology* 1978, 17, 249–256.
- [95] J. G. Lozano, J.S. Carrió, E. Escrivà, J.V. Folgado, C. Molla, L. Lezama, X-ray crystal structure and electronic properties of chlorobis (mepirizole) copper (II) tetrafluoroborate (mepirizole = 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine). *Polyhedron* 1997, 16, 939–944.
- [96] J. Reedijk. *Comprehensive Coordination Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty), Pergamon, Oxford. 2 (1987).

A decorative border consisting of four floral motifs at the corners, connected by elegant, symmetrical scrollwork and leaf-like shapes that frame the central text.

CHAPITRE II :
Méthode expérimentale

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisés au cours de la réalisation de ce travail. De plus, nous avons présenté la description du métal étudié, l'électrolyte utilisé, et ensuite les différents inhibiteurs organiques testés pour la protection de l'acier C38 dans un milieu acide. Ces inhibiteurs ont été synthétisés et caractérisés par Chkirate et al. [1,2]. Par ailleurs, nous avons présenté un bon montage afin d'obtenir des bons reproductibilités des résultats.

II. Procédure expérimentale

II.1. Matériau étudié

Les matériaux ferreux sont les plus couramment employés dans divers domaines industriels tels que les secteurs des services publics, de l'alimentation, de la chimie et de la pétrochimie [3]. De plus, les surfaces métalliques présentent plusieurs propriétés contre la corrosion dans les différents milieux agressifs.

La composition massique de chaque élément présent dans le métal utilisé au cours de la réalisation de ce travail est l'acier C38. La composition chimique donnée le Tableau 2 indique que cette acier non allié de nature uniforme dont les couches d'analyse sont relativement étroites.

Tableau 2. Pourcentage massique de l'acier C38.

Eléments	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu	Fe
Teneur en wt (%)	0,370	0,230	0,680	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,160	98,388

II.2. Préparation de l'échantillon

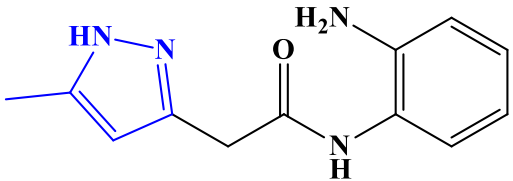
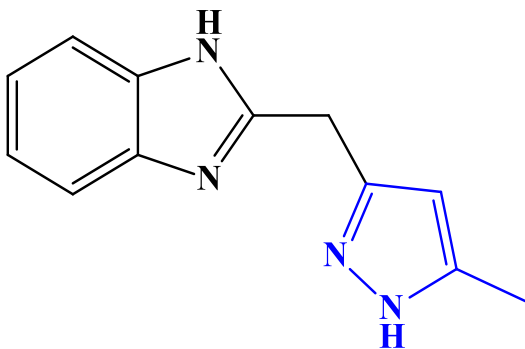
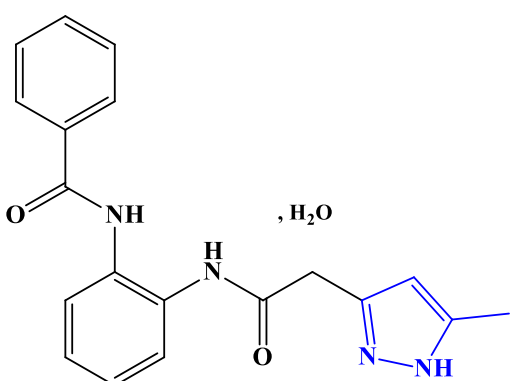
Au cours de ce travail, nous avons traités des échantillons de l'acier C38 avant chaque essai pour obtenir des résultats fiables et reproductibles. Les substrats de l'acier C38 (1cm x 1cm) ont été traités à l'aide du papier abrasif (grade 120-2000) et lavé avec l'eau distillée puis l'acétone enfin séché à température ambiante.

II.3. Solution électrolyte

Nous avons préparés une solution de HCl 1M à partir de la solution mère de HCl concentrée (37%) à l'aide de l'eau distillée.

II.4. Inhibiteurs synthétisés

Les molécules organiques testées dans cette étude représentent une série de pyrazole. La Figure 24 présente les formules semi-développées de molécules inhibitrices testées.

Structure	Nomenclature	Abréviation
	N-2-aminophényl-2-(5-méthyle-1H pyrazol-3-yl) acétamide	AMPA
	2-(5-méthyle pyrazol-3-yl)méthyle benzimidazole	MPMB
	N-2-(5-méthyle-1H pyrazol-3-yl)acétamidophényle benzamide , H ₂ O	MPAPB

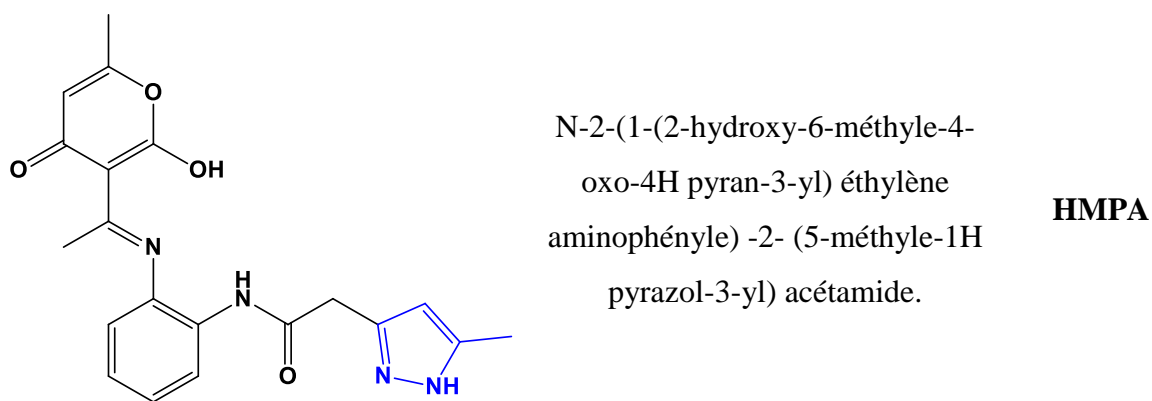


Figure 24. Structures chimiques des inhibiteurs organiques étudiés.

La synthèse de ces produits organiques inhibiteurs a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique (COH), Université Mohammed V - Faculté des Sciences Rabat, selon la procédure décrite dans la littérature [1,2].

II.4.1. Synthèse de AMPA et de MPMB [1]

La synthèse d'AMPA et de MPMB se fait selon la procédure affichée dans le schéma 1.

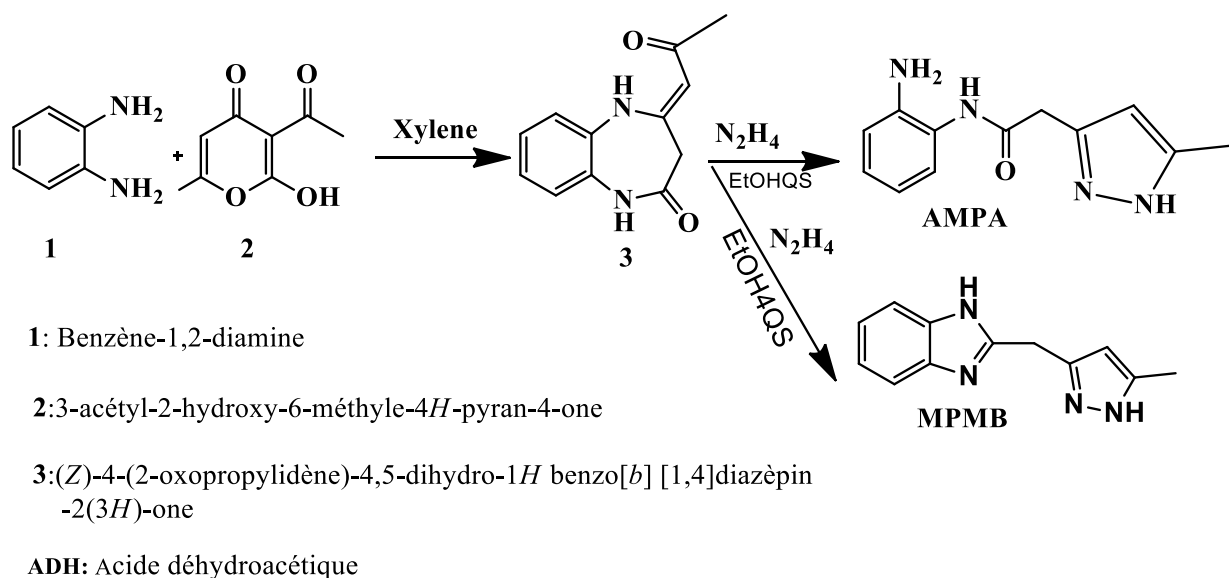


Schéma 1. Synthèse AMPA et MPMB.

II.4.2. Synthèse de MPAPB [1]

La synthèse de MPAPB se fait selon la procédure suivant :

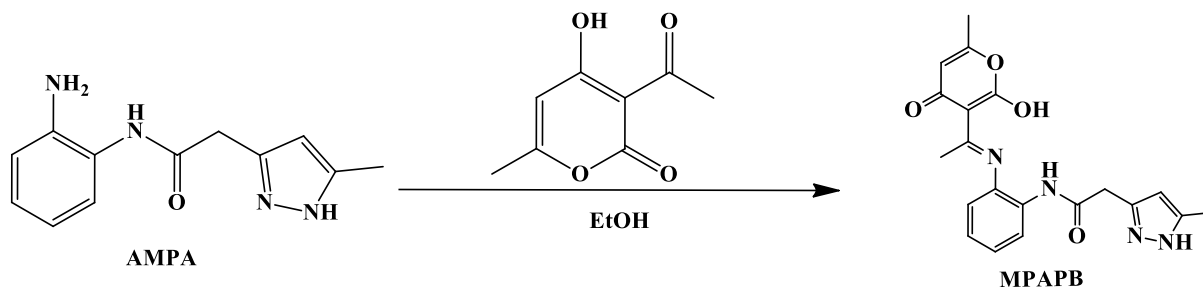


Schéma 2. Synthèse de MPAPB.

II.4.2. Synthèse de HMPA [2]

La synthèse de HMPA se fait à partir d'AMPA en présence de l'éthanol (EtOH) et chlorure de benzoyle selon la procédure suivante (schéma 3) :

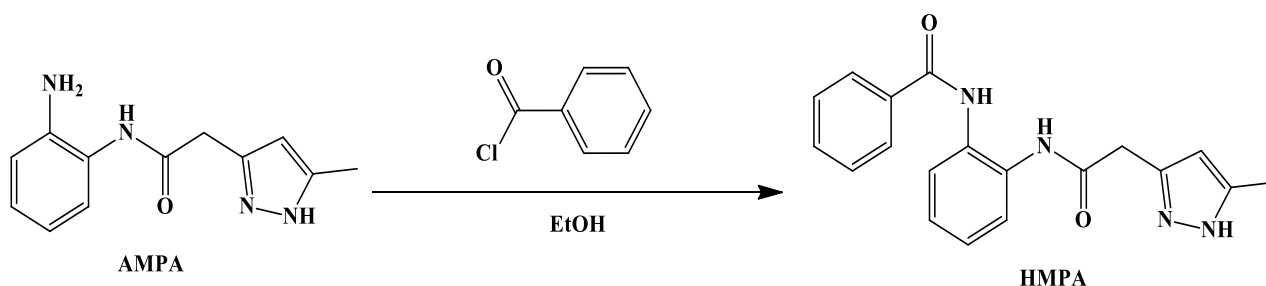


Schéma 3. Synthèse de HMPA.

III. Etude gravimétrique

III.1. Perte de poids

Perte de poids (PP) est une méthode très ancienne basée sur la différence de la mesure de la perte du poids de chaque substrat métallique d'une surface (S) précise avant et après chaque immersion dans la solution corrosive en absence et en présence d'inhibiteur pendant 24h en présence d'une température d'étude constante. La vitesse de corrosion (V) exprimée en $\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ a été déterminé à l'aide de l'équation II.1 ci-dessous:

$$V = \frac{\Delta m}{St} \quad (\text{II.1})$$

Par ailleurs, l'efficacité inhibition (E(%)) a été calculée à l'aide de l'équation II.2 ci-dessous:

$$E(\%) = \left(\frac{V - V_{inh}}{V} \right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où V et V_{inh} présentent respectivement la perte du poids de substrat métallique avant et après immersion dans la solution corrosive en absence et en présence des molécules inhibitrices.

De plus, nous avons effectués les essais trois fois pour chaque concentration en présence d'une même température et même temps pour éviter le risque d'erreur. Par ailleurs, l'efficacité inhibition est la moyenne de trois tests réalisés.

III.2. Méthodes électrochimiques

On distingue deux méthodes électrochimiques à savoir la méthode stationnaire et la méthode transitoire.

III.2.1. Méthode stationnaire

La cinétique électrochimique a été effectuée par la méthode stationnaire dite courbe de potentiel-intensité à la surface du matériau/électrolyte à une température constante, donne une naissance sur le mécanisme de la corrosion à l'interface matériau/électrolyte. On distingue généralement trois modes de cinétique tels que:

- Transfert de charge (activation pure) ;
- Transport de matière (diffusion pure) ;
- Mixte (activation et diffusion).

III.2.1.1. Transfert de charge pur

En milieu acide, puisque les ions H^+ sont très mobiles on a : $[H^+]_{\text{électrode}} = [H^+]_{\text{solution}}$ c'est-à-dire il n'y a pas de diffusion. Le processus électrochimique de transfert de charges entre l'électrode et l'espèce électroactive (H^+) est celui qui impose la vitesse du processus interfacial : C'est l'étape la plus lente et donc celle cinétiquement déterminante [4].

Soit la réaction électrochimique II.3:



La relation fondamentale de Butler-Volmer réalisée à ce mécanisme est déterminé à l'aide de l'équation ci-dessous [5] :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\left(\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right)\right) \right] = i_a - i_c \quad (II.4)$$

Avec α et $1-\alpha$ sont respectivement le coefficient de transfert électronique anodique et cathodique. Par ailleurs n , R , T , F et η sont respectivement le nombre d'électrons échangés, la constante des gaz parfaits, la température absolue du milieu, le Faraday et la surtension.

- Pour les surtensions élevées ($\eta \gg 100\text{mV}$), le processus anodique est favorisé et l'on aura donc pour $\eta > 0$:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (\text{II.5})$$

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha n F \eta}{2.3RT} (E - E_{\text{éq}}) \quad (\text{II.6})$$

$$\log i = \alpha_a + \beta_a E \quad (\text{II.7})$$

Lorsque $E = E_{\text{éq}}$ (potentiel d'équilibre) on obtiendra le courant d'échange :

$$i = i_0 \text{ Avec } \beta_a = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.8})$$

- Pour les faibles surtensions ($\eta \ll 100 \text{ mV}$), le processus cathodique est favorisé et on a pour $\eta < 0$:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

$$\log|i| = \log|i_0| - \frac{(1-\alpha)nF\eta}{2.3RT} (E - E_{\text{éq}}) \quad (\text{II.10})$$

$$\log|i| = \alpha_c + \beta_c E \quad (\text{II.11})$$

Lorsque $E = E_{\text{éq}}$ (potentiel d'équilibre) on obtiendra le courant d'échange :

$$\beta_a = -\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II.12})$$

Quand la surtension est nulle ($E = E_{\text{éq}}$), nous avons alors : $i = i_0$, l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre donne alors le courant d'échange i_0 .

Nous pouvons alors déterminer la valeur de la densité de courant de corrosion en extrapolant la droite de Tafel anodique, cathodique ou les deux à la fois jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} (figure 25). Par ailleurs, le potentiel de corrosion E_{corr} correspond au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$.

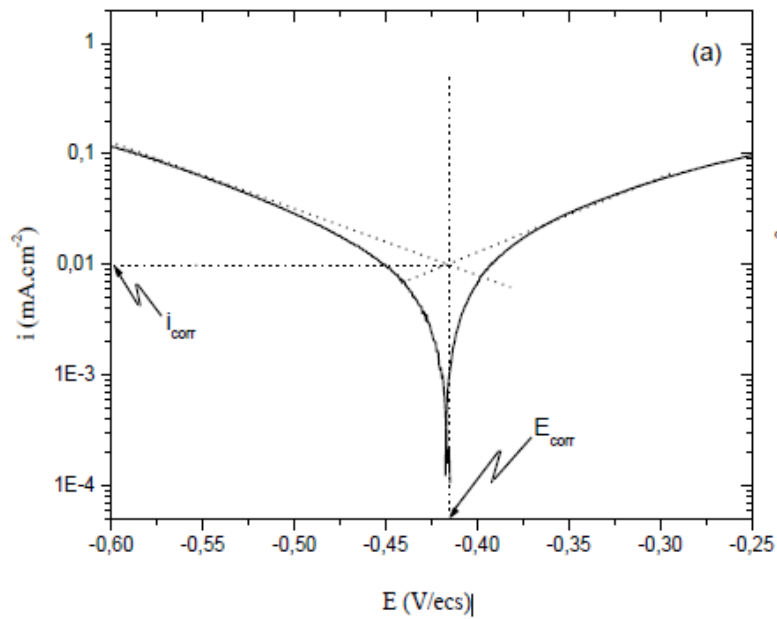


Figure 25. Courbe potentiel-intensité du mécanisme du transfert de charge pur.

III.2.1.2. Transport de matière

Un courant limite de diffusion apparaît dans les courbes potentiel-intensité en présence d'un palier de diffusion. De plus, la vitesse de corrosion est la densité du courant limite de transport de matière. Par ailleurs, la figure 26 présente la vitesse de corrosion affectée par rotation de l'électrode de travail.

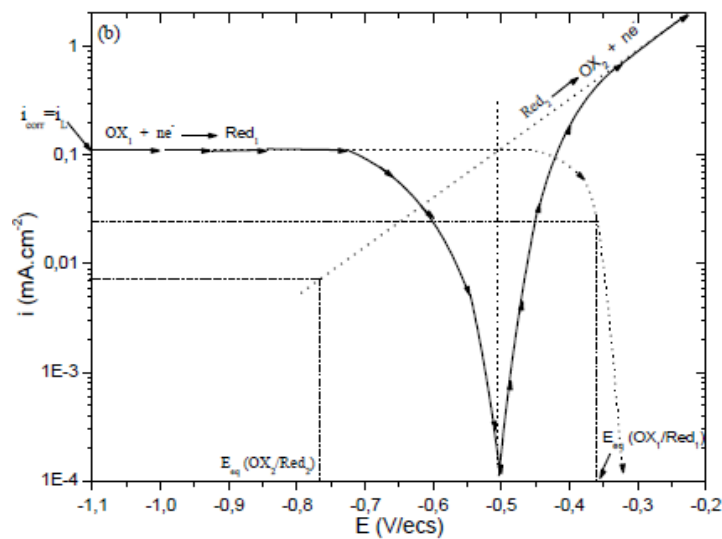


Figure 26. Courbe intensité-potential d'un transport de matière.

III.2.1.3. Cinétique mixte (activation + diffusion)

La Figure 27 représente le mécanisme électrochimique de la cinétique de type mixte. En revanche, l'extrapolation des courbes intensité-potentiel seule n'a pas lieu dans la partie anodique mais dans la partie ascendante de la partie cathodique.

Par ailleurs, on remarque que la considération de I_L conduirait à la valeur par l'excès de I_{corr} . De plus, l'existence de la composante de diffusion et les courbes de polarisation obtenues en mode potentiodynamique ne présentent en coordonnées semi-logarithmiques, aucune partie linéaire (droite de Tafel) pouvant être extrapolé eau E_{corr} pour obtenir la vitesse de corrosion. D'après les conditions ci-dessus, nous avons effectué la correction de diffusion pour obtenir une droite linéaire correspond à la droite de Tafel. Cette dernière peut être extrapolée à partir du E_{corr} afin d'obtenir la densité du courant de corrosion. Par conséquent, cette combinaison se fait en utilisant la relation suivante (Eq. II.13) [6]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{II.13})$$

Avec I , I^* et I_L sont respectivement le courant de corrosion correspond à la cinétique mixte, le courant de corrosion de la diffusion corrigée et le courant de corrosion de la diffusion du palier. Par conséquent, on peut avoir une droite linéaire correspondant à la droite de Tafel. De plus, la densité du courant de corrosion est déterminé par l'extrapolation du E_{corr} , la figure 27 présente comme un transfert de charge pur.

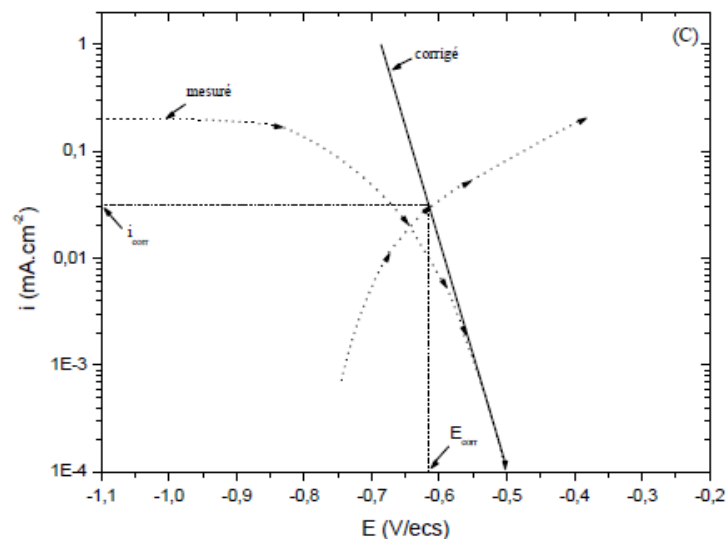


Figure 27. Courbe de polarisation, activation diffusion.

La vitesse de corrosion est plus déterminée rapidement avec la cinétique mixte (activation - diffusion). La cinétique mixte est largement suffisante afin de donner à la fois les faibles et les fortes vitesses de corrosion. Elle est assez difficile au sein d'un laboratoire.

En revanche, le principe de la cinétique mixte est basée également sur l'hypothèse des réactions électrochimiques (cathodiques et anodiques) occupant dans la totalité du matériau métallique et prendre en considération le E_m et non pas le E_{eq} .

De plus, les méthodes de polarisation potentiodynamique sont toujours incomplètes afin d'identifier ou bien de déterminer les processus des réactions complexes, mise en oeuvre nombreuses réactions électrochimiques ayant des différentes cinétiques, je veut dire par là, le mécanisme d'adsorption. Par conséquent, les méthodes de polarisation potentiodynamique deviennent insuffisantes.

III.2.2. Méthode non stationnaire

La spectroscopie d'impédance électrochimique dite méthode transitoire peut être divisé en plusieurs techniques, parmi laquelle on cite la technique de faible amplitude (impédance électrochimique) et la technique de perturbation de grande amplitude (voltamètre cyclique). En revanche, la technique de faible amplitude (impédance électrochimique) est plutôt employée pour la caractérisation des réactions élémentaires participant dans le mécanisme apparaître à la surface métallique en présence de la solution corrosive, par formation de différentes constantes de temps [7].

Par ailleurs, la technique de faible amplitude ou la méthode d'impédancemétrie permet de calculer la quantité du courant lors d'une électrode soumise à une perturbation sinusoïdale [8,9] en présence d'un potentiel constante. Par conséquent, chaque perturbation en présence d'un potentiel cathodique ou anodique impliqué au E_{corr} . De plus, la perturbation permet de moduler le I_{corr} et de déterminer le E_{corr} . Egalement, la technique d'impédancemétrie est la plus employée pour étudier le processus des réactions électrochimiques, afin de caractériser des films superficielles ou bien les films passifs.

La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique est la plus largement employée pour la caractérisation des couches adsorbés sur la surface métallique ou bien des comportement à l'interface métal/électrolyte dans le domaine de l'inhibition de la corrosion [10-13]. L'SIE consiste à déterminer avec précision la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice même pour les matériaux revêtues par des couches protectrices. Par conséquent, la technique transitoire consiste également à déterminer l'efficacité inhibitrice, l'identification de

divers processus de corrosion et aussi l'investigation les réactions électrochimiques à l'interface de la surface métallique en milieu corrosive.

III.2.2.1 Principe de la technique transitoire

Le principe de la technique transitoire est basé sur une excellente caractérisation du mécanisme des réactions électrochimiques qui montre les divers états des réactions chimiques. Egalement, la spectroscopie d'impédance de diffusion (ou bien impédance de Warburg) et la résistance de transfert de charge donnent respectivement le transfert de charge à la surface du substrat métallique avec une diffusion pure [14].

Le système peut être considéré comme étant une boîte noire. La figure 28 présente une réponse (un signal $y(t)$) quand on applique une perturbation sinusoïdale $x(t)$ sur un système électrochimique. Le signal de perturbation et le signal de réponse peuvent être reliés par un système de transfert $H(\omega)$ à l'aide de la relation ci-dessous suivante:

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (\text{II.14})$$

Avec $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ sont respectivement les fonctions de transformation de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

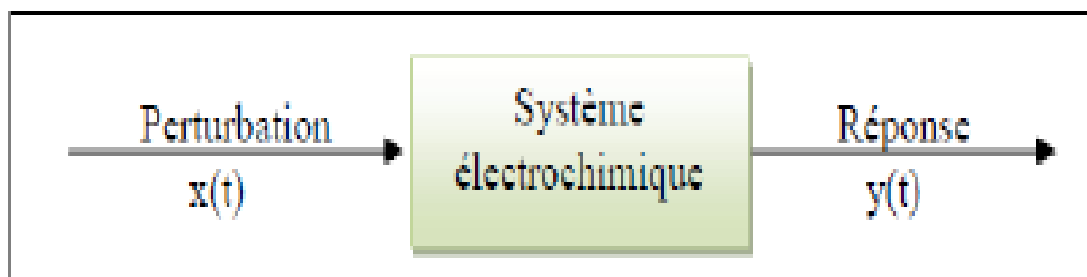


Figure 28. Schéma d'un système de transfert.

Généralement, la perturbation appliquée peut être de type sinusoïdale. De plus, il est imposé tout d'abord sous la forme de la relation suivante $x(t) = A \sin(\omega t)$. Par conséquent, le signal $y(t)$ du mécanisme appliqué est de la forme suivante $y(t) = B \sin(\omega t + \Phi)$ en présence d'une fréquence et d'une pulsation ($\omega = 2\pi f$) avec un déphasage Φ .

➤ **En mode galvanostatique :**

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad \Delta I(t) = |\Delta E| \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{II.15})$$

En revanche, la perturbation en courant prend en considération la forme de l'équation ci-dessous :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t) \quad (\text{II.16})$$

Par ailleurs, le signal de réponse en potentiel devient alors comme la relation suivante:

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{II.17})$$

➤ **En mode potentiostatique :**

Le potentiel E_0 présente une tension sinusoïdale, ce dernier montre une très faible amplitude.

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad (\text{II.18})$$

Alors, la perturbation appliquée sur un système continu, qui présente une tension sinusoïdale est donné à l'aide de l'équation suivante ci-dessous :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.19})$$

Avec ω et f sont respectivement la pulsation ($2\pi f$) et la fréquence (Hz).

La réponse en courant du système sera aussi sinusoïdale, si l'amplitude $|\Delta E|$ est suffisamment petite, mais avec un déphasage :

$$\Delta I(t) = |\Delta E| \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{II.20})$$

Où, Φ est le déphasage entre le signal de réponse en courant et le signal de la perturbation en potentiel. Le schéma ci-dessous (figure 29) montre le signal de courant et le signal de potentiel.

Le choix du mode de régulation (Galvanostatique ou potentiostatique) dépend du processus électrochimique à étudier sous la forme de sa courbe de polarisation intensité - potentiel. Au cours de la réalisation de cette thèse, nous avons employé le mode potentiostatique. Le potentiel de fonctionnement E_{corr} est mesuré juste avant le début de mesure de l'impédance. Le montage expérimental utilisé est basé sur le potentiostat, ajuste tout au long de mesure, le potentiel correspondant au courant global nul, le potentiel de polarisation est défini comme $E_0 + 0V$.

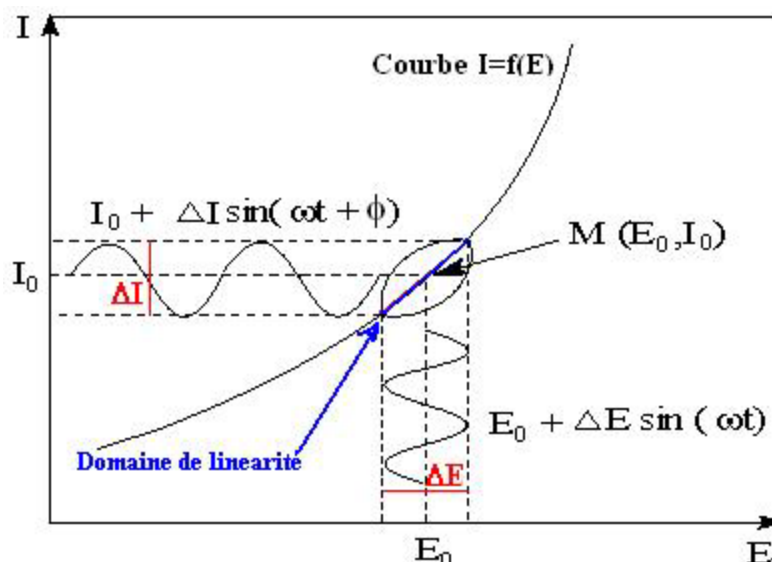


Figure 29. Courbe de polarisation intensité-potential en appliquant une faible amplitude.

La spectroscopie d'impédance électrochimique se traduit comme étant le nombre complexe $Z(f)$ résultant du rapport entre le signal de perturbation et le signal de réponse associée pour chaque fréquence d'excitation :

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (\text{II.21})$$

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un nombre complexe identifié par son module imaginaire Z et sa phase ϕ . Par conséquent, l'impédance est donnée à l'aide de l'équation de la relation ci-dessous:

$$Z(f) = Z_{Im}Re \text{ avec } j = (-1)^{1/2} = (-1)^{1/2} \quad (\text{II.22})$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (\text{II.23})$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) \quad (\text{II.24})$$

$$Z_{Re} = |Z| \cos \phi \text{ et } Z_{Im} = |Z| \sin \phi \quad (\text{II.25})$$

Z_{Im} et Z_{Re} représentent la partie imaginaire et la partie réelle de l'impédance en appliquant plusieurs variations à savoir le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Elles sont exprimées en Ω ou $\Omega \text{ cm}^2$.

III.2.2.2. Représentations graphiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la fréquence f . En revanche, les chercheurs à la différence des employeurs, appliquent le contraire de la partie précédente, c-à-dire, ils tracent

la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance. Par ailleurs, l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique est déterminée à l'aide de diagramme du Nyquist. Ce dernier est caractérisé par une boucle capacitive attribuée à la formation d'une couche protectrice (figure 30).

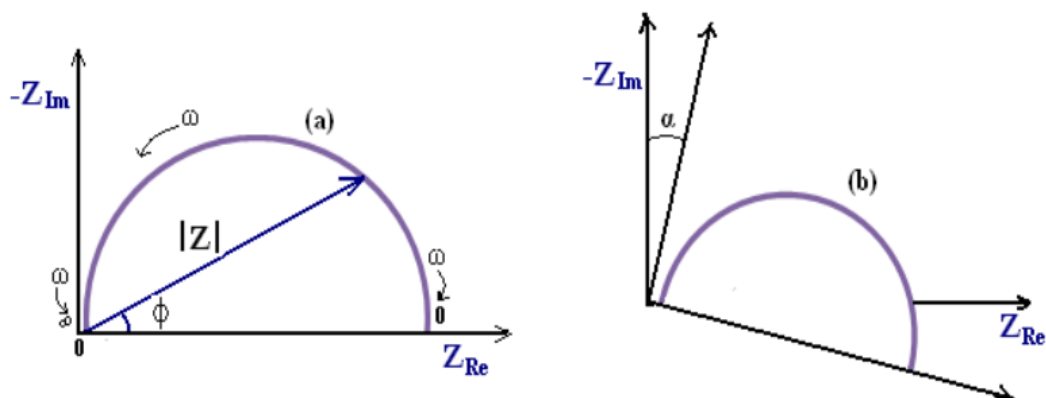


Figure 30. Cas parfait théoriquement en présence d'une surface uniforme (a) et diagramme obtenu expérimentalement (b).

Par ailleurs, le déphasage α est peut-être dans la plupart des cas due à l'inhomogénéité de surface des substrats métalliques. Cette inhomogénéité peut être expliquée par l'adsorption des composés testés ou bien la dissolution des matériaux (oxydation), qui conduit à la modification des sites des matériaux métalliques (voir le cas de la figure 31 ci-dessous). Par conséquent, le processus corrélé avec le déphasage ne peut être pas déterminé à la surface de l'électrode de référence. Par contre, il se forme un liquide à la surface métallique, ce dernier peut être également lisse à l'échelle atomique [15].

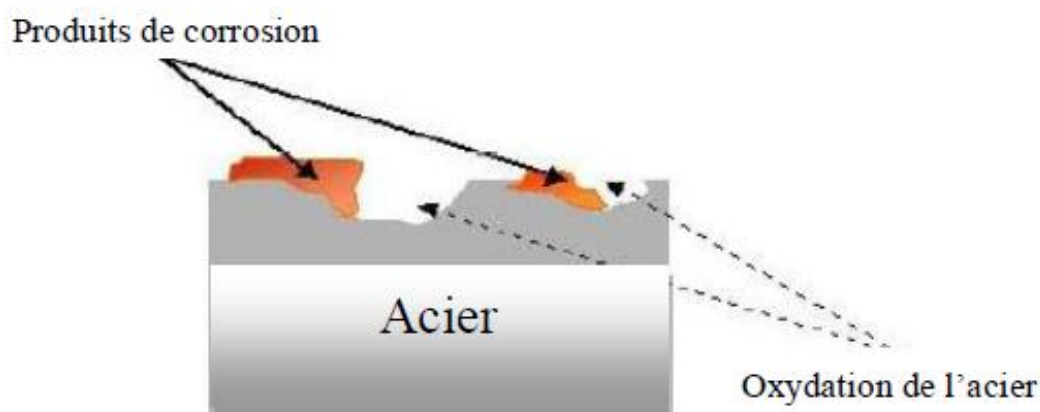


Figure 31. Surface du substrat métallique après immersion dans la solution corrosive.

Par ailleurs, plusieurs chercheurs considèrent le déphasage observé comme une variation d'épaisseur et/ou comme un revêtement de la couche protectrice adsorbée sur la surface du métal dans le milieu électrolytique [16]. Par conséquent, l'élément à phase constante due à l'inhomogénéité formé à la surface du matériau métallique par l'intermédiaire du coefficient de déphasage.

Les diagrammes de Bode peuvent être représentés sous deux formes tels que; le premier est la variation du module de l'impédance en fonction de la fréquence appliquée et le deuxième est la variation de la phase en fonction de la fréquence étudiée comme le montre la figure 32.

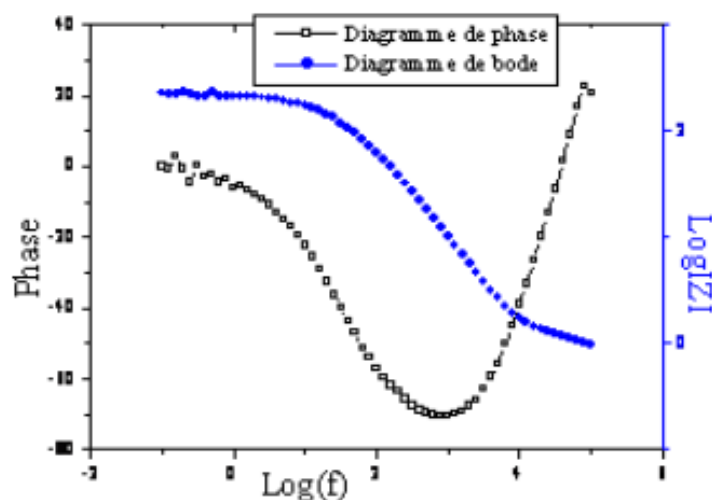


Figure 32. Représentation de diagramme de phase et diagramme de Bode.

Les diagrammes de Bode peuvent être présentés quand ils existent des données à des fréquences plus élevées, ces dernières sont masquées par le diagramme de Nyquist. De plus, il est due à la visualisation des points du module de $|Z|$, de la variation des diagrammes de phase et également de divers constantes de temps des mécanismes mis en jeu. Au contraire, la caractérisation de plusieurs mécanismes caractéristiques se fait à la surface de des matériaux métalliques par l'adsorption de l'inhibiteur dans le milieu électrolytique, cette dernière sera également facile par le diagramme de Nyquist. Par conséquent, d'après la représentation de Nyquist, on peut extraire les paramètres électrochimiques suivants R_s , R_{ct} et C_{dl} qui sont respectivement la résistance de la solution, la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche.

III.2.2.3. Utilisation de schémas électriques équivalents

Les différents mécanismes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés en utilisant un circuit électrique équivalent (CEE), simulant le

comportement de corrosion électrochimique à l'interface de la surface métallique. Chacun des paramètres étudiés du circuit électrique équivalent, branchés en série ou en parallèle, est associé à un processus particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les processus de diffusion. En revanche, la discussion et l'interprétation des représentations des résultats de Nyquist expérimentaux en utilisant le circuit électrique équivalent doit être respecter les conditions suivants [17]:

- Les paramètres du CEE peuvent être présentent une sens physique précise, combinée avec les comportements physiques à l'interface électrode/électrolyte ;
- la représentation de la courbe simulée à partir du CEE doit être la plus compatible avec la représentation des données expérimentaux avec une erreur qui ne doit pas être montré un indice systématique en fonction de la fréquence appliquée.

Dans la plus part des cas d'inhomogénéité uniforme à la surface des centres actifs (électrode de mercure). Par ailleurs, le coefficient de déphasage proche de 1 et la modélisation de l'impédance $|Z|$ se caractérise par un condensateur plan. De plus, la figure 33 montre le circuit électrique équivalent.

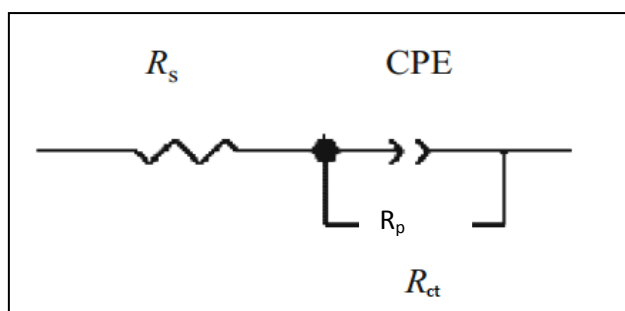


Figure 33. CEE de l'inhibiteur adsorbé à l'interface électrode/électrolyte dans un milieu corrosif à une température constante.

En revanche, le circuit électrique équivalent est composé essentiellement de l'élément de phase constante (CPE). Ce dernier est employé afin de comprendre la surface des inhomogénéités uniformes décrites précédemment à savoir respectivement la résistance de la solution (R_s), et la résistance de polarisation (R_p).

III.2.2.4. Avantages et inconvénients de la technique

La méthode transitoire est la plus employée pour obtenir des informations suffisantes de l'efficacité inhibitrice des surfaces métalliques revêtues par rapport à la méthode stationnaire (méthode de polarisation potentiodynamique). De plus, la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à séparer les processus de divers cinétiques. Par

ailleurs, les propriétés physico-chimiques de la couche protectrice peuvent être due au processus de transfert de charge participant à la formation du film protecteur à l'interface électrode/électrolyte et identifiées en présence de plusieurs caractères impliqués au système. En revanche, plusieurs chercheurs scientifiques ont étudiés l'inhibition de corrosion en utilisant la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'obtenir le mécanisme d'adsorption à l'interface de la surface des matériaux métallique en présence de ces inhibiteurs. Par conséquent, l'inconvénient de cette technique transitoire est due à la discussion des données expérimentaux, car, dans certain cas, le problème majeur est de déterminer le CEE convenable et plus compatible avec les résultats de l'impédance à l'interface métal/électrolyte.

III.2.3. Conditions expérimentales des essais électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé comprend une cellule d'électrolyse alimentée par un Potentiostat (Radiometer Analytical PGZ 100), lié un ordinateur destiné à l'acquisition et au traitement des résultats. Le programme utilisé est le logiciel Volt Master4. Les essais électrochimiques sont réalisées dans une cellule en pyrex à trois électrodes à savoir respectivement l'électrode de travail (acier C38 d'une surface de 1,77 cm²), l'électrode auxiliaire (Platine) et l'électrode de référence (électrode de Calomel Saturée(ECS)) (Figure 34).

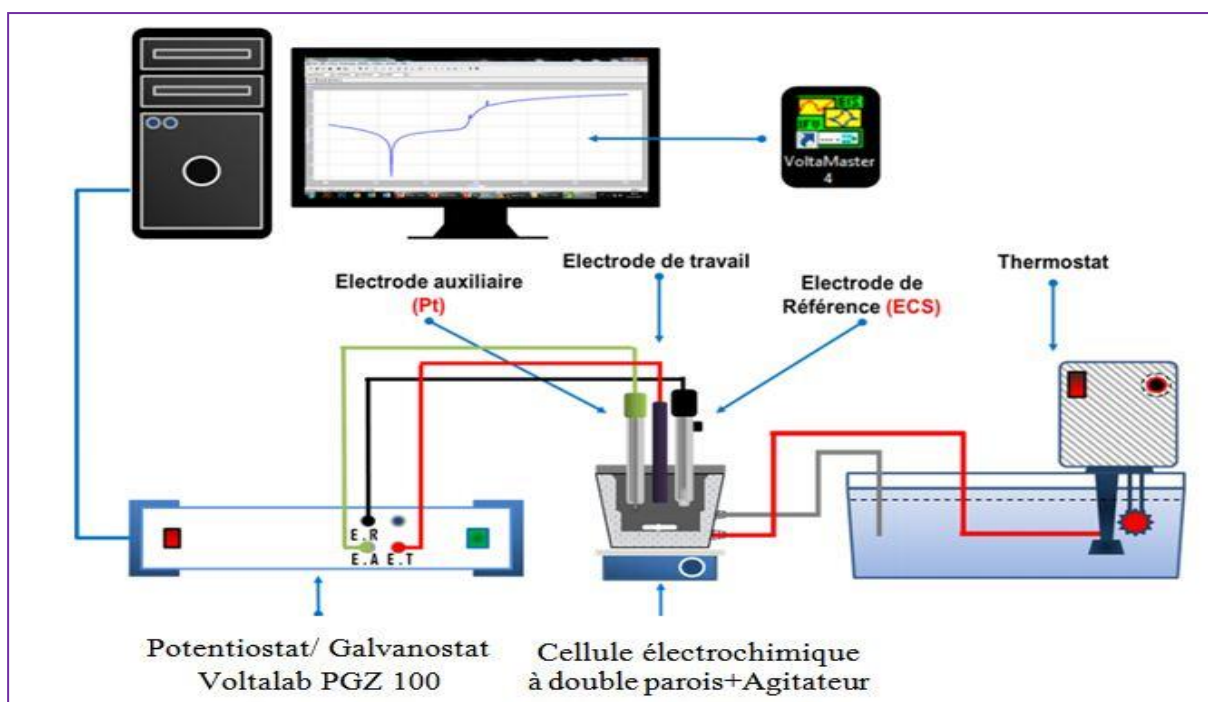


Figure 34. Schéma de montage électrochimique.

La représentation des techniques stationnaires ou des diagrammes de polarisation ont été montrés en utilisant le mode potentiodynamique, en variant d'une manière continue le potentiel imposé à la surface métallique en présence d'une vitesse de balayage de l'ordre de 1 mV/S.

Cette dernière nous a permis de nous placer dans un régime quasistationnaire.

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel a été réalisé dans une balayage du potentiel allant de -900 jusqu'à 0 mV/ECS.

Par contre, la mesure des impédances électrochimiques a été obtenue dans les mêmes caractéristiques que celui des courbes intensité-potentiel dans un intervalle de fréquence allant de 100 KHz jusqu'à 100 mHz avec une perturbation d'amplitude de l'ordre de ± 10 mV pour être sûr de se déterminer dans l'intervalle de linéarité du système électrochimique.

IV. Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'énergie dispersive X ray est une méthode robuste et incontournable d'identification microstructurale des substrats métalliques qui permettant la visualisation claires des surfaces morphologiques avec un grandissement très élevé et une profondeur de champ accrue. En revanche la technique MEB couplé à l'EDX dans la plupart des cas est considérée comme un phénomène essentiel de l'interaction des électrons matière à l'interface métal/électrolyte. Par conséquent, cette technique est la plus utilisée afin de visualiser la morphologie de plus haute qualité des surfaces du substrat métallique. De plus, afin d'identifier les éléments chimiques présent dans le métal étudié, nous avons procédé à la méthode de l'EDX. Cette dernière, consiste à analyser les rayons X-rays soumis lors de l'interaction des électrons matière à l'interface métal/électrolyte. L'analyse du rayonnement X est effectuée par EDX en présence d'une tension d'accélération de l'ordre de 15 kV. Ensuite, les analyses de la morphologie surfacique ont été réalisées par l'observation au MEB (Quanta FEG 450) couplé aux analyses EDX à la faculté des sciences - Rabat.

V. Méthode de calcul des paramètres théoriques

L'utilisation de la méthode de calcul des paramètres théoriques dans le domaine de l'inhibition de corrosion a connu un essor particulièrement important, depuis que les expérimentateurs sont plus conscients de l'apport inappréciable de cette approche tantôt à l'explication des résultats expérimentaux afin de comprendre le mode d'action des molécules inhibitrices adsorbées à l'interface des surfaces métalliques. Par ailleurs, la chimie théorique consiste à déterminer l'interaction entre les propriétés structurales et électroniques des

inhibiteurs et leurs propriétés anticorrosion, de ce fait, tous les composés synthétisés ou prévus peuvent être aisément examinés à l'aide de la méthode de calcul des paramètres de chimie quantique [18,19].

V.1. Principes théoriques

Pour bien comprendre les mécanismes d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface des matériaux métalliques, nous avons procédé aux calculs des paramètres de chimie quantique. De plus, les propriétés chimiques des systèmes macroscopiques ont été déterminées à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger suivante (ES) II.26 :

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (\text{II.26})$$

Avec Ψ et E sont respectivement la fonction d'onde et l'énergie totale du système. De plus, \hat{H} étant l'opérateur Hamiltonien pour un système à N noyaux et n électrons par la relation II.27 ci-dessous:

$$\hat{H} = - \sum_I^N \overbrace{\frac{1}{2M_I}}^{E_c \text{ noyau}} \nabla_I^2 - \underbrace{\sum_I^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{E_e e^-} - \sum_I^N \sum_i^n \overbrace{\frac{Z_I}{r_{Ii}}}_{E_p \text{ noyau}/e^-} + \underbrace{\sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{E_p \text{ noyau}/\text{noyau}} + \sum_{j>i}^n \overbrace{\frac{1}{r_{ij}}}_{E_p e^-/e^-} \quad (\text{II.27})$$

Par ailleurs, l'Hamiltonien présente respectivement deux premiers termes essentiels à savoir l'opérateur d'énergie cinétique des n électrons et des N composés atomiques. De plus, l'Hamiltonien présente trois autres termes montrant respectivement les divers potentiels d'interaction noyau-noyau, électron-électron et électron-noyau.

En revanche, la complexité des systèmes à plusieurs corps sera très importante, pour cela nous allons introduire les approximations simplificatrices suivantes:

- 📌 L'approximation de Born-Oppenheimer (1927);
- 📌 Les approximations de Hartree (1928) et de Hartree-Fock (1930);
- 📌 La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant les bases 3-21G, 6-31G, 6-311G,... (1965).

V.1.1. Approximation de Born Oppenheimer (1927)

Pour simplifier le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons utilisé l'équation de l'Hamiltonien. Cette dernière est déterminée à l'aide de l'équation II.27 ci-dessous [20]. En revanche, d'après l'approximation de Born Oppenheimer, les noyaux atomiques présentent essentiellement des masses plus au moins un millier de fois plus élevées

que celle des électrons. Par conséquent, les mouvements des électrons peuvent être nulle et/ou négligeable par rapport à celui des électrons. Ensuite, les électrons ont été déplacés dans un potentiel externe fixe dû aux noyaux aromatiques.

Par ailleurs, l'Hamiltonien électronique est devenu sous la formule de l'équation II.28 ci-dessous :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^n \frac{Z_l}{r_{li}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.28})$$

Il est impossible de résoudre l'ES de N électrons à cause du terme bioélectroniques ($\sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$) qui traduit l'interaction électron-électron et qui empêche la séparation des variables.

V.1.2. Les approximations de Hartree (1928) et de Hartree -Fock (1930)

V.1.2.1. Approximation de Hartree (1928)

L'approximation de Hartree permet de supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux aromatiques. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

D'après cette approximation, la fonction d'onde du système électronique est égale au produit de chaque fonction d'onde monoélectronique à l'aide de l'équation II.29 suivante ci-dessous :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.29})$$

De plus, l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons selon l'équation ci-dessous :

$$E = \sum_E^N E_i = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{II.30})$$

$$\text{Avec } E_i = -13,6Z^2/i^2 \quad (\text{II.31})$$

Le problème majeur de la méthode de Hartree est que la fonction d'onde n'est pas antisymétrique par rapport au déplacement des électrons. De plus, il ne prend pas en compte le spin (les spins up et les spins down).

V.1.2.2. Approximations de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock a été employée afin de comprendre en compte le spin des électrons dans l'équation de Schrödinger. De plus, l'interaction qui manque dans

l'approximation de Hartree est le déplacement et la corrélation. Cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde dans le système à N corps (électron) par l'égalité:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.32})$$

Nous pouvons résoudre ces problèmes en utilisant un déterminant de Slater comme fonction d'onde antisymétrique.

$$\Psi(\vec{r}_{\xi_1}, \vec{r}_{\xi_2}, \vec{r}_{\xi_3}, \dots, \vec{r}_{\xi_N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_{\xi_1}) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{\xi_N}) \\ \Psi_N(\vec{r}_{\xi_1}) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_{\xi_N}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.33})$$

Où :

Avec $\sqrt{N!}$ et $N!$ sont respectivement le facteur de normalisation et le nombre d'électrons.

Les résultats de cette méthode (HF) sont insuffisants à cause du problème échange-corrélation électronique. Si pour cela la méthode de DFT est capable de résoudre ce problème.

V.2. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

La DFT est la méthode la plus utilisée pour optimiser et d'étudier le mécanisme d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique en utilisant la distribution énergétique des énergies HOMO et LUMO due à l'interaction et à la corrélation, en utilisant des calculs de chimie quantique convenables [21]. Elle permet également d'obtenir, à plus faible coût, des résultats avec des précisions plus proche de celle obtenue expérimentalement. Par conséquent, ce phénomène peut être expliqué par la méthode de la DFT, cette dernière est la plus utilisée actuellement afin de comprendre et de discuter les comportements et les mécanismes des systèmes réalisés. De plus, l'avantage essentiel de la méthode de DFT est basée sur le calcul de la fonction d'onde à N corps et une fonction de 3N variables différents (les coordonnées de tous les électrons du système). Par contre, la distribution de la densité électronique sur la surface métallique n'a besoin que de trois variables spatiales, ce dernier due à l'accélération de la vitesse et du temps de calcul quantique.

V.2.1. Principe de la méthode

Principe des méthodes basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) utilisent une expression de l'énergie électronique en fonction de la densité électronique. De plus, elle-même fonction de la position des électrons, et calculé également l'énergie des électrons. Cette théorie s'appuie sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn.

V.2.2. Méthode de Hohenberg et Kohn

La première méthode de Hohenberg et Kohn affirme que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant est une densité électronique fonctionnelle unique.

La deuxième méthode de Hohenberg et Kohn (principe variationnel) indique quant à lui que l'énergie de l'état fondamental associé à un certain potentiel peut être trouvée en minimisant la fonctionnelle d'énergie par rapport à un changement de densité tout en gardant le nombre de particules fixe.

V.2.3. Méthodologie de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham [22] consiste à considérer un comportement de N électrons sans interactions dans un potentiel vari et dont la densité électronique est égale à celle, exacte, du comportement réel.

De plus, l'opérateur mono-électronique de Kohn et Sham est donné par la relation II.34 ci-dessous :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \underbrace{\int \frac{\rho(r) - \rho(r')}{|r - r'|} d\vec{r} + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(r')}_{V_{KS}(\vec{r})} \quad (\text{II.34})$$

Par ailleurs, les orbitales de Kohn-Sham ont été étudiés pour comprendre et minimiser l'énergie électronique du comportement pour résoudre les autocohérences des équations de Kohn-Sham par rapport aux valeurs propres suivantes à l'aide de l'équation II.35 ci-dessous :

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II.35})$$

D'après les conditions précédentes, Kohn et Sham ont étudiés l'énergie électronique de l'état fondamental du comportement réel comme la somme de nombreux termes s'exprimant eux aussi comme de la densité fonctionnelle. Par contre, l'expression théorique de la densité fonctionnelle n'est pas toujours connue. Ensuite, l'énergie totale du comportement est déterminée à l'aide de l'équation II.36 suivante ci-dessous :

$$E_{KS}(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.36})$$

Selon l'approche de **Thomas-Fermi**:

$T_s[\rho], E_{xc}[\rho], J[\rho]$ et $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ désigne respectivement l'énergie cinétique du système fictif calculé en négligeant les interactions entre les électrons, l'énergie d'échange-corrélation,

l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et l'énergie d'interaction avec le potentiel externe.

V.2.4. Fonctionnelles d'échange-corrélation

- **Approximation de la densité locale**

L'élaboration des équations de Kohn-Sham nous a permis de mettre en évidence le fait que la seule densité fonctionnelle demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la densité fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} . Pour comprendre et résoudre les équations de Kohn-Sham, divers fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagés. Dans un premier temps, la théorie de Kohn-Sham consiste à utiliser l'approximation de la densité locale (ADT), cette dernière correspond au comportement de la densité électronique comme un gaz d'e-totalement uniforme. Par ailleurs, les comportements atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très divers d'un gaz d'électrons homogène de manière plus générale. Ensuite, on peut considérer que tous les comportements réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité fonctionnelle ayant une variation spatiale.

- **Approximation du gradient généralisée**

Les méthodes de l'approximation du gradient généralisée dites AGG (Generalized gradient approximation), également appelées méthodes non locales ont été améliorées progressivement afin de comprendre et d'étudier la variation de la densité fonctionnelle en appliquant les énergies de déplacement et de corrélation en fonction de la densité électronique et également en fonction du gradient de vitesse. Par ailleurs, la technique AGG consiste à trouver un développement des données expérimentaux par rapport à celle de densité de l'approche locale. En revanche, la méthode AGG est actuellement insuffisante afin de faire une interprétation exacte de différents comportements électrochimiques des molécules inhibitrices. Pour cela, depuis les années 1990, plusieurs modes de la densité fonctionnelle peuvent être développés progressivement d'une manière d'aller jusqu'à les résultats obtenus par des méthodes AGG.

- **Méthode B3LYP fonctionnelle hybride**

De plus en plus, la méthode de théorie de la densité fonctionnelle hybride basée sur Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr (B3LYP) est une méthode la plus utilisée dernièrement. Ensuite, cette dernière possède trois composants rassemblant respectivement la densité fonctionnelle d'échange de Becke, d'échange locale et également d'échange HF. Elle permet aussi de corriger l'approximation du gradient généralisée à l'aide de plusieurs chercheurs tels que Lee,

Yang et Parr [23]. Par conséquent, on distingue plusieurs densités fonctionnelles hybrides les plus couramment employées aujourd'hui afin d'étudier les phénomènes des comportements chimiques, parmi lesquelles on cite la fonctionnelle de type B3LYP.

V.3. Théorème des orbitales moléculaires frontières (OMF)

De plus en plus, les OMF des composés inhibiteurs nous a permis de comprendre et de prévoir la géométrie moléculaire et la structure électronique. De plus, il existe d'autre objectif de la théorie des orbitales moléculaires frontières à savoir la compréhension des mécanismes et des processus d'interaction chimique. Cette dernière nous a permis de faciliter la transformation d'une molécule et/ou de réagir avec d'autres éléments chimiques. Les énergies d'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (EHOMO) et d'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (ELUMO) ont été déterminés très facilement par la méthode de calcul des paramètres quantiques. Ces derniers sont également appelées les orbitales frontières, déterminent la façon dont les molécules interagissent avec d'autres espèces. L'énergie HOMO correspondant au caractère électrodonneur (site nucléophile) des composés étudiés. Par conséquent, quand l'énergie des orbitales moléculaires frontières (OMF) sont très élevées, les composés étudiés donnent facilement les électrons. Par ailleurs, l'orbitale moléculaire LUMO correspondant au caractère électro-accepteur des électrons (site électrophile) des composés testés. De plus, plus l'énergie des OMF sont plus basse, plus le composé sera essentiellement accepteur des électrons.

V.4. Descripteurs de la DFT

V.4.1. Descripteurs globaux de la réactivité

Dans les interactions entre la surface métallique et les inhibiteurs de corrosion, on considère que l'inhibiteur de corrosion fournit des électrons à l'orbitale d vacante ou partiellement remplie de la surface métallique. De cette manière, les inhibiteurs de corrosion sont considérés comme donneur d'électrons tandis que les surfaces métalliques sont souvent considérées comme des accepteurs d'électrons. Par conséquent, les molécules ayant la capacité de donner d'électrons (par exemple des molécules avec hétéroatome, π -électrons et des groupes fonctionnels aromatiques) sont privilégiées pour une interaction avec des surfaces métalliques. Également un inhibiteur de corrosion avec haute énergie HOMO est préféré à un inhibiteur de corrosion avec une faible énergie d'HOMO pour l'interaction avec la surface métallique.

L'énergie de l'HOMO (E_{HOMO}) est directement liée au potentiel d'ionisation et l'énergie de la LUMO (E_{LUMO}) est directement liée à l'affinité électronique. La différence d'énergie entre l'HOMO et LUMO ($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) est un caractère intéressant afin de comprendre la réactivité des molécules ; un écart énergétique faible implique une grande réactivité de la molécule dans des interactions chimiques [24].

La dureté globale (η), exprime la résistance de la molécule inhibitrice par un transfert de charge qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte, elle mesure donc la stabilité de la molécule (équation II.37). La mollesse globale (S) ou bien l'inverse de la dureté peut être déterminée à l'aide de l'équation II.38 suivante ci-dessous [25]:

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (\text{II.37})$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (\text{II.38})$$

L'électronégativité (χ) mesure le pouvoir d'un électron ou d'un groupe d'atomes d'attirer des électrons vers lui. L'électronégativité peut être évaluée en fonction de PI et AE selon l'approximation des différences finies par l'équation II.39 [26]:

$$\chi = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (\text{II.39})$$

ΔN évalue le flux électronique de deux systèmes d'électronégativité différente, dans le cas particulier; une surface métallique (Fe) et une molécule inhibitrice. ΔN est donné comme suit :

$$\Delta N = \frac{\Phi - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe110} + \eta_{inh})} \quad (\text{II.40})$$

Pour le calcul de ΔN , la fonction travail des métaux a été remplacée par la fonction travail des métaux qui est égale à 4,82 eV pour le plan fer (110). Dans ce cas, nous n'avons considéré que la surface de Fe (1 1 0) en raison de sa surface compacte et de son énergie de stabilisation supérieure.

V.4.2. Descripteurs locaux de sélectivité (indices de Fukui)

Les descripteurs de la sélectivité qui permettent d'extraire la réponse de la densité électronique à une attaque nucléophile, électrophile ou radicalaire. De tels descripteurs permettent en principe de déterminer les sites qui sont les plus aptes à réagir sous telles ou telles attaques. Dans cette catégorie les fonctions de Fukui (indices de Fukui) paraissent des plus intéressants. Ainsi ces fonctions sont définies comme suit:

Habituellement, les attaques électrophiles f_k^- et nucléophiles f_k^+ sont calculées à l'aide des équations II.41 et II.42 ci-dessous [27, 28] :

$$\text{Pour une attaque nucléophile: } f_k^+ = P_k(N + 1) - P_k(N) \quad (\text{II.41})$$

$$\text{Pour une attaque électrophile: } f_k^- = P_k(N) - P_k(N - 1) \quad (\text{II.42})$$

Avec $P_k(N)$, $P_k(N+1)$ et $P_k(N-1)$ sont respectivement les populations électroniques de l'atome k dans le système neutre, anionique et cationique.

Une valeur plus élevée de la fonction de Fukui condensée indique le centre atomique le plus réactif dans la molécule [29]. Le f_k^+ mesure les changements de densité lorsque les molécules acquièrent des électrons et correspond à la réactivité vis-à-vis de l'attaque nucléophile. D'autre part, f_k^- correspond à la réactivité vers l'attaque électrophile lorsque la molécule perd des électrons. L'attaque nucléophile et électrophile est contrôlée alors par les valeurs maximales de f_k^+ et f_k^- .

V.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire (PESM)

Le potentiel électrostatique moléculaire (PESM) dérivé de la distribution de charge permet d'identifier les régions électronégatives et électropositives élevées des deux molécules. Le potentiel électrostatique représenté par les couleurs; le rouge et le jaune représentent les régions du potentiel électrostatique le plus négatif (sites électrophiles), le bleu représente les régions du potentiel électrostatique le plus positif (sites nucléophiles) et le vert représente la région du potentiel zéro [30, 31].

V.5. Simulation de dynamique moléculaire

Les simulations des inhibiteurs ont été réalisées dans une boîte de simulation (27.30 x 27.30 x 37.13 Å³) en utilisant le module Forcite avec des conditions aux limites périodiques à l'aide de Materials Studio 8 (de Accelrys Inc.). La supercellule contient la solution agressive (5Cl⁻, 5H₃O⁺ et 500 H₂O) et la molécule d'inhibiteur a été optimisée. Cette simulation se fait avec un pas de temps de 1 fs et le temps de simulation de 1000 ps à 303 K, ensemble NVT, et le champ de force COMPASS [32, 33].

Dans le système de simulation, les énergies de liaison et d'adsorption sont calculées en utilisant les équations suivantes:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface+solution}} + E_{\text{inhibiteur+solution}}) + E_{\text{solution}} \quad (\text{II.43})$$

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{liaison}} \quad (\text{II.44})$$

Ou E_{total} est l'énergie totale du système entière; $E_{\text{surface+solution}}$ c'est l'énergie de la surface Fe(110) et la solution sans la molécule d'inhibiteur, $E_{\text{inhibitor+solution}}$ représente l'énergie totale d'inhibiteur et la solution et E_{solution} est l'énergie de la solution.

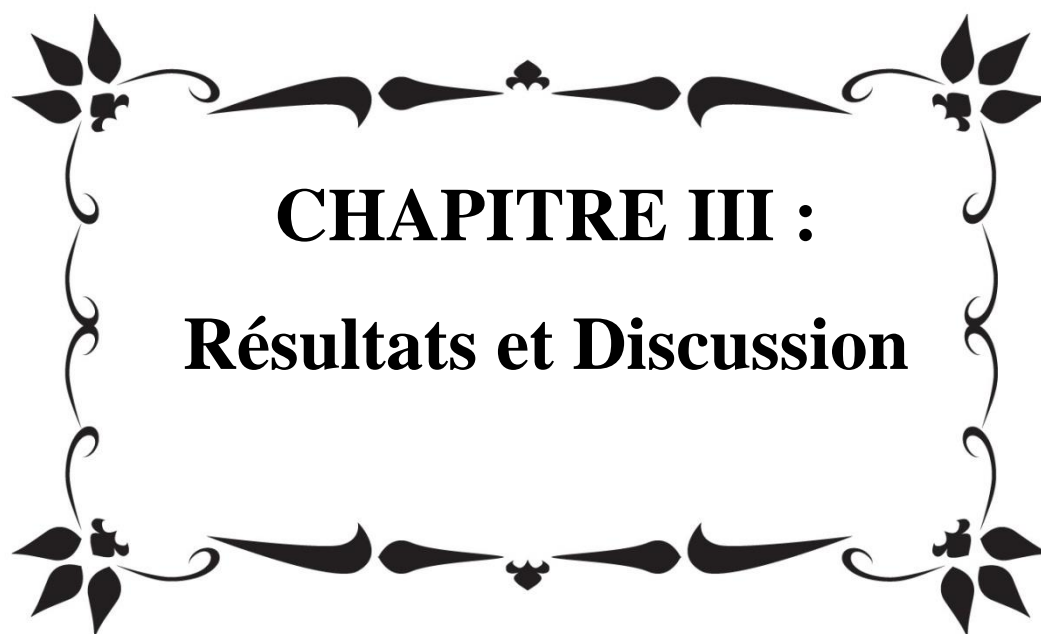
La fonction de distribution radiale $g(r)$ peut être calculée aussi à l'aide de la simulation dynamique afin d'évaluer l'affinité d'adhésion interfaciale des molécules. Cette analyse est basée sur la probabilité de trouver tel atome voisin de tel autre en fonction de la distance r qui les sépare [34].

Références bibliographiques

- [1] K. Chkirate, S. Fettach, K. Karrouchi, N. Keira Sebbar, E. Essassi, T. Mague, S. Radi, E. Faouzi, N.N. Adarsh, Y. Garcia, Novel Co(II) and Cu(II) coordination complexes constructed from pyrazole-acetamide: Effect of hydrogen bonding on the self assembly process and antioxidant activity, *J. Inorg. Biochem.*, 191 (2019) 21-28.
- [2] K. Chkirate, T. Mague, N. K. Sebbar, Y. Ouzidan, E. Essassi. *IUCrData* 2(2017)170251.
- [3] United Nations Conference on Trade and Development. Disponible sur :<http://www.unctad.org/> (consulté en janvier 2005).
- [4] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 3202–3215.
- [5] C. Brett, M.O. Brett, A.M.C.M. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, 1993.
- [6] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, (1980)
- [7] S. Chitra, K. Parameswari, C. Sivakami, A. Selvaraj, *Chem. Eng. Res. Bull.* 14 (2010)1.
- [8] C. Gabrielli; These de doctorat d'état, Paris (1973) N° O 8060.
- [9] M. Keddam; these de doctorat d'état, Paris (1968) N° O 2192.
- [10] F. Mansfield, W.J. Lorenz; *Corros.Sci.*, 21 (1981) 647.
- [11] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti; *J. Electrochem.Soc.*, 2 (1981) 128.
- [12] E. Pelboin, M. Keddam; *J. Electrochem.Soc.*, 117 (1972) 1052.
- [13] I. Anner. Gren, M. Keddam, H. Takenouti, D. Thierry; *J. Electrochem.Acta.*, 41 (1996) 1121.
- [14] Jean-B. JORCIN, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, 14 mars (2007).
- [15] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Lausanne: Presses Polytechniques et universitaires romandes, (1993), 553.
- [16] K. Es-Salah, M. Keddam, K. Rahmouni, A. Shriiri, H. Takenouti, Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac, *J. Electrochim. Acta.*, 49(2004) 2771-2778.

- [17] H. Wang, R. Akid, Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1142–1148.
- [18] M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, B. Mernari, F. Bentiss, Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 473.
- [19] M.J. Bahrami, S.M.A. Hosseini, P. Pilvar, Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2793–2803.
- [20] C.A. Schiller, W. Strunz, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, *Electrochem. Acta.*, 46, (2001) 3619-3625.
- [21] I.B.Obot, D.D. Macdonalda, Z.M. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview, *Corros. Sci.*, 99 (2015) 1-30.
- [22] W. KohnetL, J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys.Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [23] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev.*, B 37 (1988)785–789.
- [24] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2257–2261
- [25] M. A. Raouf, E.A. Khamis, M.T.H. Abou Kana, N. A. Negm, Electrochemical and quantum chemical evaluation of new bis (coumarins) derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄, *J. Mol. Liq.*, 255 (2018) 341–353.
- [26] J. Haque, K.R. Ansari, V. Srivastava, M.A. Quraishi, I.B. Obot, Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: A combined experimental and theoretical approach, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2017) 176–188
- [27] Z. E. Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (R=H; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *Corros Sci.*, 68 (2013) 223–230

- [28] T. Ghailane , R.A. Balkhmima , R. Ghailane, A. Souizi, R. Tourir, M. Ebn Touhami, K. Marakchi, N. Komiha, Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives, *Corros Sci.*, 76 (2013), 317-324
- [29] M. Shahraki, M. Dehdab , S. Elmi, Theoretical studies on the corrosion inhibition performance of three amine derivatives on carbon steel: Molecular dynamics simulation and density functional theory approaches, *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs.*, 62 (2016) 313–321.
- [30] J. Tan, L. Guo, L. Tangman, S. Zhang, Experimental and computational evaluation of 3-indolebutyric acid as a corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 823 – 837.
- [31] Y. Qiang , S. Zhang, S. Yan, X. Zou, S. Chen, Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution, *Corros Sci.*,126(2017), 295-304.
- [32] H. Sun, compass: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J. Phys. Chem.*,102 (1998) 7338-7364.
- [33] H.C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 2384-2393.
- [34] S.W. Xie, Z. Liu, G.C. Han, W. Li, J. Liu, Z. Chen, Molecular dynamics simulation of inhibition mechanism of 3,5-dibromo salicylaldehyde Schiff's base, *Comput. Theor. Chem.*, 1063 (2015) 50–62

A decorative border consisting of four floral motifs at the corners, connected by elegant, symmetrical scrollwork and leaf-like shapes that frame the central text.

CHAPITRE III :
Résultats et Discussion

I. Introduction

Dans ce chapitre, les composés organiques synthétisés suivants, ont été étudiés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone :

- N-(2-aminophényl)-2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acétamide (AMPA);
- 2-[(5-méthyle pyrazol-3-yl) méthyle] benzimidazole (MPMB);
- N-{2-[2-(5-méthyle-1H-pyrazol-3-yl) acétamide] phényle} benzamide (MPAPB) ;
- N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyle-4-oxo-4H-pyran-3-yl) éthylidène amino) phényle) -2-(5-méthyle-1H-pyrazol) -3-yl) acétamide (HMPA).

Le comportement d'inhibition de ces composés a été évalué dans la corrosion de l'acier au carbone à solution commerciale d'acide chlorhydrique par la méthode de perte de poids, la méthode de polarisation et les techniques d'impédance. Un autre mode d'action d'inhibition des inhibiteurs a été étudié par isotherme d'adsorption, effet de température et techniques SEM. Les résultats des propriétés d'inhibition de la corrosion des inhibiteurs organiques testés sont discutés dans ce chapitre. L'efficacité inhibitrice a été calculé à partir de la densité de courant de corrosion de polarisation obtenue à partir du tracé de Tafel. Le grand avantage d'utiliser l'acide chlorhydrique au lieu d'autres acides minéraux est qu'il forme des chlorures métalliques dans le processus d'acidification. Ces chlorures métalliques sont extrêmement solubles en phase aqueuse. Cela conduit à un effet de polarisation moindre sans affecter la vitesse de la réaction.

Ces types de changement dans le comportement d'inhibition pour différents inhibiteurs ont été expliqués par le mécanisme d'adsorption [1]. Une plus grande couverture de surface de l'échantillon par l'inhibiteur conduit à une plus grande inhibition de la corrosion. De cette façon, les inhibiteurs forment une couche protectrice entre l'acier et le milieu acide. Ainsi, la vitesse de corrosion a diminué [2]. Dans une concentration plus faible, l'inhibiteur ne peut pas remplir toute la surface de l'acier, donc la surface non couverte se corrode facilement. Par conséquent, le taux de corrosion global a augmenté. D'autre part, la tendance à l'adsorption de l'inhibiteur joue également un rôle crucial dans la vitesse de corrosion [3]. Le comportement d'inhibition et les résultats observés pour chaque inhibiteur testé sont décrits dans ce chapitre.

II. Evaluation du n-(2-amino phényle)-2-(5-méthyle- 1h-pyrazol-3-yl) acétamide (AMPA) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier C38

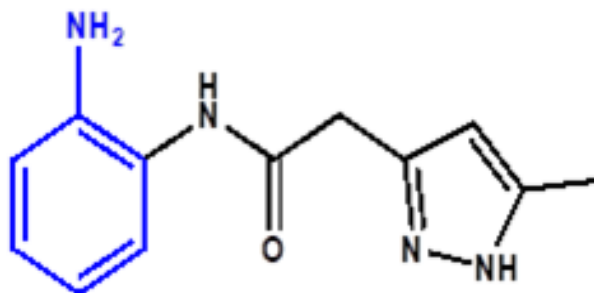


Figure 35. Structure moléculaire de N-(2-AMINO PHENYLE)-2-(5-METHYLE- 1H-PYRAZOL-3-YL) ACETAMIDE (AMPA).

II.1. Méthode de perte de poids (PP)

Au cours de cette partie de notre travail, nous avons réalisés les mesures de la perte du poids des échantillons métalliques de l'acier C38 préparés sans et avec différentes concentrations ($5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} M) de la molécule inhibitrice synthétisée dans une solution d'acide chloridrique (HCl 1M). La durée d'immersion a été de 24h à une température de 293 K.

Par ailleurs, les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices de l'acier C38 après 24h d'immersion dans la solution d'acide chloridrique sans et avec diverses concentrations de la molécule inhibitrice élaborée sont montrés dans le tableau 3 ci-dessous.

L'efficacité inhibitrice de l'AMPA à différentes concentrations après 24 h d'immersion a été étudiée. La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sont présentées dans le tableau 3. La perte de poids a été utilisée pour calculer la vitesse de corrosion en $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, selon l'équation suivante [4]:

$$W = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (\text{III. 1})$$

Où Δm est la perte de masse, S est la surface de l'électrode, et t est le temps d'immersion. L'efficacité d'inhibition $EI_{pp}(\%)$ a été calculée selon l'eq suivante [5]:

$$EI_{pp}(\%) = \frac{W - W_{inhi}}{W} \times 100 \quad (\text{III. 2})$$

Où W et W_{inhi} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier C38 après 24h d'immersion sans et avec différentes concentrations de la molécules inhibitrice étudiée en milieu HCl 1M.

Tableau 3. La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice d'AMPA sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 293 K.

[AMPA] (M)	V ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}^1$)	EI _{PP} (%)
0	0,54	-
$1 \cdot 10^{-4}$	0,30	44,44
$5 \cdot 10^{-4}$	0,13	75,92
$1 \cdot 10^{-3}$	0,10	81,48
$5 \cdot 10^{-3}$	0,03	94,44

Après l'addition de l'inhibiteur étudié (AMPA) à différentes concentrations au milieu agressif (HCl 1M), nous avons observé une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice (tableau 3). Cela résulte également à ralentir essentiellement le mécanisme de corrosion des échantillons métalliques préparés immergés en milieu HCl 1M. Par ailleurs, l'efficacité inhibition EI_{PP} (%) de chaque inhibiteur testé est calculée suivant la relation 3 ci-dessus.

On peut convertir les résultats précédemment obtenus à la figure 36, cette dernière montre l'augmentation de l'efficacité d'inhibition et la diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration d'AMPA. A partir de ces courbes, le comportement d'inhibition d'AMPA est clairement observé.

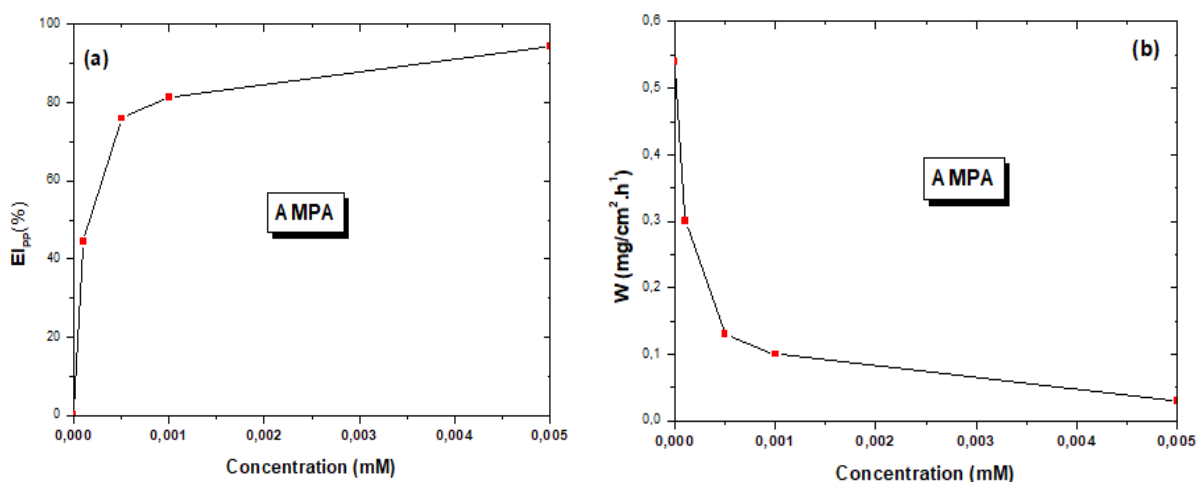


Figure 36. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations d'AMPA en milieu HCl 1 M à 293 K.

II.2. Tracés des courbes de polarisation

II.2.1. Mesures chronopotentiométriques

La Figure 37, montre le potentiel du circuit ouvert (OCP) de l'acier C38 enregistrée pendant 60 min pour atteindre un état statique. Les courbes de potentiel de circuit ouvert ont été réalisées sans et avec de diverses concentrations de la molécule inhibitrice étudiée (AMPA).

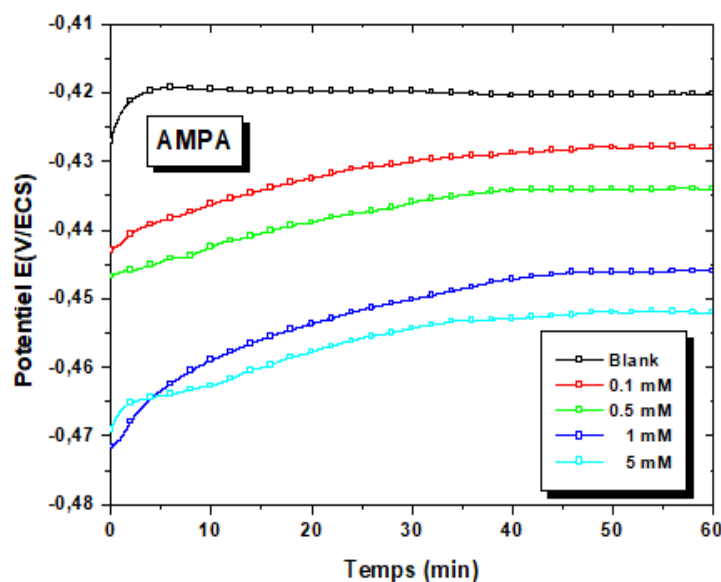


Figure 37. Courbes potentiostatique de l'acier C38 en fonction de la concentration d'AMPA dans une solution de 1M HCl à 293 K.

Comme indiqué dans la figure 37 que les valeurs de l'OCP ont été décalées faiblement vers les valeurs les plus négatives montrant l'effet de l'inhibiteur principalement sur la réaction cathodique. Il ressort aussi de la figure 37 que 60 minutes est suffisante pour obtenir le potentiel à l'état d'équilibre.

II.2.1. Effet de la concentration d'inhibiteur

Au cours de la technique stationnaire, nous avons procédé à la mesure des courbes de polarisation (intensité-potentiel) après la stabilisation du potentiel de l'acier C38. Ce dernier sera atteint au cours d'une heure.

La figure 38, montre les courbes de polarisation de l'acier C38 en milieu 1M HCl en absence et en présence d'AMPA à différentes concentrations à une température constante (293 K).

Les paramètres électrochimiques à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente cathodique (β_c), la pente anodique (β_a) et l'efficacité inhibitrice (EI_{PPD} (%)) sans et avec diverses concentrations du AMPA dans une solution acide (HCl 1M)

ont été reportées dans le tableau 4 ci-dessous. De plus, l'efficacité d'inhibition a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$EI_p(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent respectivement la densité de courant de corrosion en absence et en présence de la molécule inhibitrice synthétisée.

D'après la figure 38, nous avons observé clairement que les courbes anodiques et cathodiques se montrent sous forme de droites de Tafel impliquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface du métal étudié se fait à l'aide du processus d'activation pur [6].

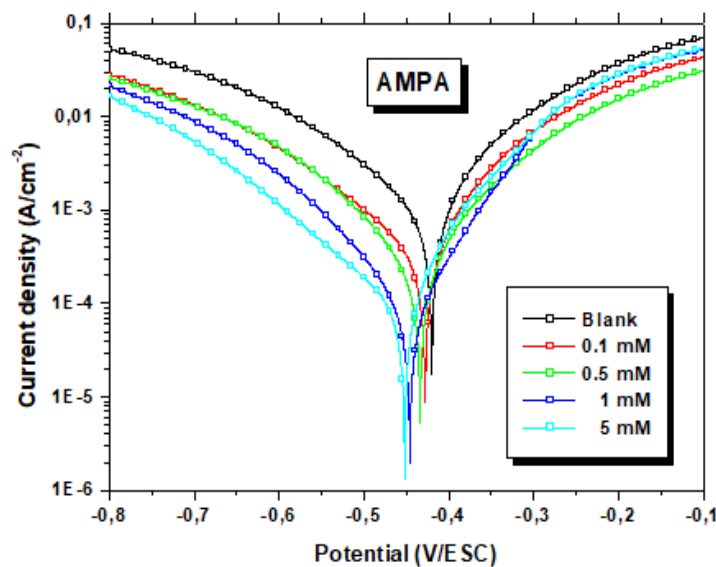


Figure 38. Courbes intensité-potential de métal étudié en milieu acide chloridrique sans et avec diverses concentrations.

En revanche, l'addition de l'inhibiteur étudié conduit à une diminution plus au moins essentielle dans la région anodique du courant de corrosion partiel par rapport à la région cathodique. Par conséquent, la molécule synthétisée peut être considérée comme une molécule inhibitrice de type cathodique [7].

Tableau 4. Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations d'AMPA en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante.

[AMPA] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	EI_P (%)
0	-420	1019,10	-141,28	140,5	-
1.10^{-4}	-428	303,38	-138,50	108,1	70,23
5.10^{-4}	-434	237,53	-117,20	112,6	76,69
1.10^{-3}	-446	105,38	-108,03	75,74	89,66
5.10^{-3}	-452	82,89	131,34	97,11	91,87

Selon les données électrochimiques reportées dans le tableau 4, nous avons montré que les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus précédemment par la méthode gravimétrique concernant le pouvoir inhibiteur de la molécule inhibitrice synthétisée pour la protection de l'acier C38 contre la corrosion dans un milieu HCl 1M. Ensuite, plus les valeurs de la densité de corrosion diminuent plus les efficacités inhibitrices augmentent et aussi la concentration en inhibiteur organique AMPA augmente. D'après la littérature, il a été constaté que si le déplacement d' E_{corr} dépasse 85 mV, en comparaison le potentiel de corrosion non inhibé avec inhibé dans la solution corrosive. Par conséquent, la molécule inhibitrice a été considérée comme un inhibiteur de type cathodique et/ou anodique. Par contre, si les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) est inférieur à 85 mV, dans ce cas la molécule inhibitrice étudiée est de type mixte [8-10]. Le caractère mixte du comportement de l'inhibiteur étudié décrit précédemment est donc en accord avec le léger déplacement du potentiel de corrosion qui varie cathodiquement avec une grande différence de 32 mV par rapport à celui de la solution corrosive.

Tout d'abord, la molécule inhibitrice synthétisée a été adsorbée sur la surface du métal étudié par la présence des hétéroatomes et des centres actifs. En revanche, ce processus d'adsorption a été aussi montré dans plusieurs travaux de recherches publiés ultérieurement. De plus, nous avons cité quelques exemples du pouvoir inhibiteur pour la protection des surfaces métalliques en milieu HCl 1M possédant les composés organiques [11], les composés pyraziniques [12], les composés benzothiaziniques [13]. Par ailleurs, l'addition d'AMPA conduit à une légère modification au niveau des valeurs du potentiel de corrosion. Également, nous remarquons que l'efficacité d'inhibition EI_{PPD} (%) croît avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 90,90 % à 5.10^{-3} M

La technique stationnaire précédemment citée fournit que des informations globales concernant la cinétique de dissolution de la surface métallique des échantillons étudiés dans une solution corrosive et peut être insuffisante afin d'identifier les processus électrochimiques participant dans les mécanismes d'adsorptions se fait à la surface de l'interface matériau/électrolyte système. C'est pourquoi, nous avons eu recours à la méthode transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique) qui occupe donc une place importante.

II.2.2. Effet de la température

Afin de comprendre le mode d'action et le mécanisme d'adsorption de la molécule inhibitrice synthétisée à la surface métallique de l'acier C38, nous avons procédé à l'étude cinétique de corrosion à l'aide de l'effet de la température. Par ailleurs, plusieurs recherches scientifiques ont été basées sur l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des molécules organiques élaborées dans une solution acide. Le traitement des échantillons métalliques a été effectué à l'aide de décapages et détartrages à une température très élevée, afin d'éliminer les composés adsorbés à l'installation des objets métalliques. De plus, les molécules inhibitrices ont été utilisées pour la protection des surfaces métalliques face aux attaques des ions chlorures [14-17].

La température est considérée comme le plus important critère qui peut être simultanément changer le processus des molécules inhibitrices et des surfaces métalliques immergés dans l'environnement agressif employé. Par conséquent, plus la température augmente plus les réactions chimiques et électrochimiques deviennent très facile. Par contre, l'augmentation de la température du milieu corrosif favorise la dissolution et la désorption de la couche protectrice formée à partir de la molécule inhibitrice sur la surface métallique, entraînant un affaiblissement de la résistance de l'inhibition de corrosion pour le métal étudié [18]. De plus en plus, pour évaluer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés de pyrazole, nous pouvons montrer les courbes intensité-potentiel pour le métal étudié avant et après addition de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ d'AMPA dans une solution acide, avec un intervalle de température allant de 293K jusqu'à 323 K après 1 heure d'immersion dans le milieu corrosif.

En revanche, les résultats de la figure 39 montre l'influence de la température d'étude sur les courbes intensité-potentiel pour le métal testé dans une solution acide sans et avec la concentration optimale de la molécule synthétisée (AMPA).

Le tableau 5 présente les paramètres électrochimiques obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel à partir des résultats de polarisation sans et avec la concentration optimale.

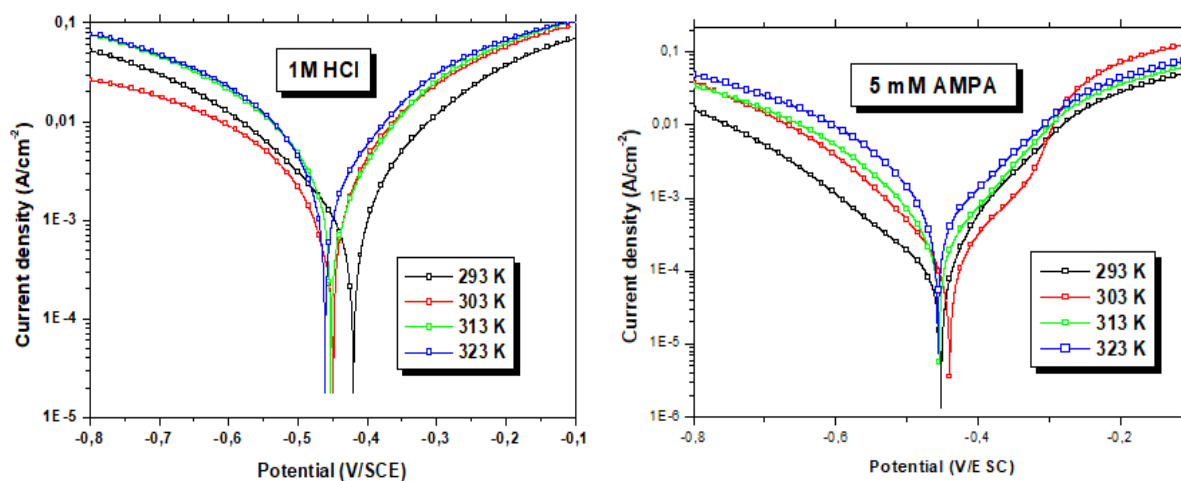


Figure 39. Courbes intensité-potential du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3}$ d'AMPA).

L'analyse des paramètres électrochimiques obtenus montrent :

- L'accroissement de la température conduit à une augmentation des valeurs de la densité du courant de corrosion (i_{corr}) dans tout le domaine de température étudiée, ceci est en accord avec l'accroissement du processus de la cinétique de corrosion du métal étudié;
- L'accroissement de la température conduit à une légère modification du potentiel de corrosion pour l'acier C38, dans tout le domaine étudié dans HCl 1M sans et avec inhibiteur ;
- L'accroissement de la température conduit à la diminution de l'efficacité d'inhibition, ceci due à la présence des interactions électrostatiques (liaison hydrogène et liaison Van Der Waals) entre la molécules inhibitrice et la surface de l'acier C38 [19]. Par conséquent, ces types de liaisons sont essentiellement sensible aux comportements thermiques. De plus, les interactions électrostatiques ont été faciles à rompre dès que la température croît;
- L'augmentation de la température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice de composé étudié, ceci provoque un déplacement d'équilibre adsorption-désorption à la surface métallique par le mécanisme du désorption [20,21].

Tableau 5. E_{corr}, i_{corr} et EIPDD pour le métal étudié à 5.10⁻³M d'AMPA dans HCl 1 M à différentes températures.

Milieu	T (K)	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (mA/cm ²)	EIPDD (%)
HCl	293	-420	1019,1	-
	303	-449	1045,7	-
	313	-453	1164,3	-
	323	-461	1763,2	-
AMPA	293	-452	82,89	91,87
	303	-440	137,7	86,83
	313	-455	189,9	83,69
	323	-457	362,8	79,42

Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme d'adsorption de corrosion sans et avec la concentration optimale du composé inhibiteur élaboré (AMPA) a été déterminé entre la d'étude et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) à l'aide de la dépendance d'Arrhenius selon l'équation [11] :

$$i_{corr} = k \exp\left(\frac{E_a^0}{RT}\right) \quad (\text{III. 4})$$

Où :

E_a^0 , K, T and R sont respectivement l'énergie d'activation apparente, la constante exponentiel d'Arrhenius, la température absolue et la constante du gaz parfait.

La figure 40 présente les graphiques de la variation du logarithme de i_{corr} en fonction de 10³/T pour l'acier C38 dans le milieu corrosif sans et avec l'ajout de 5.10⁻³ M d'AMPA.

En revanche, il existe une autre équation de la dépendance d'Arrhenius, qui nous a permit de calculer la variation l'enthalpie d'activation standard (ΔH_a^0) et la variation l'entropie d'activation standard (ΔS_a^0) à l'aide de la relation ci-dessous [22] :

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (\text{III. 5})$$

Avec N et h sont respectivement le nombre d'Avogadro et la constante de Planck.

De plus, la figure 41 représente la variation du logarithme sur la température ($\ln(i_{corr}/T)$) en fonction de 1000/T. Ces figures montrent des droites, dont l'ordonnée à l'origine égale à ($\ln R/Nh + \Delta S_a^0/R$) avec des pentes égales également à $-\Delta H_a^0/R$.

D'après ces résultats nous pouvons déterminer les énergies d'activation apparentes, les variations enthalpies d'activation standard et les variations entropies d'activation standard pour la surface de l'électrode de travail sans et avec la concentration optimale de la molécule inhibitrice élaborée. Par conséquent, les différents paramètres thermodynamiques apparentées tirés à partir des droites des figures 40 et 41 sont présentées dans le tableau 6.

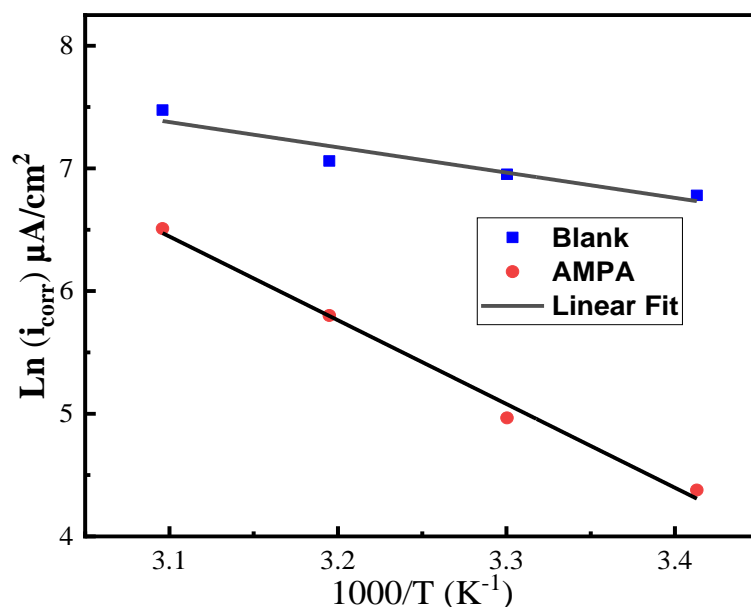


Figure 40. Ln(i_{corr}) en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale d'AMPA ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.

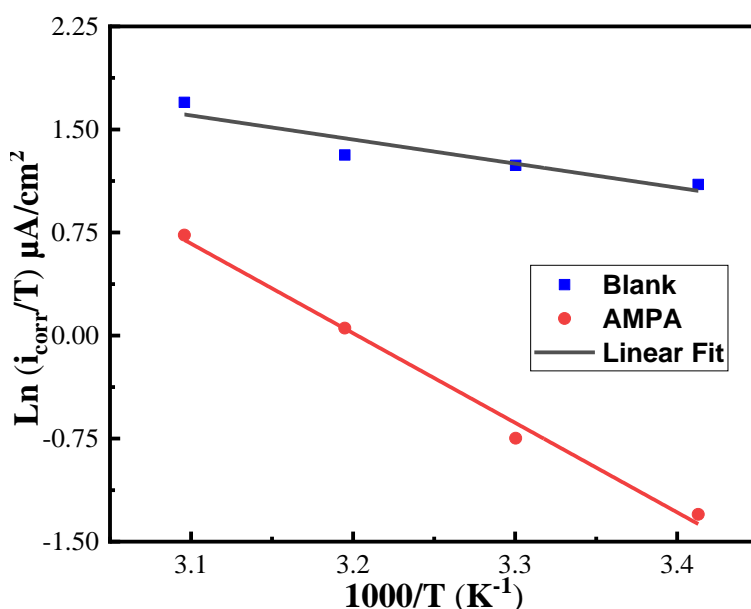


Figure 41. Ln(i_{corr}/T) en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale d'AMPA ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.

Tableau 6. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence d'AMPA à 5.10-3M.

Milieu	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J/mol ¹ .K ¹)	$E_a^\circ - \Delta H_a^\circ$ (kJ/mol ¹)
HCl 1M	18,27	15,62	-136,17	2,65
AMPA	60,59	57,95	-16,95	2,64

D'après la discussion des données reportées dans le tableau III.4 ci-dessus, nous a permet de faire les conclusions suivantes :

- Les valeurs positives du ΔH_a^0 indiquent que la réaction est endothermique et le mécanisme de la dissolution et de la désorption de la surface de l'électrode de travail ;
- La valeur élevée de ΔS_a^0 en présence de l'inhibiteur étudié par rapport à celle de ΔS_a^0 sans inhibiteur peut être expliquée par la diminution de désordre au cours de la transformation des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier C38, signifiant la dissociation du complexe activé [23,24] ;
- Néanmoins, la valeur de l'énergies d'activation en présence de l'inhibiteur est plus grande que la valeur analogue de ΔH_a^0 , ceci indique que le mécanisme d'adsorption de corrosion conduit à la formation de l'hydrogène à l'aide de la réaction gazeuse de H₂ ;
- Par conséquent, les valeurs moyennes de la différence entre les énergies d'activation et la variation des enthalpies d'activation standard ($E_a - \Delta H_a^0$) pour chaque système est à peu près de l'ordre de 2,64 kJ/mol¹. Cette dernière valeur est plus proche de la valeur moyenne du RT (2,68 kJ mol⁻¹), avec la température allant de 303 jusqu'à 333 K. Ce phénomène peut être discuté par le fait que le mécanisme d'adsorption de corrosion est une réaction unimoléculaire, cette dernière à déterminée à l'aide de l'équation III.6 ci-dessous [25] :

$$E_a - \Delta H_a^0 = RT \quad (\text{III. 6})$$

II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur

Afin de compléter l'étude du mécanisme de protection des échantillons de l'acier C38 contre la corrosion dans une solution acide, nous présenterons les résultats obtenus par SIE dans une solution acide sans et avec diverses concentrations de composé synthétisé AMPA. En revanche, les résultats des diagrammes de Nyquist de la spectroscopie d'impédance

électrochimique relatifs à l'inhibiteur étudié à différentes concentrations sont illustrés dans la figure 42 ci-dessous.

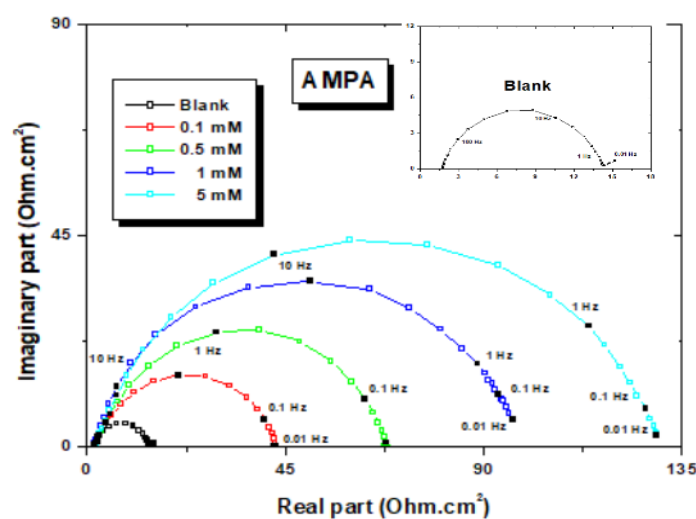


Figure 42. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail en absence et avec diverses concentrations d'AMPA.

D'après la figure 42, on constate que les diagrammes de Nyquist de la spectroscopie d'impédance électrochimique montrent une seule boucle capacitive dont son centre est sous l'axe l'abscisse. Ce diagramme de Nyquist montre à peu près une même forme de la boucle capacitive pour toutes les concentrations étudiées [26,27]. Ceci montre que pratiquement il n'y a aucune modification dans les phénomènes et les processus de corrosion [28].

Ensuite nous constatons que, lorsqu'on fait croître la concentration de l'inhibiteur de 10^{-4} M à 5.10^{-3} M, la taille de demi-cercle augmente, ceci peut être attribuée au mécanisme de transfert de charge à la surface de l'électrode [29]. D'après ces données, le mécanisme de transfert de charge reflète l'effet de l'inhibiteur synthétisé sur la surface des échantillons testés à l'interface électrode/électrolyte.

Les courbes de Bode et de l'angle de phase pour le métal étudié dans une solution acide sans et avec différentes concentrations de la molécule inhibitrice synthétisée (AMPA) ont été montré dans la figure 43.

D'après les courbes de Bode (Figure 43), on remarque que les valeurs de l'angle de phase augmentent avec la concentration en inhibiteur étudié. Ces valeurs sont supérieures à celles de la solution non inhibée, ce qui reflète l'action inhibitrice de molécule dans le mécanisme de la dissolution du métal de travail étudié. En revanche, elles sont inférieures à -90° décrivant plus précisément le comportement non idéal de ces systèmes (CPE). Par ailleurs, d'après les

résultats des diagrammes de Bode et de l'angle de phase, nous pouvons aussi conclure que les valeurs d'angles de phase augmentent à des fréquences intermédiaires et atteintes des valeurs maximales et également présente un seul maximum, c'est-à-dire une seule constante est détectée et par conséquent un seul processus de relaxation a eu lieu dans le mécanisme de transfert de charge pour les quatre composés inhibiteurs synthétisés [30,31].

L'ajustement des spectres d'impédance expérimentales relatif à les composés inhibiteurs étudié sont déterminé à l'aide du CEE proposé précédemment (Figure 43). Ce CEE est composé de 3 éléments essentiels suivants la résistance de l'électrolyte R_s , la résistance de polarisation R_p et d'élément de phase constante (CPE/ n_{dc}) qui remplace un condensateur idéal dans le CEE étudié afin de compenser le phénomène capacitif non idéal de la capacité de double couche. De plus, le comportement non idéal peut être expliqué par des irrégularités ou hétérogénéités de la surface métallique. En revanche, au cours de cette partie de notre travail, la différence dans l'impédance réelle à hautes et basses fréquences étant due à la résistance de transfert de charge. Il est clairement constaté que les spectres des diagrammes de Nyquist pour le métal étudié sans et avec la molécule inhibitrice synthétisée (AMPA) présente un excellent ajustement paramétrique respectivement dans les diagrammes de Nyquist et de Bode. Le circuit électrique équivalent a été déterminé à l'aide du modèle de Randles modifié $R_s + CPE/n_{dc} / R_p$ (Figure 44). Dans le plan complexe, plusieurs chercheurs [32-34] ont corrélé les courbes de la SIE composé d'une seule demi-cercle boucle attribué à la formation d'un film protecteur, également un spectre de Bode semblable à nos spectres à le même un circuit équivalent (modèle de Randles).

Par ailleurs, l'impédance $|Z|$ de l'élément à phase constante peut être calculée à l'aide de l'équation III.7 suivante [35]:

$$Z_{CPE} = [A(j\omega)^n]^{-1} \quad (\text{III. 7})$$

Avec ω , A et n sont respectivement la fréquence angulaire (avec $i^2 = -1$ est un nombre imaginaire), le coefficient de proportionnalité et le déphasage relié à l'équation. De plus, la valeur de la capacité de double couche a été calculée à l'aide de la relation ci-dessous [36, 37]:

$$C_{dc} = [QR_p^{1-n}]^{1/n} \quad (\text{III. 8})$$

Où Q est la charge de la double couche

Par conséquent, l'efficacité d'inhibition ($EI_{SIE}(\%)$) en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations a été déterminée selon l'équation III.9 suivante [38].

$$EI_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_p^{inh} - R_p}{R_p^{inh}} \right) \times 100 \quad (III. 9)$$

Où R_p et R_p^{inh} sont respectivement les valeurs de la résistance de polarisation pour le métal étudié en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations à une température constante.

De plus, le tableau 7 regroupe les valeurs de différents paramètres électrochimiques et aussi d'EISIE (%) pour AMPA obtenus à différentes concentrations.

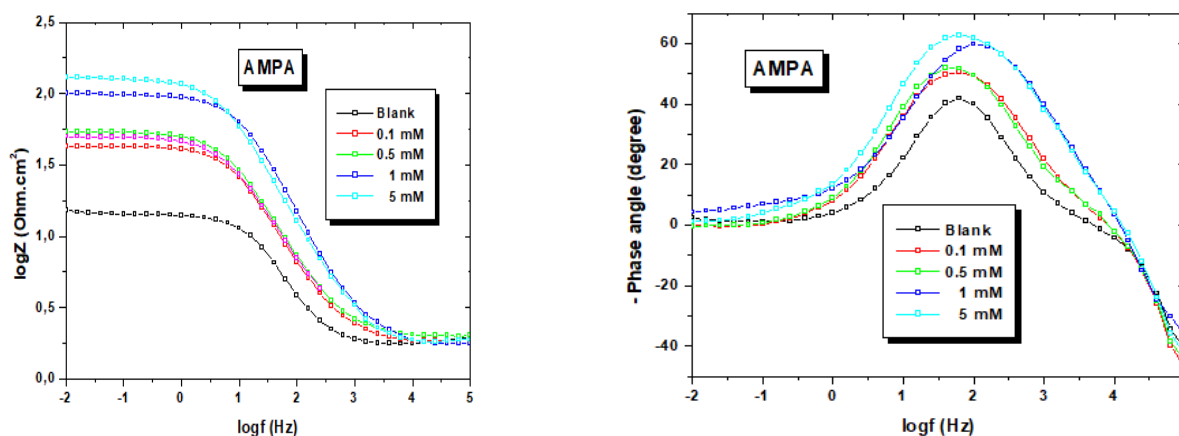


Figure 43. Diagramme de Bode et d'angle de phase pour l'acier C38 sans et avec diverses concentrations d'AMPA à température constante.

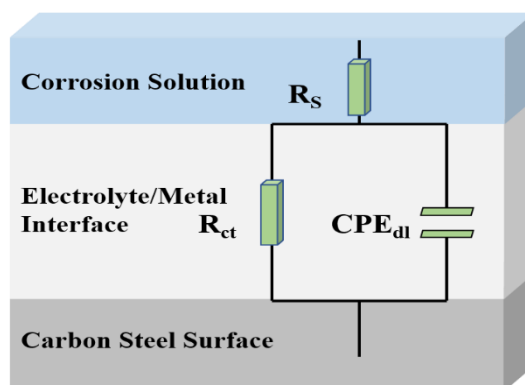


Figure 44. Circuit électrique équivalent.

Tableau 7. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations d'AMPA.

[AMPA] (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	IE (%)	θ
0	1,018	12,51	804,03	-	-
1.10^{-4}	1,124	41,26	385,70	69,68	0,6968
5.10^{-4}	1,360	65,57	242,73	80,92	0,8092
1.10^{-3}	1,523	98,06	162,30	87,24	0,8724
5.10^{-3}	1,708	129,3	123,09	90,32	0,9032

L'analyse des résultats reportés dans le tableau ci-dessus, montre que les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent avec l'accroissement de la concentration de la molécule inhibitrice synthétisée et aussi l'efficacité inhibitrice EI_{SIE} (%) deviennent plus importantes et également augmente. Par conséquent, l'augmentation de la résistance de transfert de charge est associée à une diminution au niveau des valeurs de la capacité de double couche. Par ailleurs, Ce décroissement due à l'adhérence et l'adsorption d'inhibiteur étudié à l'interface de la surface du métal de travail.

On conclusion, plus l'épaisseur de la couche protectrice formée sur la surface métallique de l'acier C38 est grande, plus la capacité de la double couche diminue. Par conséquence, la molécule inhibitrice élaborée est plus adsorbée par formation des liaisons électrostatiques. De plus, la capacité de la double couche est déterminée à l'aide du modèle d'Helmutz selon l'équation III.10 ci-dessous [39]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} \times S \quad (\text{III. 10})$$

Avec ϵ , S , e et ϵ_0 sont respectivement la constante diélectrique, la surface de l'acier C38, l'épaisseur de la couche protectrice et la permittivité du milieu corrosif.

D'après les résultats reportés dans le Tableau III.5, on peut conclure que l'efficacité inhibitrice (EI_{SIE} %) présente une valeur exceptionnelle de l'ordre de 90,32% en présence de la concentration optimale ($5.10^{-3}M$) pour l'inhibiteur élaboré(AMPA).

On peut également noter que les valeurs du facteur n présentent une légère déviation par rapport à l'unité, cette dernière est une indication de l'écart par rapport au comportement de capacité idéale dû à l'inhomogénéité de la surface métallique [40-42].

II.4. Modes d'adsorption

La protection des surfaces métalliques contre la corrosion à l'aide des molécules hétérocycliques et des polymères peut être expliquée par les différents isotherme d'adsorption. De plus, on distingue trois modes essentiels d'isothermes d'adsorption tels que la physisorption, la chimisorption et l'adsorption physicochimique. Ces derniers modes d'adsorption dépendent du type de la charge des matériaux utilisés et de structure chimique des molécules inhibitrices et également de la nature de l'électrolyte employé [43].

En revanche, la valeur du taux du recouvrement de l'acier C38 en présence de diverses concentrations de composé inhibiteur étudié dans la solution HCl 1M a été réalisée à l'aide des résultats de la méthode transitoire en utilisant l'équation suivante :

$$\theta = \frac{(R_P^{inh} - R_P)}{R_P^{inh}} \quad (\text{III. 11})$$

Les valeurs du taux du recouvrement (θ) ont été reportées dans le tableau III.5 précédent.

Pour identifier l'isotherme qui décrit l'adsorption d'AMPA sur la surface métallique de l'acier C38, nous avons exploité la forme linéaire des équations relatives aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin. La figure 45 illustre les représentations graphiques des équations linéaires des différentes isothermes testées.

Egalement, les valeurs de la variation de l'énergie libre d'activation standard ΔG_{ads}^0 sont calculées en utilisant l'équation III.12 suivante [44].

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (55,5 \times K) \quad (\text{III. 12})$$

Avec T et R sont respectivement la température thermodynamique du milieu d'étude et la constante des gaz parfaits. De plus, la valeur de 55,5 mol/L désigne la concentration molaire de l'eau en solution. Plusieurs chercheurs [45,46] ont été estimé les propositions suivantes : pour la première, les valeurs inférieures de -20 kJ. mol⁻¹, le mode d'adsorption est de type physisorption par l'interaction électrostatique entre la charge de la molécule inhibitrice élaborée et la surface métallique. Pour la deuxième, les valeurs supérieures de -40 kJ.mol⁻¹, le mode d'adsorption est de type chimisorption par la formation des liaisons covalentes entre les composés inhibiteurs et la surface métallique par la formation des liaisons covalentes douées de grande énergie de liaison. Et pour la troisième, les valeurs sont comprises entre -40 et -20 kJ. mol⁻¹, dans ce cas on a le mode suivant d'adsorption physicochimique.

Le tableau 8 présente respectivement les différentes valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues d'après les différentes isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices testées.

D'après les résultats du tableau 8, on peut conclure que le meilleur ajustement des données est obtenu à l'aide de l'isotherme de Langmuir avec le coefficient de régression linéaire R^2 et la pente proche sont proches à l'unité. Par conséquent, l'isotherme de Langmuir semble convenir afin d'obtenir le processus d'adsorption, comme l'indiquent habituellement plusieurs chercheurs [47]. Les valeurs des constantes d'adsorption/désorption K obtenue sont très élevées pour les modèles de Frumkin et de Langmuir. Par contre, elles sont très faibles dans le cas de Freundlich et de Temkin. La valeur de ΔG_{ads}^0 calculée pour AMPA est situé entre -20 et -40 kJ/mol, ce qui nous indique qu'il s'agit d'une adsorption chimique et physique, impliquant la formation des liaisons de coordinations et de nature physique.

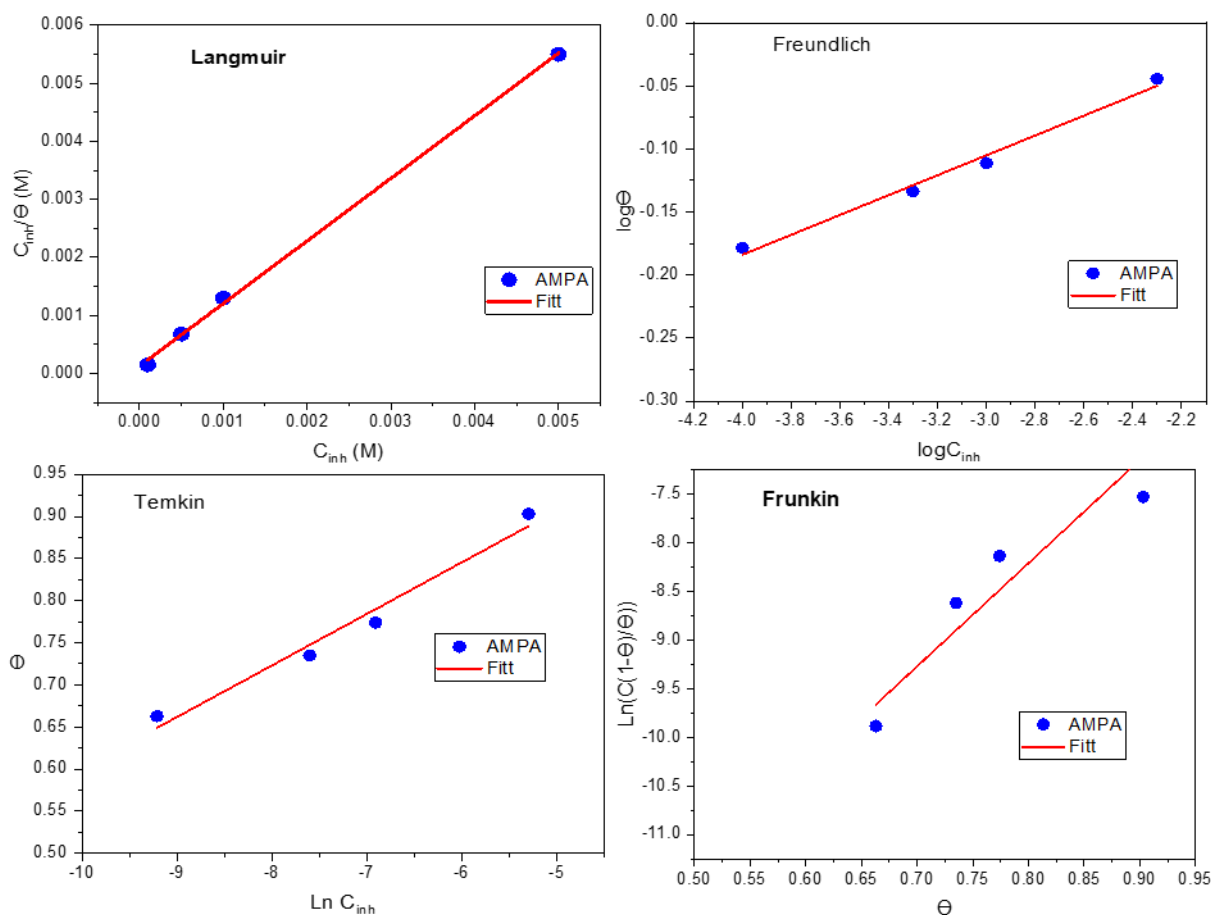


Figure 45. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin pour le métal étudié en milieu acide avec la concentration d'AMPA.

Tableau 8. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption.

Isotherme	Forme linéaire	Paramètre	AMPA
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K}$	R ²	0,999
		Pente	1,078
		K (L/mol)	0,779 10 ⁴
		ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)	-32,153
Freundlich	$\log \theta = 1/n \log C_{inh} + \log K$	R ²	0,986
		Pente	0,079
		K (L/mol)	1,361
		N	12,658
Temkin	$e^{f\theta} = KC_{inh}$	R ²	0,973
		Pente	0,061
		K (L/mol)	1,077
		F	16,393
Frumkin	$\frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} = KC_{inh}$	R ²	0,877
		Pente	10,600
		K (L/mol)	1,777 10 ⁷
		F	10,600

II.5. Etude de temps d'immersion

Les courbes de la SIE en différents modes à savoir Nyquist, Bode et angle de phase pour l'électrode de travail à différents temps d'immersion en milieu acide 1,0 M HCl avec 5.10⁻³ M de AMPA sont respectivement présentées dans la figure 46. En revanche, les résultats déterminés d'après les courbes de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été listés dans le tableau 9.

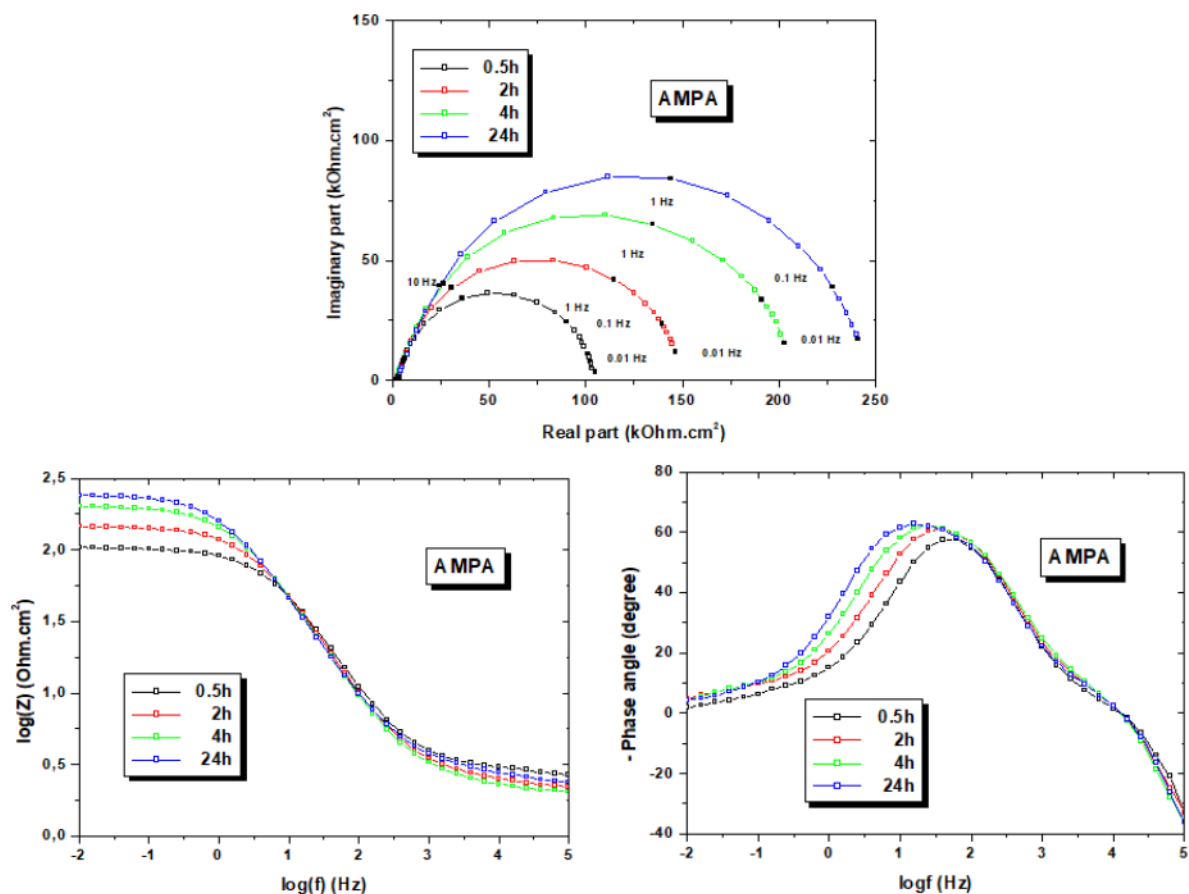


Figure 46. Courbes de Nyquist et Bode de l'électrode de travail en milieu acide à 303K en présence d'AMPA à $5.10^{-3}M$ à différents temps d'immersion.

Tableau 9. Différents paramètres de la SIE en présence de l'inhibiteur AMPA à $5.10^{-3} M$ à différents temps d'immersion.

Temps (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu F \text{ cm}^{-2}$)
0,5	1,802	104,1	152,89
2	1,714	147,8	107,68
4	1,562	203,7	78,13
24	1,768	248,4	64,07

Les courbes EIS en mode Nyquist présentent un processus capacitif à l'interface dans la gamme de fréquence examinée sans changer le mécanisme de réaction, ce dernier montre une seule boucle capacitive et/ou demi-cercle attribuée à une seule constante de temps. L'accroissement du temps d'immersion est accompagné d'une augmentation significative de la

résistance de transfert de charge (R_{ct}) ; elle atteint $248,4\Omega \text{ cm}^2$ après 24 h d'immersion, En revanche, la tendance de la C_{dl} associée diminue à $64,07 \mu\text{F/cm}$ après 24 h d'immersion dans la solution corrosive. La modification de R_{ct} et de C_{dl} est probablement due à l'interaction des molécules de H_2O à l'aide des anions de chlorures et à l'adhérence et l'adsorption des composés hétérocycliques à la surface du métal, conduisant au décroissement de la vitesse des réactions de dissolution des surfaces métalliques [48].

II.6. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX

L'utilisation de microscopie électronique à balayage a permis de confirmer le mécanisme d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface des échantillons métalliques. En revanche, le MEB a été employé afin de visualiser la morphologie des substrats métalliques par les électrons secondaires incidents.

Par ailleurs, l'analyse des échantillons préparés s'effectuent après l'immersion au milieu corrosif (HCl 1 M) pendant 24 h avec et sans addition de 5.10^{-3} M d'AMPA. Ensuite, les résultats obtenus ont été montrés dans la figure 47.

En présence d'une solution de HCl 1M (figure 47-b), la surface de l'électrode de travail a subi une attaque de corrosion sévère et le film poreux de la molécule inhibitrice est présente. L'ajout d'AMPA (figure 47-c) s'accompagne de la formation d'un film protecteur, ce dernier peut être expliqué par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique qui supprime le processus et le comportement de corrosion.

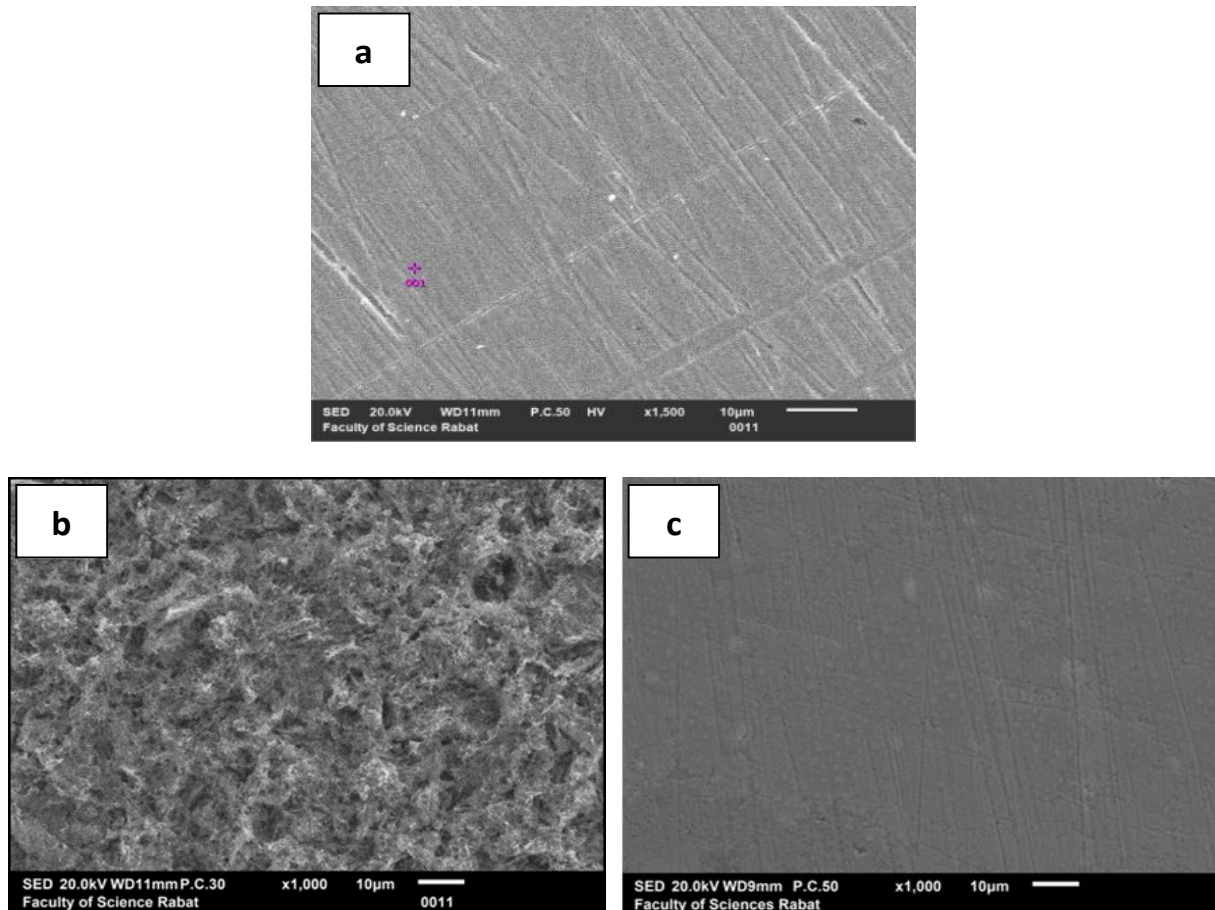


Figure 47. Image de MEB pour la surface d'électrode de travail à 293 K : (a) Acier seul, (b) HCl 1 M, (c) AMPA.

L'analyse EDX (figure 48) montre la présence de pics caractéristiques de certains éléments constituant l'acier C38. En présence d'AMPA, les spectres EDX montrent des raies supplémentaires de carbone et d'oxygène, ces lignes supplémentaires montrent également la présence d'une couche protectrice d'inhibiteurs sur la surface de l'électrode de travail. De plus, les pics de fer (Fe) sont d'intensité réduite par rapport à l'échantillon non inhibé, cette diminution des raies de fer (Fe) se produit en raison de l'existence d'une couche protectrice à la surface de l'acier C3.

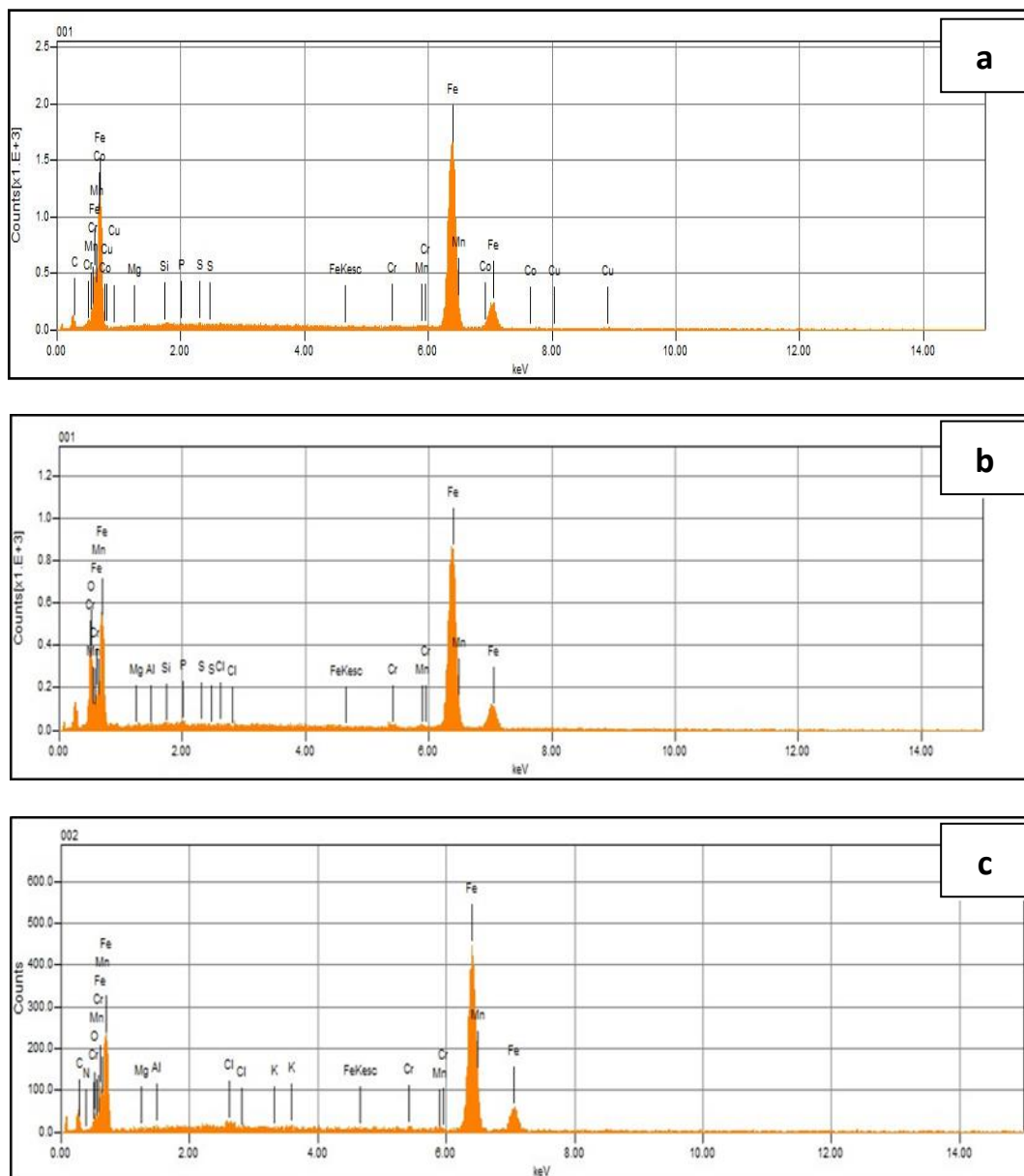


Figure 48. Analyse par l'EDX pour la surface d'électrode de travail après 24h d'immersion:
 (a) acier seul, (b) HCl 1M, (c) AMPA.

III. Evaluation de 2-[(5-méthyle pyrazol-3-yl) méthyle] benzimidazole (MPMB) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier C38

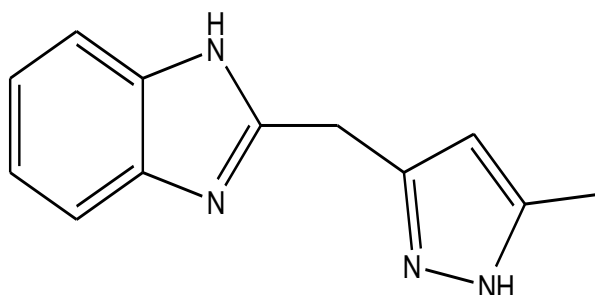


Figure 49. Structure moléculaire de 2-[(5-METHYLE PYRAZOL-3-YL) METHYLE] BENZIMIDAZOLE (MPMB).

III.1. Méthode de perte de poids (PP)

Au cours de cette partie de notre travail, nous avons réalisés les mesures de la perte du poids des échantillons métalliques de l'acier C38 préparés sans et avec différentes concentrations ($5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} M) de la molécule inhibitrice synthétisée MPMB dans une solution d'acide chloridrique (HCl 1M). La durée d'immersion a été de 24h à une température de 293 K. Par ailleurs, les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices de l'acier C38 après 24h d'immersion dans la solution d'acide chloridrique sans et avec diverses concentrations de la molécule inhibitrice élaborée sont montrés dans le tableau 10.

Tableau 10. Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la molécule étudiée sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 303 K.

[MPMB] (M)	V ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	El _{PP} (%)
0	0,54	-
$1 \cdot 10^{-4}$	0,076	85,92
$5 \cdot 10^{-4}$	0,059	89,07
$1 \cdot 10^{-3}$	0,047	91,30
$5 \cdot 10^{-3}$	0,017	96,85

La vitesse de corrosion a diminué de $0,54 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ à $0,017 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ en augmentant la concentration de l'inhibiteur. Le MPMB agit comme un bon inhibiteur et l'efficacité d'inhibition atteint 96,85% à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. L'augmentation de l'efficacité signifie que le nombre de molécules adsorbées sur la surface de l'acier, bloquant les sites actifs de l'attaque acide,

protège la surface du métal. L'inhibition de la corrosion est due aux atomes hétéro (O, N, et S) présents dans la molécule.

La figure 50 (a) et (b) montre la variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibition avec différentes concentrations de MPMB dans 1M HCl à 24 h. L'inhibiteur s'est très bien comporté en milieu acide mais il a montré une plus grande inhibition de la corrosion dans le milieu 1M HCl. L'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur a également de bonnes valeurs en fonction de la concentration de l'inhibiteur utilisé.

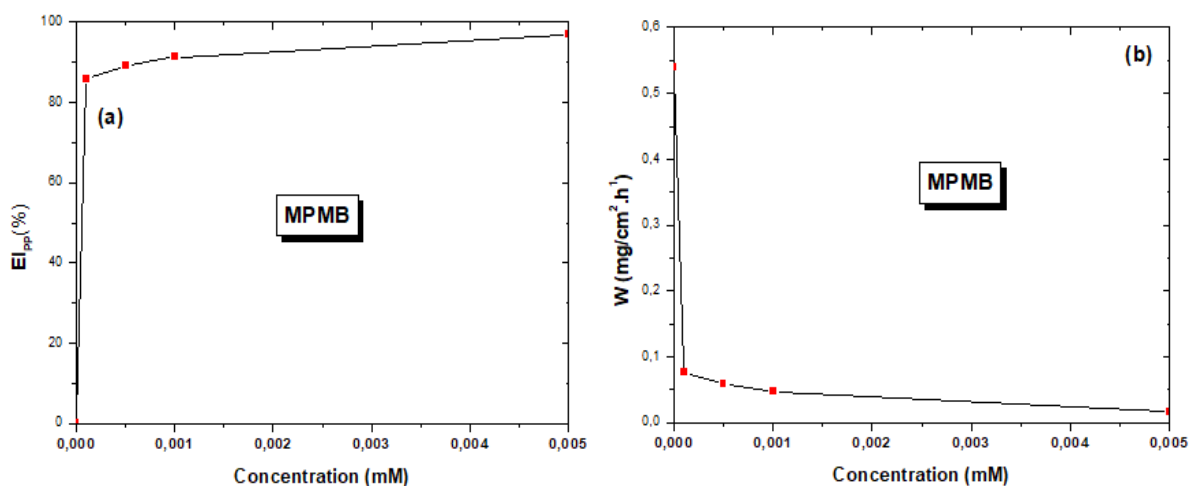


Figure 50. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations de MPMB en milieu HCl 1 M à 293 K.

III.2. Tracés des courbes de polarisation

III.2.1. Mesures chronopotentiométriques

La figure 51 montre le potentiel du circuit ouvert (OCP) de l'acier C38 enregistrée pendant 60 min pour atteindre un état statique. Les courbes de potentiel de circuit ouvert ont été réalisées sans et avec de diverses concentrations de la molécule inhibitrice étudiée (MPMB).

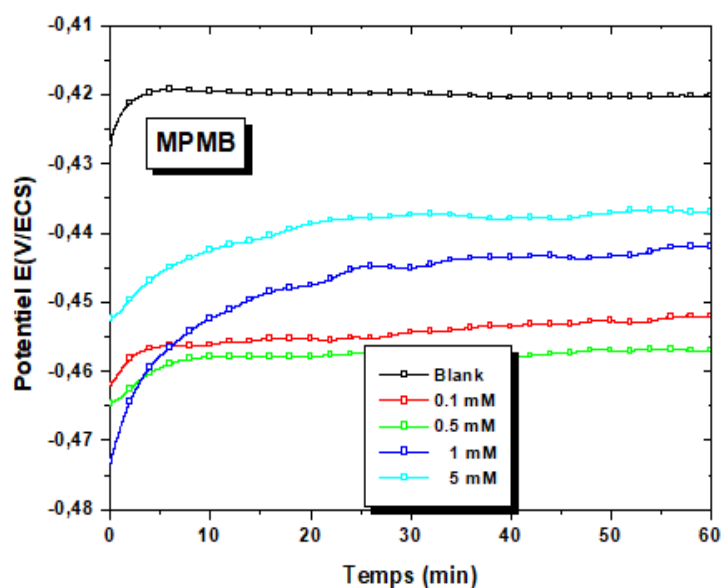


Figure 51. Courbes potentiostatique de l'acier C38 en fonction de la concentration de MPMB dans une solution de 1M HCl à 293 K.

Comme indiqué dans la figure 51 que les valeurs de l'OCP ont été décalées faiblement vers les valeurs les plus négatives montrant l'effet de la molécule inhibitrice est principalement sur la réaction cathodique. Il ressort aussi de la figure 51 que 60 minutes est suffisante pour obtenir le potentiel à l'état d'équilibre.

III.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur

La figure 52, montre les courbes de polarisation de C38 dans une solution de 1M HCl en l'absence et en présence de MPMB à différentes concentrations à une température constante (293 K).

D'après les données présenter dans la Figure 52, nous avons observé clairement que les branches anodiques et cathodiques se montrent sous forme de droites de Tafel impliquant que la réaction de la réduction de l'hydrogène à la surface du métal étudié se fait à l'aide du processus d'activation pur [7].

Les paramètres électrochimiques à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente cathodique (β_c), la pente anodique (β_a) et l'efficacité inhibitrice (EI_{PPD} (%)) sans et avec diverses concentrations du MPMB dans une solution 1M HCl ont été reportées dans le tableau 11.

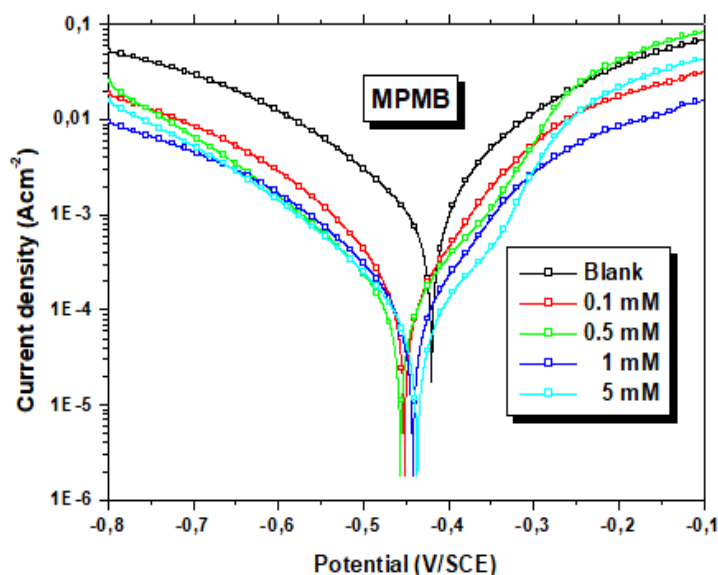


Figure 52. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en MPMB.

Tableau 11. Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations de MPMB en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante.

[MPMB] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	EI_{PPD} (%)
0	-420	1019,10	-141,28	140,5	-
$1 \cdot 10^{-4}$	-452	153,6	-102,2	87,2	82,92
$5 \cdot 10^{-4}$	-457	101,1	-115,3	102,3	90,08
$1 \cdot 10^{-3}$	-442	94,9	-116,7	104,2	90,69
$5 \cdot 10^{-3}$	-437	73,0	-119,3	103,9	92,84

D'après les résultats obtenus dans la Figure 52, nous pouvons conclure que :

- L'étude par courbes de polarisation confirme le caractère inhibiteur de MPMB de la corrosion de l'acier C38 obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de poids
- Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en MPMB croît.
- L'addition de l'ATMP modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et nous remarquons que l'efficacité inhibitrice $EI_{PPD}(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 92,84 % à $5 \cdot 10^{-3}$ M.
- Le caractère mixte du comportement de l'inhibiteur étudié décrit précédemment est donc en accord avec le léger déplacement du potentiel de corrosion qui varie

cathodiquement avec une grande différence de 37 mV par rapport à celui de la solution corrosive.

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion). L'utilisation des techniques transitoires (SIE) devient alors indispensable.

III.2.3. Effet de la température

Afin de comprendre le mode d'action et le mécanisme d'adsorption de la molécule inhibitrice synthétisée MPMB à la surface métallique de l'acier C38, nous avons procédé à l'étude cinétique de corrosion à l'aide de l'effet de la température. Par ailleurs, plusieurs chercheurs scientifiques ont été basés sur l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des molécules organiques élaborées dans une solution acide.

En revanche, les résultats de la figure 53 montre l'influence de la température d'étude sur les courbes intensité-potentiel pour le métal testé dans une solution acide sans et avec la concentration optimale de la molécule synthétisée (MPMB).

Le tableau 12 présente les paramètres électrochimiques obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel à partir des résultats de polarisation sans et avec la concentration optimale.

L'analyse des paramètres électrochimiques obtenus montre que :

- L'accroissement de la température conduit à une augmentation des valeurs de la densité du courant de corrosion (i_{corr}) dans tout le domaine de température étudiée, ceci est en accord avec l'accroissement du processus de la cinétique de corrosion du métal étudié ;
- L'accroissement de la température conduit à une légère modification du potentiel de corrosion pour l'acier C38, dans tout le domaine étudié dans HCl 1M sans et avec inhibiteur ;
- L'accroissement de la température conduit à la diminution de l'efficacité d'inhibition, ceci due à la présence des interactions électrostatiques (liaison hydrogène et liaison Van Der Waals) entre l'inhibiteur et la surface de l'acier C38 [20, 21]. Par conséquent, ces types de liaisons sont essentiellement sensible aux comportements thermiques. De plus, les interactions électrostatiques ont été faciles à rompre dès que la température croît;

L'augmentation de la température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice de composé étudié, ceci provoque un déplacement d'équilibre adsorption-désorption à la surface métallique par le mécanisme de la désorption

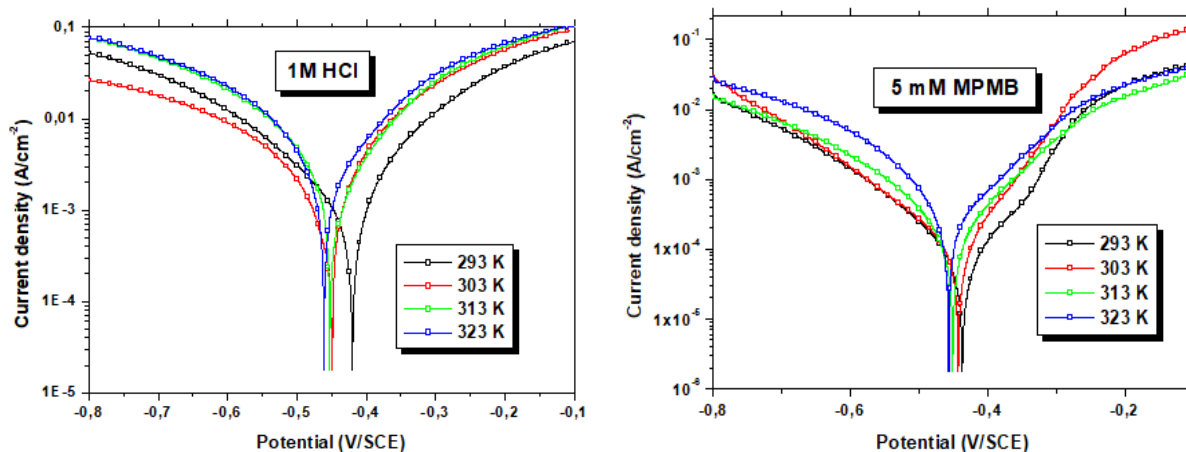


Figure 53. Courbes intensité-potentiel du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3}$ de MPMB).

Tableau 12. E_{corr} , i_{corr} et EIPDD pour le métal étudié à $5 \cdot 10^{-3}$ M de MPMB dans HCl 1 M à différentes températures.

Milieu	T (K)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	EI (%)
HCl	303	-420	1019,1	-
	313	-453	1045,7	-
	323	-449	1164,3	-
	333	-461	1763,2	-
MPMB	303	-437	73,0	92,84
	313	-443	95,5	90,87
	323	-451	165,9	85,75
	333	-457	335,7	80,96

Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme d'adsorption de corrosion sans et avec la concentration optimale du composé inhibiteur élaboré (MPMB) a été déterminé entre la d'étude et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) à l'aide de la dépendance d'Arrhenius selon l'équation III.3.

La figure 54 présente les graphiques de la variation du logarithme de i_{corr} en fonction de $10^3/T$ pour l'acier C38 dans le milieu corrosif sans et avec l'ajout de $5 \cdot 10^{-3}$ M de MPMB.

En revanche, il existe une autre équation de la dépendance d'Arrhenius, qui nous a permis de calculer la variation l'enthalpie d'activation standard (ΔH_a°) et la variation l'entropie d'activation standard (ΔS_a°) à l'aide de la relation précédente.

De plus, la figure 55 représente la variation du logarithme sur la température ($\ln(i_{\text{corr}}/T)$) en fonction de $1000/T$. Cette figure montre des droites, dont l'ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$ avec des pentes égales également à $-\Delta H_a^\circ/R$.

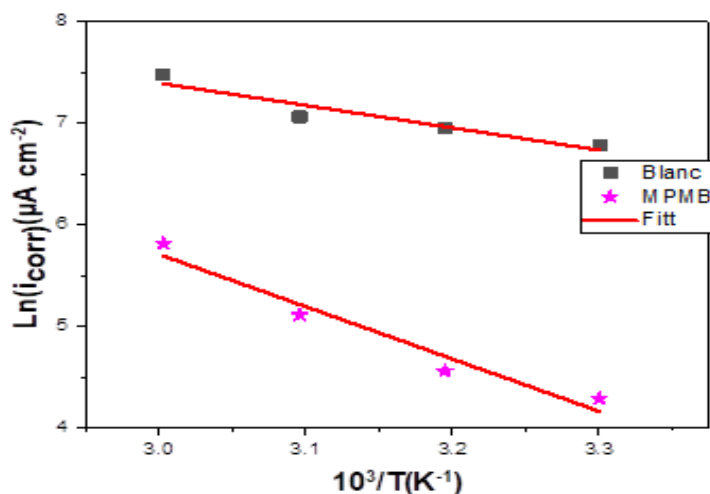


Figure 54. $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPMB ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.

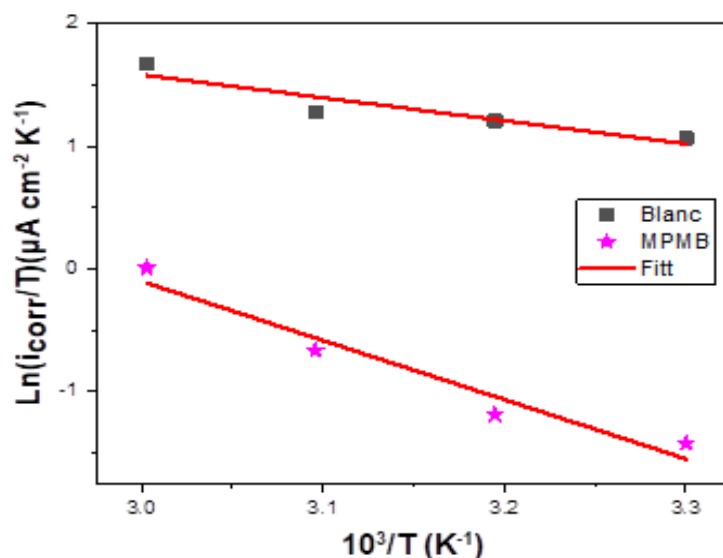


Figure 55. $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPMB ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.

D'après ces résultats nous pouvons déterminer les énergies d'activation apparentes, les variations enthalpies d'activation standard et les variations entropies d'activation standard pour la surface de l'électrode de travail sans et avec la concentration optimale de la molécule inhibitrice élaborée. Par conséquent, les différents paramètres thermodynamiques apparentées tirés à partir des droites des figures 54 et 55 sont présentées dans le tableau 13.

Tableau 13. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence de MPMB à 5.10-3M.

Inhibiteur	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$E_a^\circ - \Delta H_a^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
HCl 1M	18,27	15,62	-136,17	2,65
MPMB	42,78	40,13	-76,64	2,65

D'après la discussion des données reportées dans le Tableau 13, nous a permet de faire les conclusions suivantes :

- Les valeurs positives du ΔH_a° indiquent que la réaction est endothermique et le mécanisme de la dissolution et de la désorption de la surface de l'électrode de travail ;
- La valeur élevée de ΔS_a° en présence de l'inhibiteur étudié par rapport à celle de ΔS_a° sans inhibiteur peut être expliquée par la diminution de désordre au cours de la transformation des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier C38, signifiant la dissociation du complexe activé [23,24] ;
- Néanmoins, la valeur de l'énergies d'activation en présence de l'inhibiteur est plus grande que la valeur analogue de ΔH_a° , ceci indiquent que le mécanisme d'adsorption de corrosion conduit à la formation de l'hydrogène à l'aide de la réaction gazeuse de H₂;
- Par conséquent, les valeurs moyennes de la différence entre les énergies d'activation et la variation des enthalpies d'activation standard ($E_a - \Delta H_a^\circ$) pour chaque système est à peu près de l'ordre de 2,65 kJ/mol¹. Cette dernière valeur est plus proche de la valeur moyenne du RT (2,68 kJ mol⁻¹), avec la température allant de 303 jusqu'à 333 K. Ce phénomène peut être discuté par le fait que le mécanisme d'adsorption de corrosion est une réaction unimoléculaire, cette dernière à déterminée à l'aide de l'équation III.5 précédente [25] :

III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur

Des expériences de SIE ont été réalisées pour déterminer différents paramètres d'impédance entre l'interface C38-acide chlorhydrique en l'absence et en présence de MPMB, et les résultats sont présentés dans le Tableau 14. Les résultats des diagrammes de Nyquist de la spectroscopie d'impédance électrochimique relatifs à l'inhibiteur étudié à différentes concentrations sont illustrés dans la figure 56.

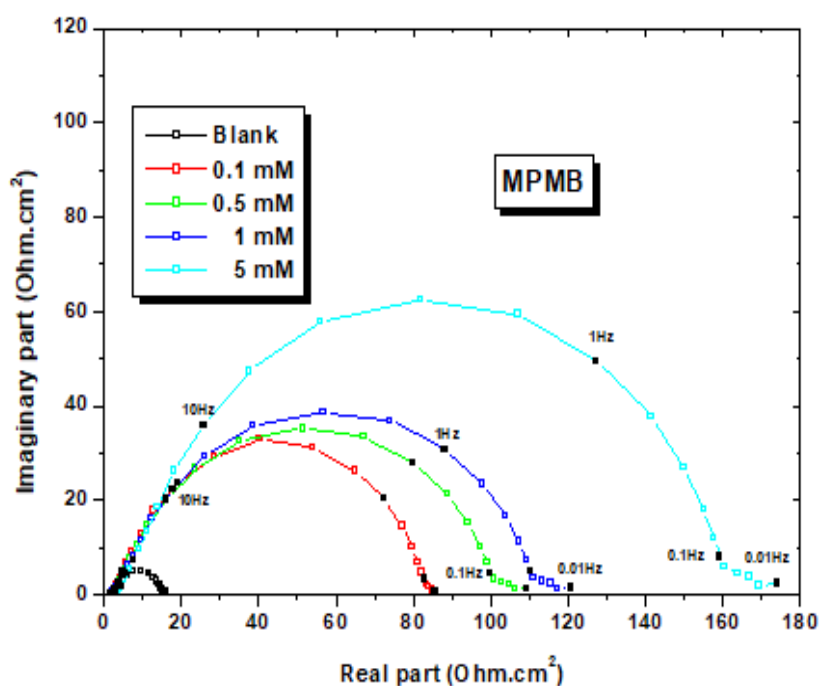


Figure 56. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail sans et avec différentes concentrations de MPMB.

Comme le présente la figure 56 la présence d'une seule boucle dans les diagrammes de Nyquist signifie que la corrosion de l'acier dans 1 M HCl est contrôlée par un processus de transfert de charge [29]. Il est également nécessaire de noter que les boucles ont une forme similaire dans différentes conditions, ce qui signifie que l'ajout d'inhibiteur n'a aucun changement dans le mécanisme de corrosion [28]. En revanche, les diamètres des boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur utilisé. Cela peut être dû à l'accroissement de l'impédance du substrat inhibé et la formation d'une couche protectrice à la surface d'électrode de travail.

Tableau 14. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations de MPMB.

[MPMB] (M)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	E (%)	Θ
0	2,73	12,51	804,03	-	-
1.10^{-4}	2,96	81,41	488,7	84,63	0,8463
5.10^{-4}	2,90	109,1	230,3	88,53	0,8853
1.10^{-3}	1,73	112,1	224,1	88,84	0,8884
5.10^{-3}	3,35	161,2	159,2	92,24	0,9224

Les courbes de Bode et de l'angle de phase pour le métal étudié dans une solution acide sans et avec différentes concentrations de la molécule inhibitrice synthétisée (MPMB) ont été montré dans la figure 57.

D'après ces courbes, on remarque que les valeurs de l'angle de phase augmentent avec la concentration en inhibiteur étudié. Ces valeurs sont supérieures à celles de la solution non inhibée, ce qui reflète l'action inhibitrice de molécule dans le mécanisme de la dissolution du métal de travail étudié. En revanche, elles sont inférieures à -90° décrivant plus précisément le comportement non idéal de ces systèmes (CPE). Par ailleurs, d'après les résultats des diagrammes de Bode et de l'angle de phase, nous pouvons aussi conclure que les valeurs d'angles de phase augmentent à des fréquences intermédiaires et atteintes des valeurs maximales et également présente un seul maximum, c'est-à-dire une seule constante est détectée et par conséquent un seul processus de relaxation a eu lieu dans le mécanisme de transfert de charge pour les quatre composés inhibiteurs synthétisés [30,31].

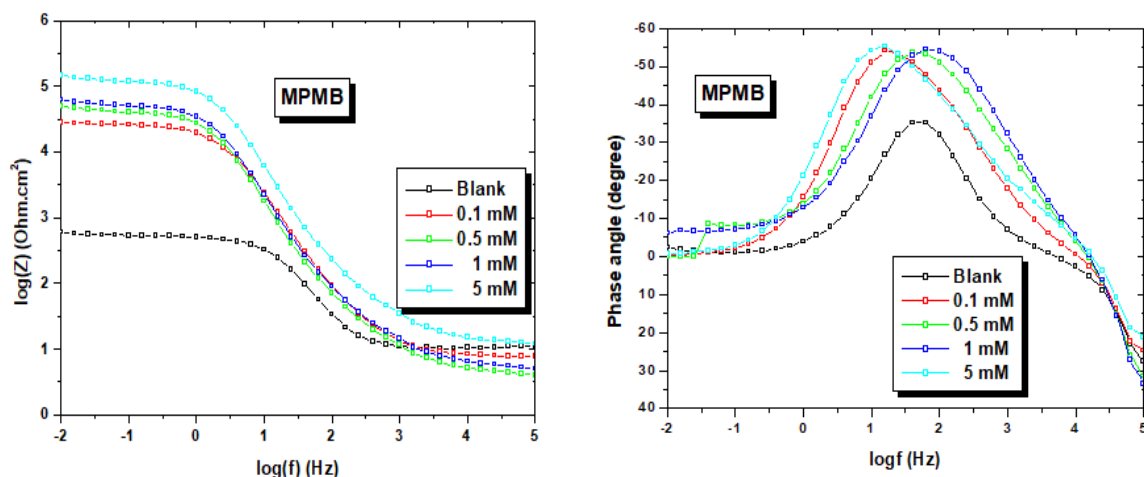


Figure 57. Diagramme de Bode et d'angle de phase pour l'acier C38 sans et avec diverses concentrations de MPMB à température constante.

Il est clairement constaté que les spectres des diagrammes de Nyquist pour le métal étudié sans et avec la molécule inhibitrice synthétisée (MPMB) présente un excellent ajustement paramétrique respectivement dans les diagrammes de Nyquist et de Bode. Le circuit électrique équivalent a été déterminé à l'aide du modèle de Randles modifié $R_s + CPE/n_{dc} / R_p$ (Figure 44).

D'après l'analyse des résultats reportés dans le tableau 14, on peut montrer que les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent avec l'accroissement de la concentration de la molécule inhibitrice synthétisée et aussi l'efficacité inhibitrice $EI_{SIE}(\%)$ deviennent plus importantes et également augmente. Par conséquent, l'augmentation de la résistance de transfert de charge est associée à une diminution au niveau des valeurs de la capacité de double couche. Par ailleurs, Ce décroissement due à l'adhérence et l'adsorption d'inhibiteur étudié à l'interface de la surface du métal de travail.

On conclusion, plus l'épaisseur de la couche protectrice formée sur la surface métallique de l'acier C38 et grande, plus la capacité de la double couche diminue. Par conséquent, la molécule inhibitrice élaborée est plus adsorbée par formation des liaisons électrostatiques. De plus, la capacité de la double couche est déterminée à l'aide de l'équation du modèle d'Helmutz précédente [39].

D'après les résultats reportés dans le Tableau 14, on peut conclure que l'efficacité inhibitrice ($EI_{SIE}(\%)$) présente une valeur exceptionnelle de l'ordre de 92,2% en présence de la concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3} M$) pour l'inhibiteur élaboré (MPMB).

On peut également noter que les valeurs du facteur n présentent une légère déviation par rapport à l'unité qui peut être une indication de l'écart par rapport au comportement de capacité idéale dû à l'inhomogénéité de la surface métallique [40-42].

III.4. Modes d'adsorption

Par ailleurs, la valeur du taux du recouvrement de l'acier C38 en présence de diverses concentrations de composé inhibiteur étudié dans la solution HCl 1M a été réalisée à l'aide des résultats de la méthode transitoire en utilisant l'équation III.10 précédente.

Pour identifier l'isotherme qui décrit l'adsorption de MPMB sur la surface métallique, nous avons exploité la forme linéaire des équations relatives aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin. La figure 58 illustre les représentations graphiques des équations linéaires des différentes isothermes testées.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de molécule testée ont été déterminées et rassemblés dans le tableau 15.

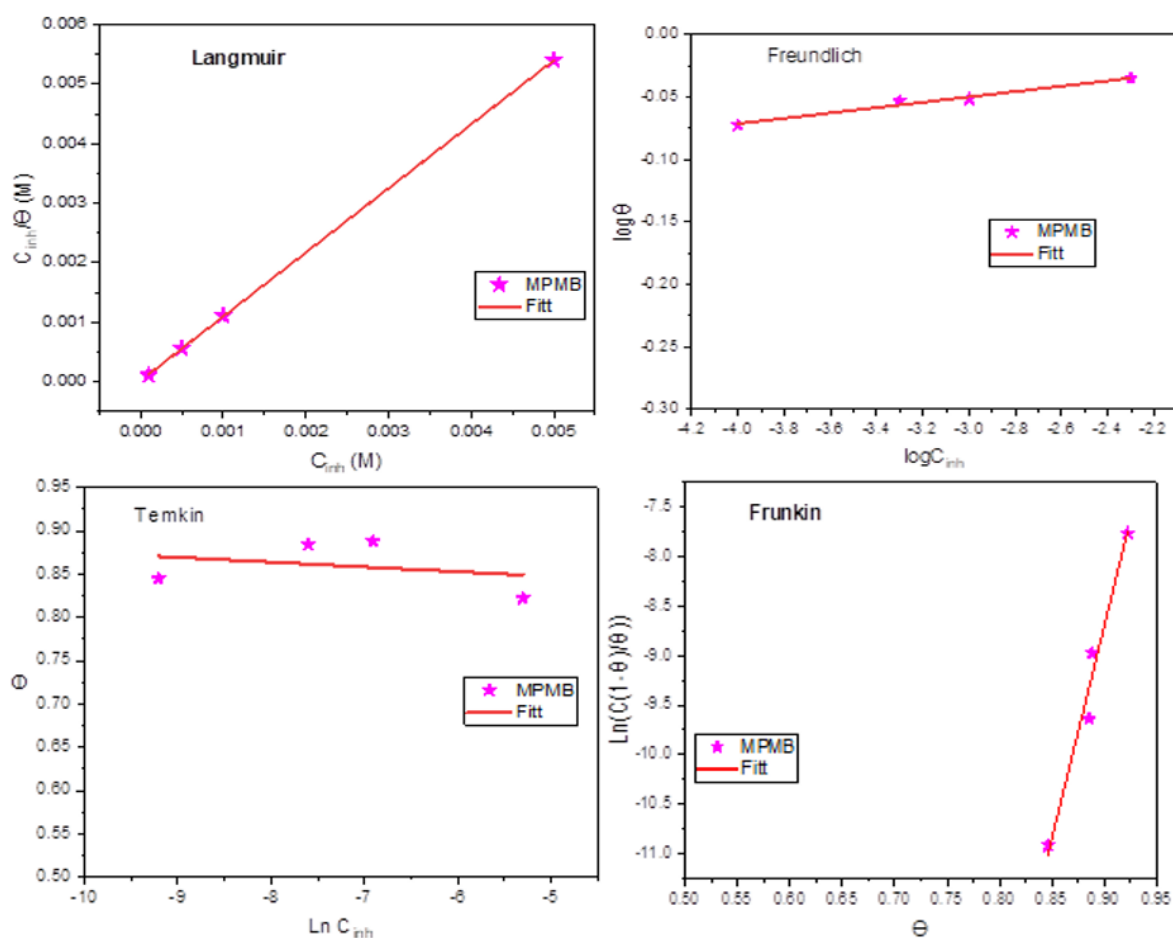


Figure 58. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin pour le métal étudié en milieu acide avec la concentration de MPMB.

Le tableau 15 présente respectivement les différentes valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues d'après les différents isothermes d'adsorption des molécules inhibitrices testées. D'après les résultats du tableau 15, on peut conclure que le meilleur ajustement des données est obtenu à l'aide de l'isotherme de Langmuir avec le coefficient de régression linéaire R^2 et la pente proche sont proches à l'unité. Par conséquent, l'isotherme de Langmuir semble convenir afin d'obtenir le processus d'adsorption, comme l'indiquent habituellement plusieurs chercheurs [47]. Les valeurs des constantes d'adsorption/désorption K obtenue sont très élevées pour les modèles de Frumkin et de Langmuir. Par contre, elles sont très faibles dans le cas de Freundlich et de Temkin. La valeur de ΔG_{ads}^0 calculée pour MPMB est situé entre -20 et -40 kJ/mol, ce qui nous indique qu'il s'agit d'une adsorption chimique et physique, impliquant la formation des liaisons de coordinations et de nature physique.

Tableau 15. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption.

Isotherme	Forme linéaire	Paramètre	MPMB
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K}$	R^2	0,999
		Pente	1,077
		K (L/mol)	$6,802 \cdot 10^4$
		ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)	-37,520
Freundlich	$\log \theta = 1/n \log C_{inh} + \log K$	R^2	0,977
		Pente	0,021
		K (L/mol)	1,035
		N	47,619
Temkin	$e^{f\theta} = KC_{inh}$	R^2	0,079
		Pente	-0,006
		K (L/mol)	0,996
		F	-181.818
Frumkin	$\frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} = KC_{inh}$	R^2	0,970
		Pente	42,854
		K (L/mol)	$3,354 \cdot 10^{20}$
		F	42,854

IV. Evaluation de N-{2-[2-(5-méthyle-1h-pyrazol-3-yl) acétamido] phényle} benzamide (MPAPB) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier C38

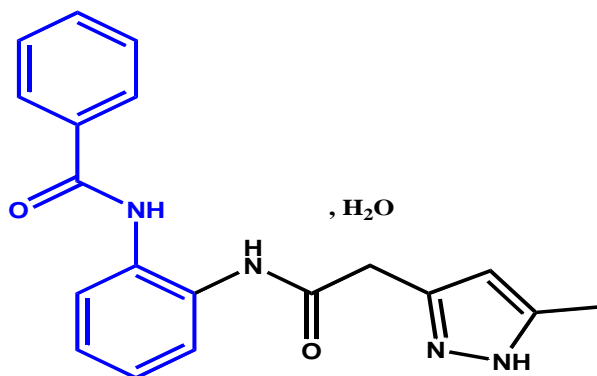


Figure 59. Structure moléculaire de N-2-(5-méthyle-1H pyrazol-3-yl) acétamido phényle benzamide (MPAPB).

IV.1. Méthode de perte de poids (PP)

Il s'agit de la méthode la plus utilisée pour l'estimation de la corrosion en raison de sa fiabilité et de sa grande précision. Les panneaux en acier au carbone ont été découpés, polis mécaniquement, dégraissés au trichloréthylène, lavés puis pesés. Ensuite, les panneaux ont été soumis à une immersion dans du HCl 1M sans et avec la présence d'inhibiteur à différentes concentrations allant de $5 \cdot 10^{-3}$ M à 10^{-4} M. La durée d'immersion des panneaux en acier doux pour toute l'étude était de 24 heures puis finalement pesés. La différence de poids Δm a indiqué la perte de poids de l'acier carbone à partir de laquelle la vitesse de corrosion et les efficacités d'inhibition ont été calculées. Les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices sont montrées dans le tableau 16.

Tableau 16. Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la molécule étudiée MPAPB sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 303 K.

[MPAPB] (M)	V ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	El _{PP} (%)
1.0	0,54	-
$1 \cdot 10^{-4}$	0,27	50,00
$5 \cdot 10^{-4}$	0,10	81,48
$1 \cdot 10^{-3}$	0,07	87,04
$5 \cdot 10^{-3}$	0,02	96,30

Après l'addition de MPAPB à différentes concentrations au milieu agressive (HCl 1M), nous avons observé une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice. Cela résulte également à ralentir essentiellement le mécanisme de corrosion des échantillons métalliques préparés immergés en milieu HCl 1M. On peut convertir les résultats précédemment obtenus à la figure 60, cette dernière montre l'efficacité d'inhibition et la vitesse de corrosion calculées en fonction de la concentration étudiée. Par conséquent, d'après les résultats de la figure 60, nous avons montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice testée. De plus, elle atteint une excellente efficacité inhibitrice de l'ordre de 96,30% à une concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3}$ M). D'autre part, on constate une diminution graduelle de la vitesse de corrosion par rapport à la concentration de l'inhibiteur.

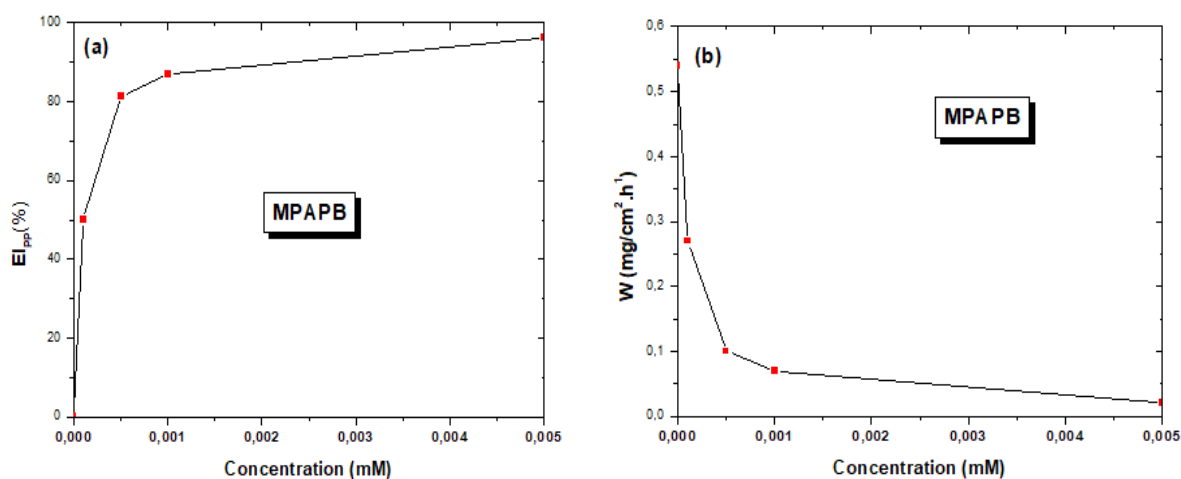


Figure 60. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations de MPAPB en milieu HCl 1 M à 293 K.

IV.2. Tracés des courbes de polarisation

IV.2.1. Mesures chronopotentiométriques

La Figure 61, montre le potentiel du circuit ouvert (OCP) de l'acier C38 enregistrée pendant 60 min pour atteindre un état statique. Les courbes de potentiel de circuit ouvert ont été réalisées sans et avec de diverses concentrations de la molécule inhibitrice étudiée (MPAPB).

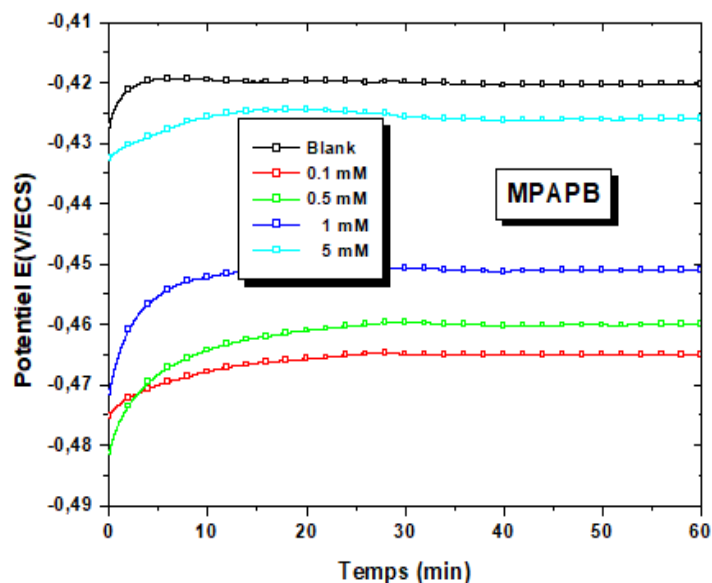


Figure 61. Courbes potentiostatique en fonction de la concentration de MPAPB en milieu HCl 1 M à 293 K.

Comme indiqué dans la figure 61 que les valeurs de l'OCP ont été décalées faiblement vers les valeurs les plus négatives montrant l'effet des molécules de pyrazole principalement sur la réaction cathodique. Il ressort aussi de la figure 61 que 60 minutes est suffisante pour obtenir le potentiel à l'état d'équilibre.

IV.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur

La figure 62, montre les courbes intensité-potential du métal étudié en milieu acide en absence et en présence du composé inhibiteur synthétisé (MPAPB) à différentes concentrations à une température constante (293 K). Les paramètres électrochimiques à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente cathodique (β_c), la pente anodique (β_a) et l'efficacité inhibitrice (EIPPD (%)) sans et avec diverses concentrations du MPAPB dans une solution acide (HCl 1M) ont été reportées dans le tableau 17.

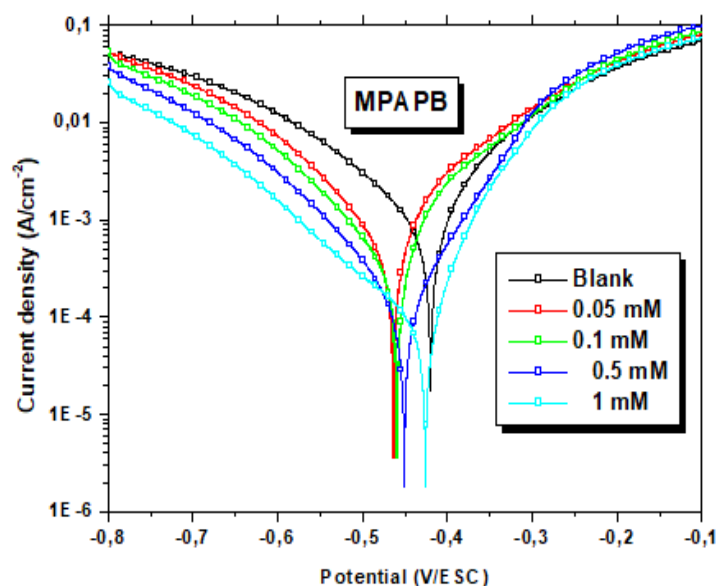


Figure 62. Courbes potentiodynamique pour l'électrode de travail en milieu HCl 1M à différentes concentrations en MPAPB.

Par ailleurs, l'analyse des résultats de la figure 62, indique que l'ajout de différentes concentrations de la molécules inhibitrices a un effet inhibiteur sur les parties anodiques et cathodiques des courbes intensité-potentiel et le déplacement des parties anodiques et cathodiques tant vers les densités du courant de corrosion plus faibles. En revanche, d'après ces résultats, on peut considérer que l'adhérence de la molécule inhibitrice à la surface du métal. Par conséquent, l'inhibiteur étudié MPABP est attribué comme une molécule inhibitrice de type mixte [8-10]. Ceci révèle que l'addition de 1 mM ne modifie pas le processus de dégagement de H₂ cathodique et que la diminution des ions d'hydrogène sur la surface de l'électrode de travail a lieu principalement par un mécanisme de transfert de charge. En revanche, la suppression du processus cathodique peut être considérée à l'adhérence des composés organiques sur les sites cathodiques. Ainsi, l'ajout de cet inhibiteur (MPAPB) peut être stopper la dissolution de l'électrode de travail et aussi retarde les réactions chimiques de l'hydrogène. Dans la branche anodique de la courbe de polarisation, la molécule d'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la région du fer et bloque les centres actifs disponibles [49]. Par ailleurs, la couverture de zone augmente avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs. La formation du film sur la zone de l'électrode de travail réduit les centres actifs disponibles pour l'attaque de la solution de corrosion et réduit le dégagement de H₂, la dissolution du métal et protège considérablement l'acier C38 contre l'inhibition de la corrosion [50].

Tableau 17. Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations de MPAPB en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante.

[MPAPB] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	EI _{PPD} (%)
0	-420	1019,1	-141,28	140,5	-
1.10^{-4}	-465	490,0	-110,9	78,1	51,92
5.10^{-4}	-460	311,1	-110,8	63,9	69,47
1.10^{-3}	-451	140,5	-106,5	75,5	86,21
5.10^{-3}	-426	77,6	-139,8	60,0	92,39

Selon les données électrochimiques reportées dans le tableau 17, nous avons montré que les résultats obtenus par la méthode stationnaire (non transitoire) sont en accord avec celui obtenus précédemment par la méthode gravimétrique concernant le pouvoir inhibiteur de la molécule inhibitrice synthétisée pour la protection de l'acier C38 contre la corrosion dans un milieu HCl 1M. Ensuite, plus les valeurs de la densité de corrosion diminuent plus les efficacités inhibitrices augmentent et aussi la concentration en inhibiteur organique MPABP augmente.

Le caractère mixte du comportement de l'inhibiteur étudié décrit précédemment est donc en accord avec le léger déplacement du potentiel de corrosion qui varie cathodiquement avec une grande différence de 46 mV par rapport à celui de la solution corrosive [8-10].

Par ailleurs, l'addition de MPABP conduit à une légère modification au niveau des valeurs du potentiel de corrosion. Également, nous remarquons que l'efficacité d'inhibition EI_{PPD} (%) croît avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 92,39 % à 5.10^{-3} M.

IV.2.3. Effet de la température

Afin de comprendre le mode d'action et le mécanisme d'adsorption de la molécule inhibitrice synthétisée MPABP à la surface métallique de l'acier C38, nous avons procédé à l'étude cinétique de corrosion à l'aide de l'effet de la température. Par ailleurs, plusieurs chercheurs scientifiques ont été basés sur l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des molécules organiques élaborées dans une solution acide.

En revanche, les résultats de la figure 63 montre l'influence de la température d'étude sur les courbes intensité-potential pour le métal testé dans une solution acide sans et avec la concentration optimale de la molécule synthétisée (MPABP).

Les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel à partir des courbes de polarisation sont présentés dans le tableau 18.

L'analyse des paramètres électrochimiques obtenus montrent :

- L'accroissement de la température conduit à une augmentation des valeurs de la densité du courant de corrosion (i_{corr}) dans tout le domaine de température étudiée, ceci est en accord avec l'accroissement du processus de la cinétique de corrosion du métal étudié;
- L'accroissement de la température conduit à une légère modification du potentiel de corrosion pour l'acier C38, dans tout le domaine étudié dans HCl 1M sans et avec inhibiteur ;
- L'accroissement de la température conduit à la diminution de l'efficacité d'inhibition, ceci due à la présence des interactions électrostatiques (liaison hydrogène et liaison Van Der Waals) entre la molécules inhibitrice et la surface de l'acier C38 [19]. Par conséquent, ces types de liaisons sont essentiellement sensible aux comportements thermiques. De plus, les interactions électrostatiques ont été faciles à rompre dès que la température croît;
- L'augmentation de la température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice de composé étudié, ceci provoque un déplacement d'équilibre adsorption-désorption à la surface métallique par le mécanisme du désorption [20,21].

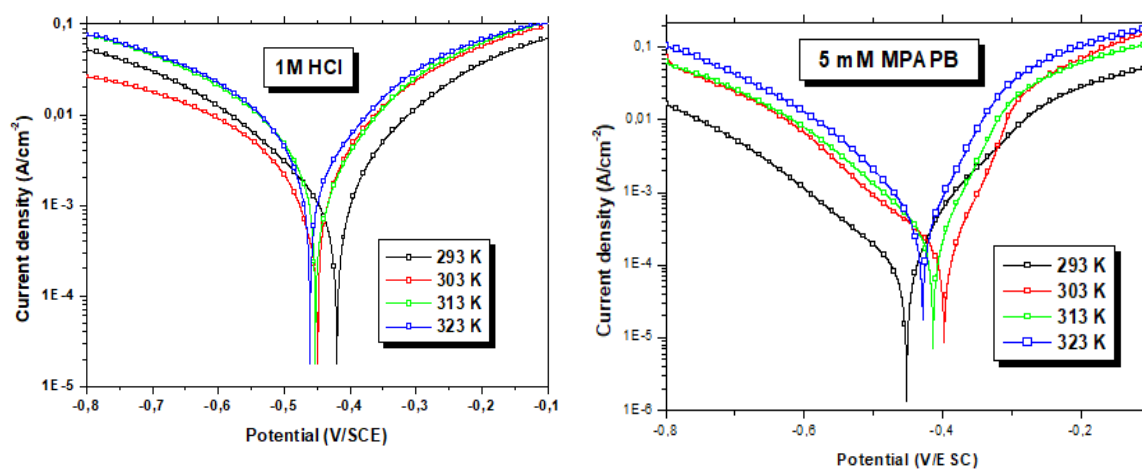


Figure 63. Courbes intensité-potential du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3}$ de MPABP).

Tableau 18. E_{corr} , i_{corr} et EIPDD pour le métal étudié à $5.10^{-3}M$ de MPAPB dans HCl 1 M à différentes températures.

Milieu	T (K)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	EIPDD (%)
HCl	293	-420	1019,1	-
	303	-453	1045,7	-
	313	-449	1164,3	-
	323	-461	1763,2	-
MPAPB	293	-426	77,6	92,39
	303	-398	94,3	90,98
	313	-414	154,6	86,72
	323	-429	254,7	85,55

La figure 64 présente les graphiques d'Arrhenius de $\ln(i_{corr})$ en fonction de $10^3/T$ pour l'acier C38 dans le milieu corrosif sans et avec l'ajout de $5.10^{-3} M$ de MPAPB.

D'après ces résultats nous pouvons déterminer les énergies d'activation apparentes, les variations enthalpies d'activation standard et les variations entropies d'activation standard pour la surface de l'électrode de travail sans et avec la concentration optimale de la molécule inhibitrice élaborée. Par conséquent, les différents paramètres thermodynamiques apparentées tirés à partir des droites des figures 64 et 65 sont présentées dans le tableau 19.

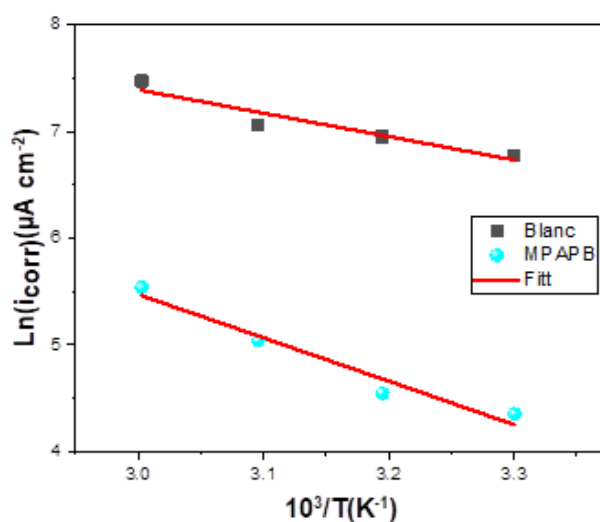


Figure 64. $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPAPB ($5.10^{-3} M$) à différentes températures.

De plus, la Figure 65 représente la variation du logarithme sur la température ($\ln(i_{\text{corr}}/T)$) en fonction de $1000/T$. Cette figures montrent des droites, dont l'ordonnée à l'origine égale à ($\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R$) avec des pentes égales également à $-\Delta H_a^\circ/R$.

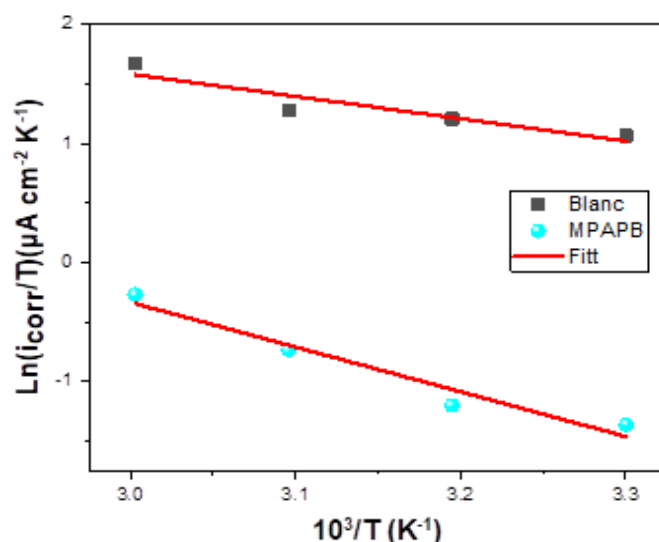


Figure 65. $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de MPAPB (5.10^{-3} M) à différentes températures.

Tableau 19. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence de MPAPB à 5.10^{-3} M.

Milieu	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$E_a^\circ - \Delta H_a^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
HCl 1M	18,27	15,62	-136,17	2,65
MPAPB	33,88	31,24	-105,27	2,64

L'étude des résultats calculés, nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- Les valeurs positives du ΔH_a° indiquent que la réaction est endothermique et le mécanisme de la dissolution et de la désorption de la surface de l'électrode de travail ;
- La valeur élevée de ΔS_a° en présence de l'inhibiteur étudié par rapport à celle de ΔS_a° sans inhibiteur peut être expliquée par la diminution de désordre au cours de la transformation des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier C38, signifiant la dissociation du complexe activé [23,24] ;

- Néanmoins, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est plus grande que la valeur analogue de ΔH_a^0 , ceci indique que le mécanisme d'adsorption de corrosion conduit à la formation de l'hydrogène à l'aide de la réaction gazeuse de H_2 .

IV.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

IV.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur

Afin de compléter l'étude du mécanisme de protection des échantillons de l'acier C38 contre la corrosion dans une solution acide, nous présenterons les résultats obtenus par SIE dans une solution acide sans et avec diverses concentrations de composé synthétisé MPAPB. En revanche, les résultats des diagrammes de Nyquist de la spectroscopie d'impédance électrochimique relatifs à l'inhibiteur étudié à différentes concentrations sont illustrés dans la Figure 66 ci-dessous.

Nous remarquons également d'après cette figure, que lorsqu'on fait croître la concentration de l'inhibiteur de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-3}$ M que le diamètre de la boucle capacitive croît, ce qui peut être attribuée au mécanisme de transfert de charge [29]. Par ailleurs, ce résultat conduit à l'effet de l'inhibiteur synthétisé et étudié sur le comportement à l'interface de la surface du système électrode/électrolyte.

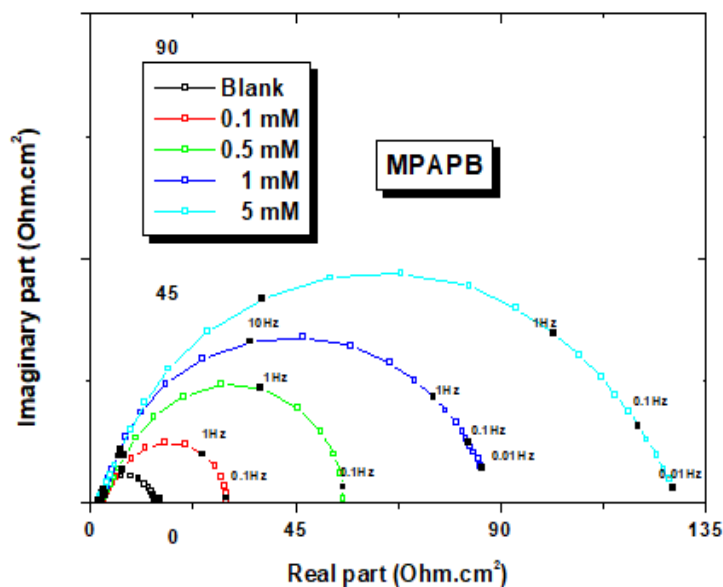


Figure 66. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail en absence et en présence de diverses concentrations de MPAPB.

On remarque que les courbes de Nyquist montrent une seule boucle capacitive dont son centre est sous l'axe l'abscisse. Cette différence a été attribuée à la dispersion de fréquence [26,27]

ainsi à différents phénomènes physiques tels que la rugosité et la non homogénéité de la surface. Il est également nécessaire de noter que ces diagrammes ont une forme similaire dans différentes conditions, ce qui signifie que l'ajout d'inhibiteur n'a aucun changement dans le mécanisme de corrosion [28].

Ce diagramme représenté par les boucles capacitatives sont généralement associés à un processus de transfert de charges à l'interface de la zone inhomogène [29].

Les courbes de Bode et de l'angle de phase pour le métal étudié dans une solution acide sans et avec différentes concentrations de la molécule inhibitrice synthétisée (MPAPB) ont été montré dans la figure 67.

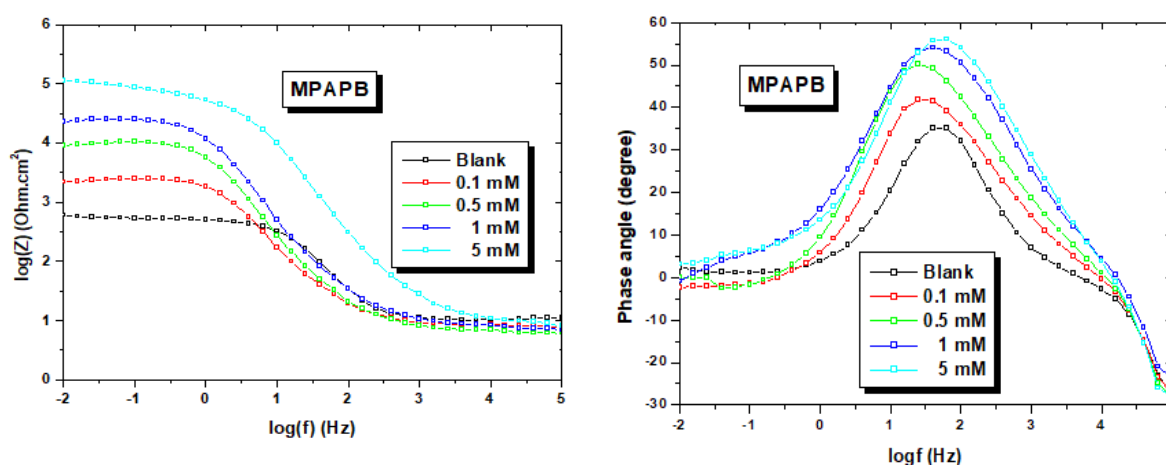


Figure 67. Diagramme de Bode et l'angle de phase de l'électrode de travail sans et avec des différentes concentrations de MPAPB

D'après le diagramme de Bode (Figure 67), on a observé que les différentes valeurs de l'angle de phase croît avec la concentration en inhibiteur synthétisé et étudié. Ces valeurs sont supérieures à celles de la solution non inhibée, ce qui reflète l'action inhibitrice de molécule dans le mécanisme de dissolution de l'électrode de travail. De plus, elles sont inférieures à -90° décrivant plus précisément le comportement non idéal de ces systèmes (CPE). Par ailleurs, d'après les résultats des diagrammes de Bode et de l'angle de phase, nous pouvons aussi conclure que les valeurs d'angles de phase augmentent à des fréquences intermédiaires et atteintes des valeurs maximales et également présente un seul maximum, c'est-à-dire une seule constante est détectée et par conséquent un seul processus de relaxation a eu lieu dans le mécanisme de transfert de charge pour les quatre composés inhibiteurs synthétisés [30,31].

De plus, le tableau 20 regroupe les valeurs de différents paramètres électrochimiques et aussi d'EISIE (%) pour MPAPB obtenus à différentes concentrations.

Tableau 20. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations de MPAPB.

[MPAPB] (M)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	E (%)	θ
0	2,73	12,51	804,03	-	-
1.10^{-4}	1,655	27,14	586,4	53,90	0,5390
5.10^{-4}	1,798	52,96	300,6	76,38	0,7638
1.10^{-3}	1,598	84,39	188,6	85,17	0,8517
5.10^{-3}	1,51	128,8	117,6	90,79	0,9079

D'après l'analyse des résultats reportés dans le tableau ci-dessus, on peut montrer que les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent avec l'accroissement de la concentration de la molécule inhibitrice synthétisée et aussi l'efficacité inhibitrice EISIE(%) deviennent plus importantes et également augmente. Par conséquent, l'augmentation de la résistance de transfert de charge est associée à une diminution au niveau des valeurs de la capacité de double couche. Par ailleurs, Cet décroissement due à l'adhérence et l'adsorption d'inhibiteur étudié à l'interface de la surface du métal de travail.

On conclusion, plus l'épaisseur de la couche protectrice formée sur la surface métallique de l'acier C38 et grande, plus la capacité de la double couche diminue. Par conséquent, la molécule inhibitrice élaborée est plus adsorbée par formation des liaisons électrostatiques. De plus, la capacité de la double couche est déterminée à l'aide de l'équation du modèle d'Helmutz précédente [39].

D'après les résultats reportés dans le Tableau 20, on peut conclure que l'efficacité inhibitrice (EISIE%) présente une valeur exceptionnelle de l'ordre de 90,3% en présence de la concentration optimale ($5.10^{-3}M$) pour l'inhibiteur élaboré (MPABP).

L'ajustement de spectre d'impédance expérimentale relatif à l'inhibiteur étudié est déterminée à l'aide du CEE proposé dans la figure 44.

IV.4. Modes d'adsorption

Pour identifier l'isotherme qui décrit l'adsorption de MPAPB à la surface du l'électrode de travail, nous avons exploité la forme linéaire des équations relatives aux modèles de

Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin. La figure 69 illustre les représentations graphiques des équations linéaires des différentes isothermes testées.

Les valeurs de la variation de l'énergie libre standard ΔG_{ads}^0 sont calculées en utilisant l'équation III.11 suivante [23].

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de molécule étudiées ont été déterminés et rassemblés dans le tableau 21.

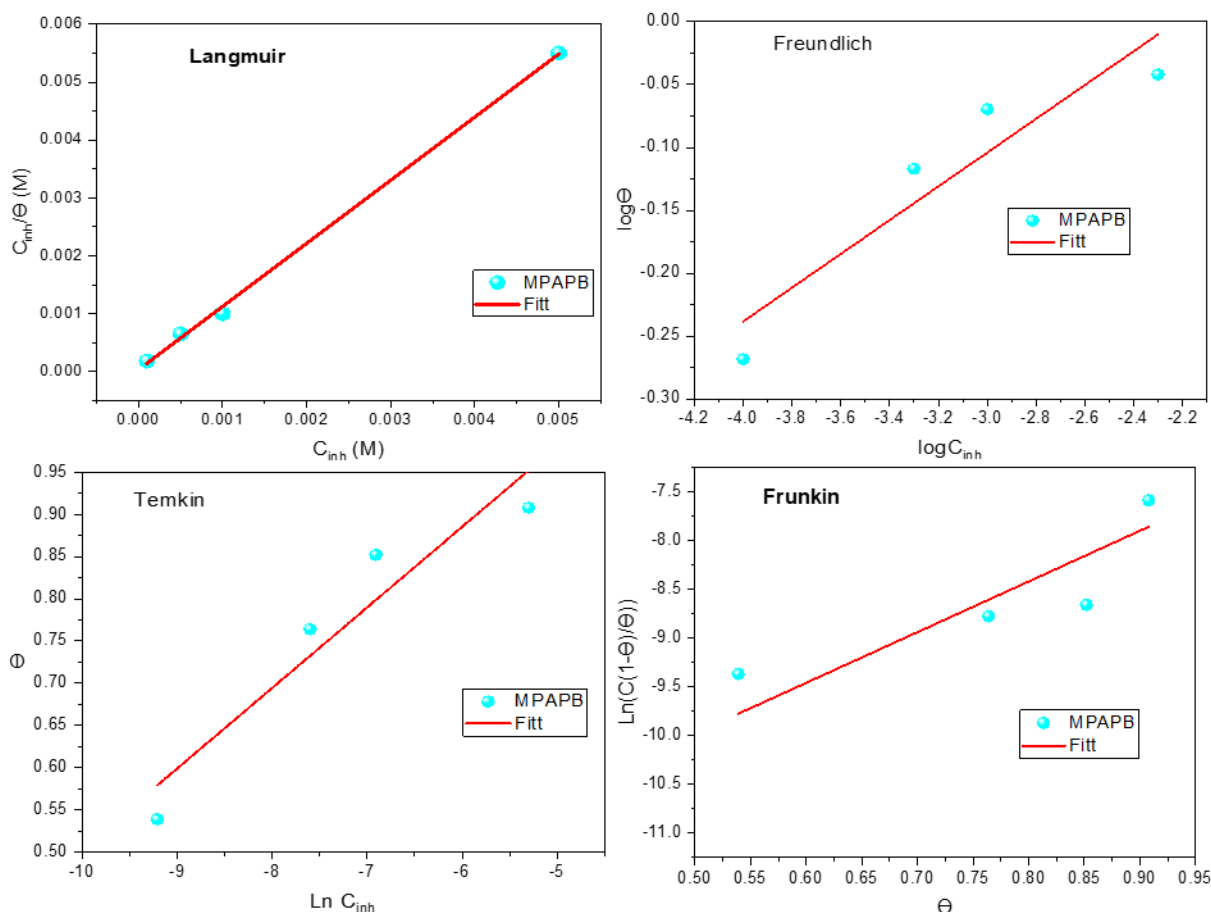


Figure 68. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin de l'électrode de travail en milieu acide avec la concentration de MPAPB.

Le tableau 21 montre que le meilleur ajustement est obtenu à l'aide de l'utilisation de l'isotherme de Langmuir avec le coefficient de régression linéaire R^2 et la pente proche sont proches à l'unité. Par conséquent, l'isotherme de Langmuir semble convenir pour obtenir le processus d'adsorption, comme l'indiquent habituellement plusieurs chercheurs [47]. Les valeurs des constantes d'adsorption/désorption K obtenues sont très élevées pour les modèles de Frumkin et de Langmuir. Par contre, elles sont très faibles dans le cas de Freundlich et de Temkin. La valeur de ΔG_{ads}^0 calculée pour MPAPB est situé entre -20 et -40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui

nous indique qu'il reflète à une adsorption chimique et physique, impliquant la formation des liaisons de coordinations et de nature physique.

Tableau 21. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption.

Isotherme	Forme linéaire	Paramètre	MPAPB
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K}$	R^2	0,994
		Pente	0,917
		K (L/mol)	$3,332 \cdot 10^4$
		ΔG^0_{ads} (kJ/mol)	-35,751
Freundlich	$\log \theta = 1/n \log C_{inh} + \log K$	R^2	0,873
		Pente	0,134
		K (L/mol)	1,991
		N	7,463
Temkin	$e^{f\theta} = KC_{inh}$	R^2	0,906
		Pente	0,095
		K (L/mol)	1,148
		F	10,526
Frumkin	$\frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} = KC_{inh}$	R^2	0,752
		Pente	5,198
		K (L/mol)	$2,898 \cdot 10^5$
		F	5,198

IV.5. Etude de temps d'immersion

Les courbes de la SIE en mode Nyquist, Bode et angle de phase de l'électrode de travail à différents temps d'immersion en 1,0 M HCl avec $5 \cdot 10^{-3}$ M de MPAPB sont présentées dans la figure 69 ci-dessous. Par conséquent, les différents paramètres électrochimiques ont été calculés d'après les courbes d'impédance sont listés également dans le tableau 22.

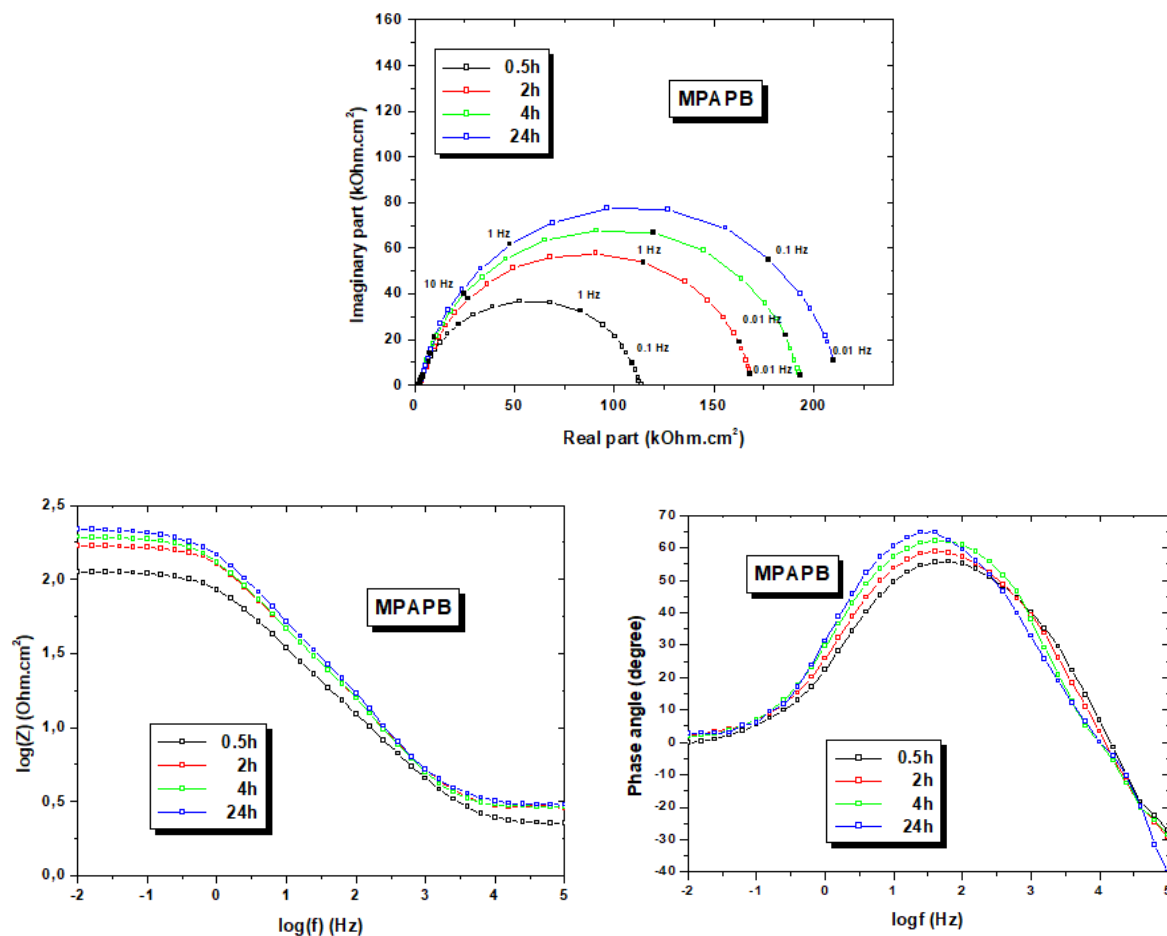


Figure 69. Diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier C38 dans 1 M HCl à 303K en présence de MPAPB à 5.10-3M à différents temps d'immersion.

Tableau 22. Paramètres d'impédance électrochimique en présence de MPAPB à 5.10-3 M à différents temps d'immersion.

Temps (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
0.5	1,160	112,2	141,9
2	1,818	174,3	91,3
4	1,849	193,8	82,1
24	1,410	215,0	74,0

Les courbes EIS présentent un processus capacitif à la surface de l'interface du système électrode/électrolyte dans la gamme de fréquence examinée sans changer le mécanisme de réaction. Montrant également la présence d'un demi-cercle capacitif qui peut être attribuée à une seule constante de temps. L'accroissement du temps d'immersion est accompagnée d'une

augmentation significative de la résistance de transfert de charge (R_{ct}); elle atteint $215.0\Omega\text{ cm}^2$ après 24 h d'immersion, En revanche, la tendance de le valeur de C_{dl} associée est diminuée à $74,0\ \mu\text{F.cm}^{-2}$ après 24 h d'immersion dans la solution corrosive. Par ailleurs, la modification des valeurs de R_{ct} et C_{dl} est essentiellement due au changement des molécules de H_2O par les ions chlorures et à l'adhérence de composé hétérocycliques à la surface du métal étudié, diminuant le processus de dissolution de l'acier C38 [48].

V. Evaluation de N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyle-4-oxo-4h-pyran-3-yl) éthylidène amino) phényle) -2- (5-méthyle-1H-pyrazol) -3-yl) acétamide (HMPA) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier C38

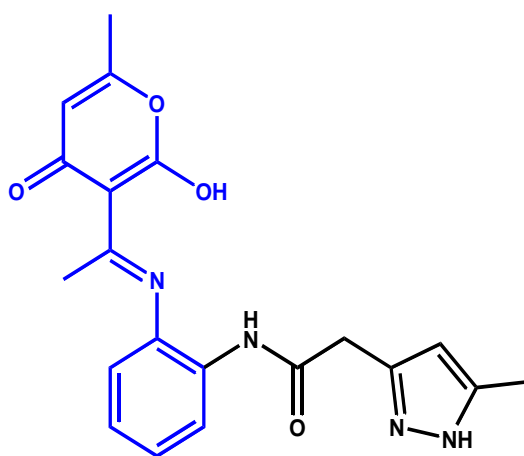


Figure 70. Structure moléculaire de N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyle-4-oxo-4H-pyran-3-yl) éthylidène amino) phényle) -2- (5-méthyle-1H-pyrazol) -3-yl) acétamide (HMPA)

V.1. Méthode de perte de poids (PP)

Au cours de cette partie de notre travail, nous avons réalisés les mesures de la perte du poids des échantillons métalliques de l'acier C38 préparés sans et avec différentes concentrations en HMPA dans une solution d'acide chloridrique (HCl 1M). La durée d'immersion a été de 24h à une température de 293 K. Par ailleurs, les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices de l'acier C38 après 24h d'immersion dans la solution d'acide chloridrique sans et avec diverses concentrations de la molécule inhibitrice élaborée sont montrés dans le tableau 23.

L'analyse de résultats du tableau 23 nous indique essentiellement que ce composé élaboré possède une exceptionnelle comportement de protection contre la corrosion de l'électrode de travail dans une solution acide.

D'après ce tableau, on remarque que l'addition de HMPA au milieu corrosif conduit à diminuer la vitesse de corrosion lorsque la concentration augmente en inhibiteur. Ceci pourrait être expliqué par l'adsorption de la molécule inhibitrice élaborée HMPA à la surface de l'électrode de travail par des liaisons covalentes, ce qui constitue et forme une couche protectrice du milieu corrosif [51-55].

Tableau 23. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de HMPA sans et avec diverses concentrations en milieu acide à 293 K.

[HMPA] (M)	V ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	El _{pp} (%)
0	0,54	-
1.10^{-4}	0,31	42,59
5.10^{-4}	0,08	85,18
1.10^{-3}	0,06	88,89
5.10^{-3}	0,04	92,59

On peut convertir les résultats précédemment obtenus à la figure 71, cette dernière montre l'efficacité d'inhibition calculée en fonction de la concentration étudiée.

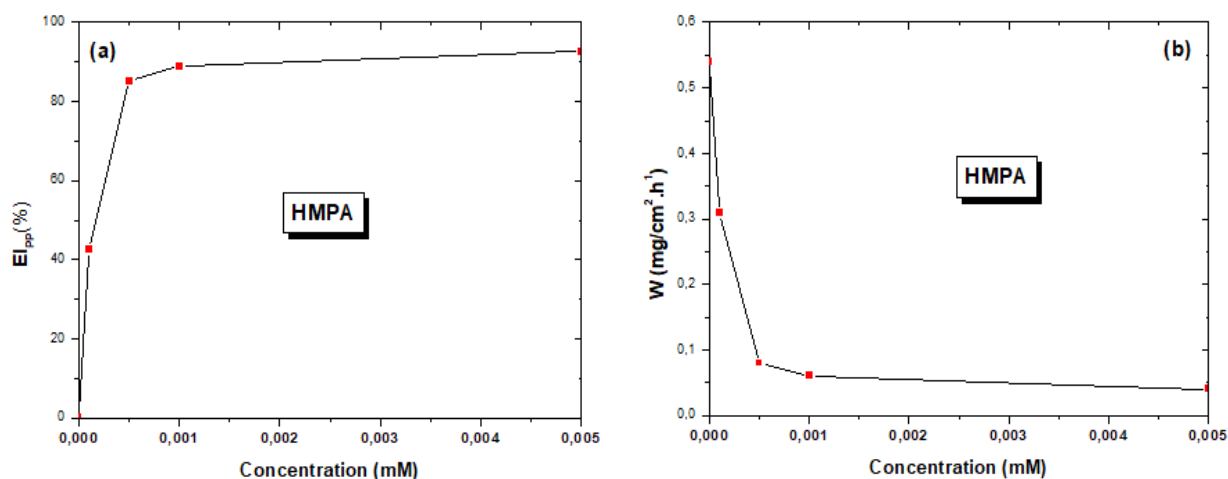


Figure 71. Variation de l'efficacité d'inhibition (a) et de la vitesse de corrosion (b) de C38 en fonction de différentes concentrations de HMPA en milieu HCl 1 M à 293 K.

Par conséquent, d'après les résultats de la figure 71, nous avons montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice testée. De plus, elle atteint une excellente efficacité inhibitrice de l'ordre de 92,59% à une concentration optimale (5.10^{-3} M).

V.2. Tracés des courbes de polarisation

V.2.1. Mesures chronopotentiométriques

La figure 72, montre le potentiel du circuit ouvert (OCP) de l'acier C38 enregistrée pendant 60 min pour atteindre un état statique. Les courbes de potentiel de circuit ouvert ont été réalisées sans et avec de diverses concentrations de la molécule inhibitrice étudiée (HMPA).

Comme indiqué dans la figure 72 que les valeurs de l'OCP ont été décalées faiblement vers les valeurs les plus négatives montrant l'effet des molécules de pyrazole principalement sur la réaction cathodique. Il ressort aussi de la figure 72 que 60 minutes est suffisante pour obtenir le potentiel à l'état d'équilibre.

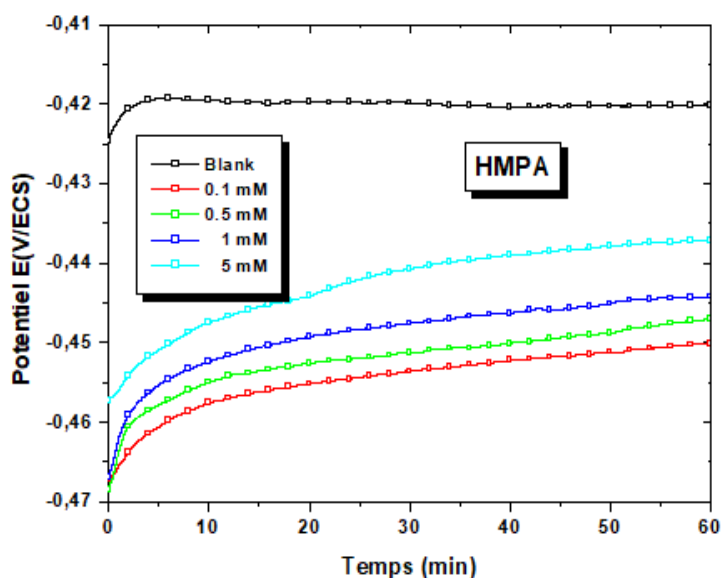


Figure 72. Courbes potentiostatique en fonction de la concentration de HMPA dans la solution HCl 1 M à 303 K.

V.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur

La figure 73, montre les courbes intensité-potential du métal étudié en milieu acide en absence et en présence du composé inhibiteur synthétisé (HMPA) à différentes concentrations à une température constante (293 K).

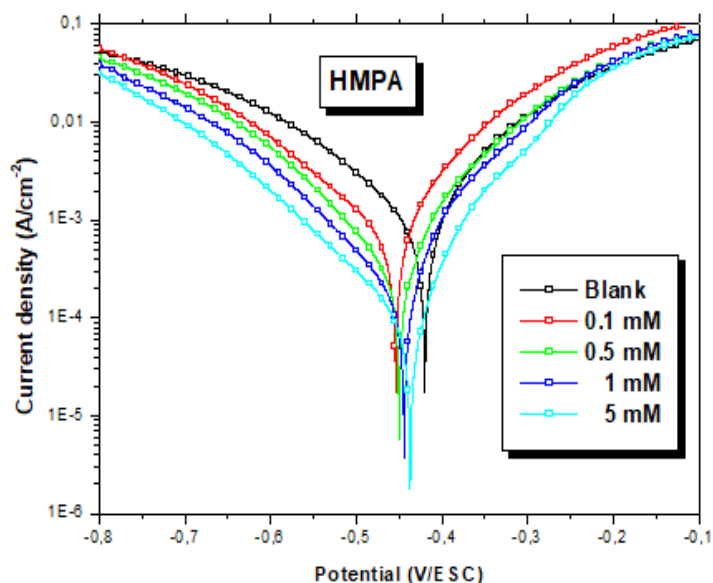


Figure 73. Intensité-potential de l'électrode de travail en milieu acide à diverses concentrations.

D'après la figure 73, nous avons observé clairement que les courbes anodiques et cathodiques se montrent sous forme de droites de Tafel impliquant que la réaction de la réduction de l'hydrogène à la surface du métal étudié se fait à l'aide du processus d'activation pur [6].

Selon les données électrochimiques reportées dans le tableau 24, nous avons montré que les résultats obtenus par la méthode stationnaire (non transitoire) sont en accord avec celui obtenus précédemment par la méthode gravimétrique concernant le pouvoir inhibiteur de la molécule inhibitrice synthétisée pour la protection de l'acier C38 contre la corrosion dans un milieu HCl 1M. Ensuite, plus les valeurs de la densité de corrosion diminuent plus les efficacités inhibitrices augmentent et aussi la concentration en inhibiteur organique HMPA augmente [7].

Tableau 24. Paramètres électrochimiques de l'électrode de travail à diverses concentrations de HMPA en milieu acide et efficacité d'inhibition correspondante.

[HMPA] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	EI_{PPD} (%)
0	-420	1019,1	-141,28	140,5	-
$1 \cdot 10^{-4}$	-454	581,1	-134,4	75,2	42,98
$5 \cdot 10^{-4}$	-447	230,6	-104,6	57,5	77,37
$1 \cdot 10^{-3}$	-444	147,0	-109,5	51,6	85,58
$5 \cdot 10^{-3}$	-437	88,2	-121,2	57,7	91,35

Par ailleurs, les densités de courant de corrosion (i_{corr}) ont été calculées par l'extrapolation des droites de Tafel avec un potentiel de corrosion précise (E_{corr}).

En revanche, les paramètres électrochimiques à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente cathodique (β_c), la pente anodique (β_a) et l'efficacité inhibitrice (EIPPD (%)) sans et avec diverses concentrations du HMPA dans une solution acide (HCl 1M) ont été reportées dans le tableau 24.

D'après le Tableau 24, on peut faire des conclusions suivantes :

- ✓ Par ailleurs, l'addition de HMPA conduit à une légère modification au niveau des valeurs du potentiel de corrosion. Également, nous remarquons que l'efficacité d'inhibition EI_{PPD} (%) croît avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 89,97 % à 5.10^{-3} M.
- ✓ Le caractère mixte du comportement de l'inhibiteur étudié décrit précédemment est donc en accord avec le léger déplacement du potentiel de corrosion qui varie cathodiquement avec une grande différence de 28 mV par rapport à celui de la solution corrosive.
- ✓ Selon les données électrochimiques reportées dans le tableau 24, nous avons montré que les résultats obtenus par la méthode stationnaire (non transitoire) sont en accord avec celui obtenus précédemment par la méthode gravimétrique concernant le pouvoir inhibiteur de la molécule inhibitrice synthétisée pour la protection de l'acier C38 contre la corrosion dans un milieu HCl 1M. Ensuite, plus les valeurs de la densité de corrosion diminuent plus les efficacités inhibitrices augmentent et aussi la concentration en inhibiteur organique HMPA augmente [8-10].

V.2.3. Effet de la température

Afin d'évaluer l'influence de l'effet de la température sur l'effet d'inhibition de la molécule élaborée pyrazolique, nous avons tracé les diagramme intensité-potentiel de l'électrode de travail avant et après l'ajout de 5.10^{-3} M de HMPA dans la solution acide, dans un intervalle de température allant de 303 jusqu'à 333 K après une heure d'immersion au milieu corrosif.

En revanche, les résultats de la figure 74 montre l'influence de la température d'étude sur les courbes intensité-potentiel pour le métal testé dans une solution acide sans et avec la concentration optimale de la molécule synthétisée (MPMB).

Les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel à partir des courbes intensité- potentiel sont présentés dans le tableau 25.

L'analyse des paramètres électrochimiques obtenus montrent :

- L'accroissement de la température conduit à une augmentation des valeurs de la densité du courant de corrosion (i_{corr}) dans tout le domaine de température étudiée, ceci est en accord avec l'accroissement du processus de la cinétique de corrosion du métal étudié;
- L'accroissement de la température conduit à une légère modification du potentiel de corrosion pour l'acier C38, dans tout le domaine étudié dans HCl 1M sans et avec inhibiteur ;
- L'accroissement de la température conduit à la diminution de l'efficacité d'inhibition, ceci due à la présence des interactions électrostatiques (liaison hydrogène et liaison Van Der Waals) entre la molécules inhibitrice et la surface de l'acier C38 [19]. Par conséquent, ces types de liaisons sont essentiellement sensible aux comportements thermiques. De plus, les interactions électrostatiques ont été faciles à rompre dès que la température croît;
- L'augmentation de la température conduit à une diminution de l'efficacité inhibitrice de composé étudié, ceci provoque un déplacement d'équilibre adsorption-désorption à la surface métallique par le mécanisme du désorption [20,21].

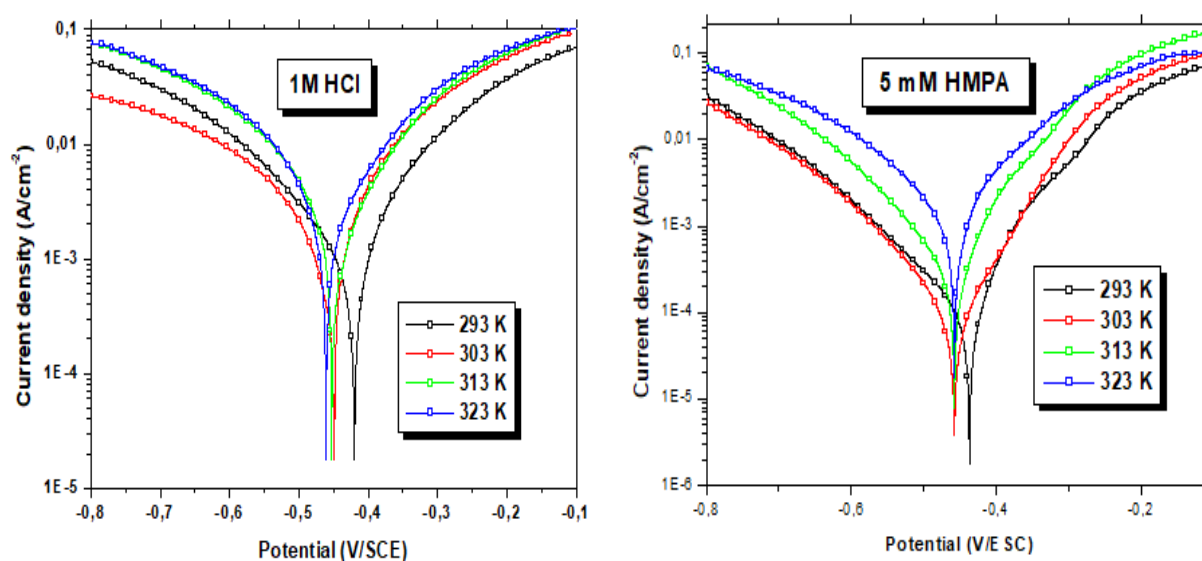


Figure 74. Courbes intensité-potential du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale ($5 \cdot 10^{-3}$ de HMPA).

Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme d'adsorption de corrosion sans et avec la concentration optimale du composé inhibiteur élaboré (HMPA) a été déterminé

entre la d'étude et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) à l'aide de la dépendance d'Arrhenius selon l'équation III.3 cité précédemment [11].

Tableau 25. E_{corr} , i_{corr} et EIPDD pour le métal étudié à $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de HMPA dans HCl 1 M à différentes températures.

Milieu	T (K)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	EIPDD (%)
HCl	293	-420	1019,1	-
	303	-453	1045,7	-
	313	-449	1164,3	-
	323	-461	1763,2	-
HMPA	293	-437	88,2	91,35
	303	-458	98,1	90,62
	313	-458	288,2	75,24
	323	-457	913,3	65,22

La figure 75 présente les graphiques de la variation du logarithme de i_{corr} en fonction de $10^3/T$ pour l'acier C38 dans le milieu corrosif sans et avec l'ajout de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de HMPA.

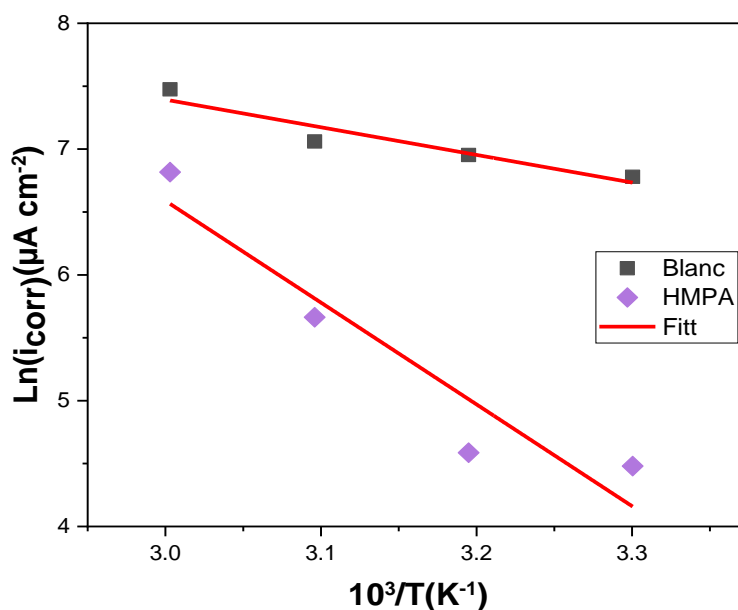


Figure 75. $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de HMPA ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) à différentes températures.

En revanche, il existe une autre équation de la dépendance d'Arrhenius, qui nous a permis de calculer la variation l'enthalpie d'activation standard (ΔH_a°) et la variation l'entropie d'activation standard (ΔS_a°) à l'aide de la relation III.4 précédente [22].

De plus, la figure 76 représente la variation du logarithme sur la température ($\ln(i_{\text{corr}}/T)$) en fonction de $1000/T$. Cette figures montrent des droites, dont l'ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^0/R)$ avec des pentes égales également à $-\Delta H_a^0/R$.

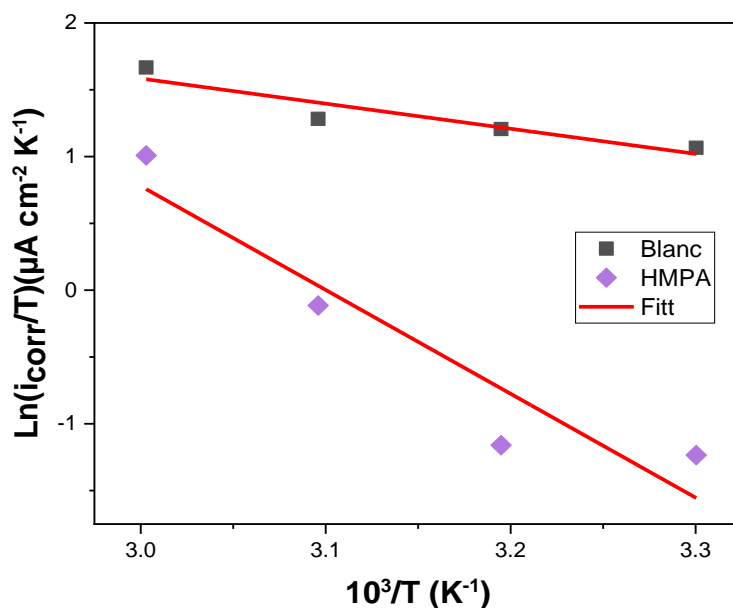


Figure 76. $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de la concentration optimale de HMPA ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes températures.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques apparentées tirés à partir des figures III.39 et 40 ont été listées dans le tableau 26 ci-dessous.

Tableau 26. Paramètres thermodynamiques pour l'électrode de travail dans une solution acide en absence et en présence de HMPA à $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Milieu	E_a^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$E_a^0 - \Delta H_a^0$ (kJ mol ⁻¹)
HCl 1M	18,27	15,62	-136,17	2,65
HMPA	67,26	64,62	4,15	2,64

L'étude des résultats obtenus, nous a permet de faire les conclusions suivantes :

- Les valeurs positives du ΔH_a^0 indiquent que la réaction est endothermique et le mécanisme de la dissolution et de la désorption de la surface de l'électrode de travail ;
- La valeur élevée de ΔS_a^0 en présence de l'inhibiteur étudié par rapport à celle de ΔS_a^0 sans inhibiteur peut être expliquée par la diminution de désordre au cours de la

transformation des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier C38, signifiant la dissociation du complexe activé [23,24] ;

- Néanmoins, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est plus grande que la valeur analogue de ΔH_a^0 , ceci indique que le mécanisme d'adsorption de corrosion conduit à la formation de l'hydrogène à l'aide de la réaction gazeuse de H_2 ;
- Par conséquent, les valeurs moyennes de la différence entre les énergies d'activation et la variation des enthalpies d'activation standard ($E_a - \Delta H_a^0$) pour chaque système est à peu près de l'ordre de $2,64 \text{ kJ/mol}^1$. Cette dernière valeur est plus proche de la valeur moyenne du RT ($2,68 \text{ kJ mol}^{-1}$), avec la température allant de 293 jusqu'à 333 K. Ce phénomène peut être discuté par le fait que le mécanisme d'adsorption de corrosion est une réaction unimoléculaire, cette dernière est déterminée à l'aide de l'équation III.5 précédente [25].

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

V.3.1. Effet de la concentration d'inhibiteur

Nous présenterons les résultats obtenus par SIE dans une solution acide sans et avec diverses concentrations de composé élaboré et testé HMPA.

En revanche, les résultats des diagrammes de Nyquist de la spectroscopie d'impédance électrochimique relatifs à l'inhibiteur étudié à différentes concentrations sont illustrés dans la figure 77 ci-dessous.

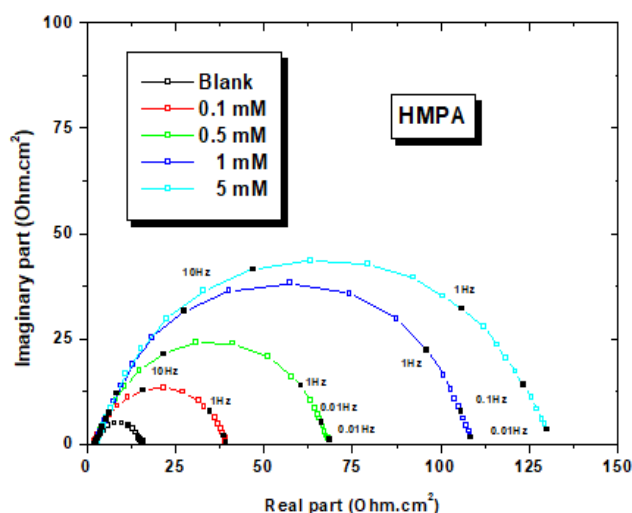


Figure 77. Courbes de la SIE pour l'électrode de travail en absence et en présence de différentes concentrations de HMPA.

Comme le présente la figure 77 la présence d'une seule boucle dans les diagrammes de Nyquist signifie que la corrosion de l'acier dans 1 M HCl est contrôlée par un processus de transfert de charge [29]. Il est également nécessaire de noter que les boucles ont une forme similaire dans différentes conditions, ce qui signifie que l'ajout d'inhibiteur n'a aucun changement dans le mécanisme de corrosion [28]. En revanche, les diamètres des boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur utilisé. Cela peut être due à l'accroissement de l'impédance du substrat inhibé et la formation d'une couche protectrice à la surface d'électrode de travail.

D'après les courbes de Bode (Figure 78), on remarque que les valeurs de l'angle de phase augmentent avec la concentration en inhibiteur étudié. Ces valeurs sont supérieures à celles de la solution non inhibée, ce qui reflète l'action inhibitrice de molécule dans le mécanisme de la dissolution du métal de travail étudié. En revanche, elles sont inférieures à -90° décrivant plus précisément le comportement non idéal de ces systèmes (CPE). Par ailleurs, d'après les résultats des diagrammes de Bode et de l'angle de phase, nous pouvons aussi conclure que les valeurs d'angles de phase augmentent à des fréquences intermédiaires et atteintes des valeurs maximales et également présente un seul maximum, c'est-à-dire une seule constante est détectée et par conséquent un seul processus de relaxation a eu lieu dans le mécanisme de transfert de charge pour les quatre composés inhibiteurs synthétisés [30,31].

Il est clairement constaté que les spectres des diagrammes de Nyquist pour le métal étudié sans et avec la molécule inhibitrice synthétisée (HMPA) présente un excellent ajustement paramétrique respectivement dans les diagrammes de Nyquist et de Bode. le circuit électrique équivalent a été déterminé à l'aide du modèle de Randles modifié $R_s + CPE/n_{dc} / R_p$ (Figure 44).

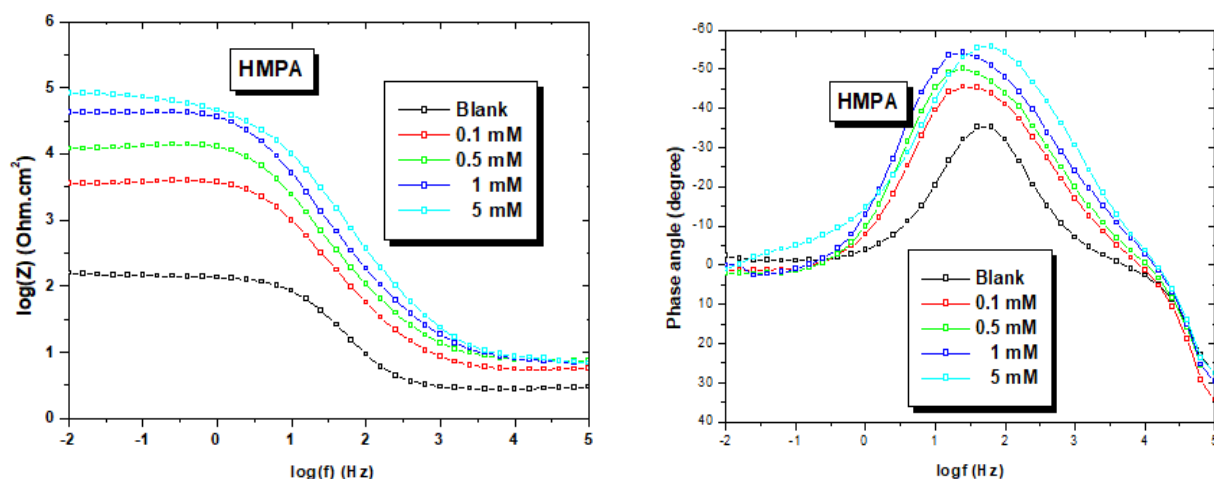


Figure 78. Diagramme de Bode et Angle de Phase de l'électrode de travail sans et avec des différentes concentrations de HMPA.

De plus, le tableau 27 regroupe les valeurs de différents paramètres électrochimiques et aussi d' EI_{SIE} (%) pour HMPA obtenus à différentes concentrations.

Tableau 27. Différents paramètres électrochimiques tirés des courbes de la SEI de la surface du métal étudié en milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations de HMPA.

[HMPA] (M)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	E (%)	θ
0	2,73	12,51	804,03	--	
1.10^{-4}	2,265	36,44	690,0	65,67	0,6567
5.10^{-4}	2,709	66,48	378,2	81,18	0,8118
1.10^{-3}	2,917	106,1	237,0	88,21	0,8821
5.10^{-3}	2,781	129,7	193,8	90,35	0,9035

D'après l'analyse des résultats reportés dans le tableau ci-dessus, on peut montrer que les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent avec l'accroissement de la concentration de la molécule inhibitrice synthétisée et aussi l'efficacité inhibitrice EI_{SIE} (%) deviennent plus importantes et également augmente. Par conséquent, l'augmentation de la résistance de transfert de charge est associée à une diminution au niveau des valeurs de la capacité de double couche. Par ailleurs, Ce décroissement due à l'adhérence et l'adsorption d'inhibiteur étudié à l'interface de la surface du métal de travail.

On conclut, plus l'épaisseur de la couche protectrice formée sur la surface métallique de l'acier C38 est grande, plus la capacité de la double couche diminue. Par conséquent, la molécule inhibitrice élaborée est plus adsorbée par formation des liaisons électrostatiques. De plus, la capacité de la double couche est déterminée à l'aide de l'équation du modèle d'Helmholtz précédente (Equation III.9) [39]: D'après les résultats reportés dans le Tableau 27, on peut conclure que l'efficacité inhibitrice ($EI_{SIE}\%$) présente une valeur exceptionnelle de l'ordre de 89,7% en présence de la concentration optimale ($5.10^{-3}M$) pour l'inhibiteur élaboré (HMPA).

V.4. Modes d'adsorption

Pour identifier l'isotherme qui décrit l'adsorption de HMPA à la zone des substrats métalliques, nous avons exploité la forme linéaire des équations relatives aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin. La figure 79 illustre les représentations graphiques des équations linéaires des différentes isothermes testées.

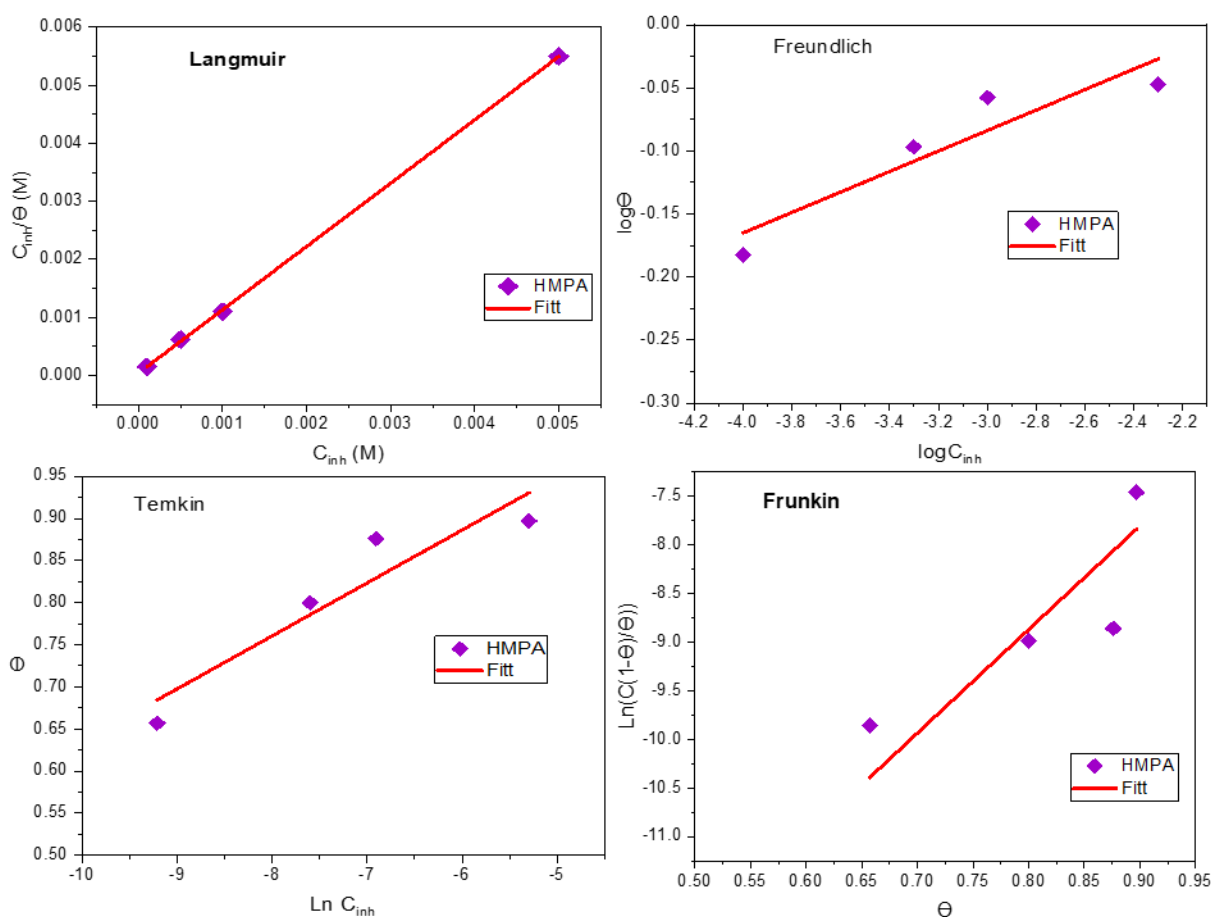


Figure 79. Isotherme d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Frumkin de l'électrode de travail en milieu acide avec la présence de HMPA.

Par ailleurs, les différentes valeurs de la variation de l'énergie libre d'activation standard ΔG_{ads}^0 sont calculées en utilisant l'équation III.11.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de molécule testée sont calculées et rassemblés dans le tableau 28.

Tableau 28. Paramètres thermodynamiques obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption.

Isotherme	Forme linéaire	Paramètre	HMPA
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K}$	R^2	0,999
		Pente	1,096
		K (L/mol)	$2,342 \cdot 10^4$
		ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)	-34,879
Freundlich	$\log \theta = 1/n \log C_{inh} + \log K$	R^2	0,864
		Pente	0,081
		K (L/mol)	1,442
		N	12,346
Temkin	$e^{f\theta} = KC_{inh}$	R^2	0,999
		Pente	1,096
		K (L/mol)	1,000
		F	0,912
Frumkin	$\frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} = KC_{inh}$	R^2	0,730
		Pente	10,645
		K (L/mol)	$3,564 \cdot 10^7$
		F	10,645

Le Tableau 28 montre que le meilleur ajustement est obtenu à l'aide de l'isotherme de Langmuir avec le coefficient de régression linéaire R^2 et la pente proche sont proches à l'unité. Par conséquent, l'isotherme de Langmuir semble convenir pour obtenir le processus d'adsorption, comme l'indiquent habituellement plusieurs chercheurs [47]. Les valeurs des

constantes d'adsorption/désorption K obtenue sont très élevées pour les modèles de Frumkin et de Langmuir. Par contre, elles sont très faibles dans le cas de Freundlich et de Temkin. La valeur de ΔG_{ads}^0 calculée pour HMPA est situé entre -20 et -40 kJ.mol⁻¹, ce qui nous indique qu'il possède une adsorption chimique et physique, impliquant la formation des liaisons de coordinations et de nature physique.

VI. Conclusion

L'étude effectuée dans ce travail de thèse, porte sur la protection de l'acier C38 contre la corrosion en présence de quatre composés organiques pyrazoliques à savoir **AMPA**, **MPMB**, **MPAPB** et **HMPA**, dans une solution corrosive d'HCl 1M. Pour ce faire un couplage des méthodes de perte de poids et des techniques électrochimiques est classiquement prévu, les principaux résultats de ces études peuvent être résumés comme suit :

- L'étude de perte de poids a illustré que l'ajout des dérivés du pyrazole au milieu corrosif conduit à diminuer la vitesse de corrosion lorsque la concentration augmente en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 96,30 %, 96,85 %, 94,44 % et 92,59 % à une concentration de 5.10^{-3} M de **AMPA**, **MPMB**, **MPAPB** et **HMPA**, respectivement.
- La technique de polarisation potentiodynamique montre que l'ajout de l'inhibiteur, à des faibles concentrations, provoque une diminution de la densité de courants de corrosion avec un léger déplacement du potentiel de corrosion d'une part. Et d'autre part de celui sans l'inhibiteur synthétisé. Ce résultat montre le caractère mixte des inhibiteurs **AMPA**, **MPMB**, **MPAPB** et **HMPA**, avec une prédominance cathodique.
- La technique électrochimique transitoire montre une augmentation importante de la résistance de transfert de charge avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs étudiés, avec diminution des capacités associées. Ces résultats justifient l'adsorption des composés **AMPA**, **MPMB**, **MPAPB** et **HMPA**, à la zone du substrat étudié et également l'augmentation de l'efficacité inhibitrice EI%.
- L'étude de l'effet de la température sur la cinétique de corrosion, nous a permis la compréhension le mode d'adsorption des molécules inhibitrices élaborées. Par conséquent, ces composés agissent par un inhibiteur mixte.

Références bibliographiques

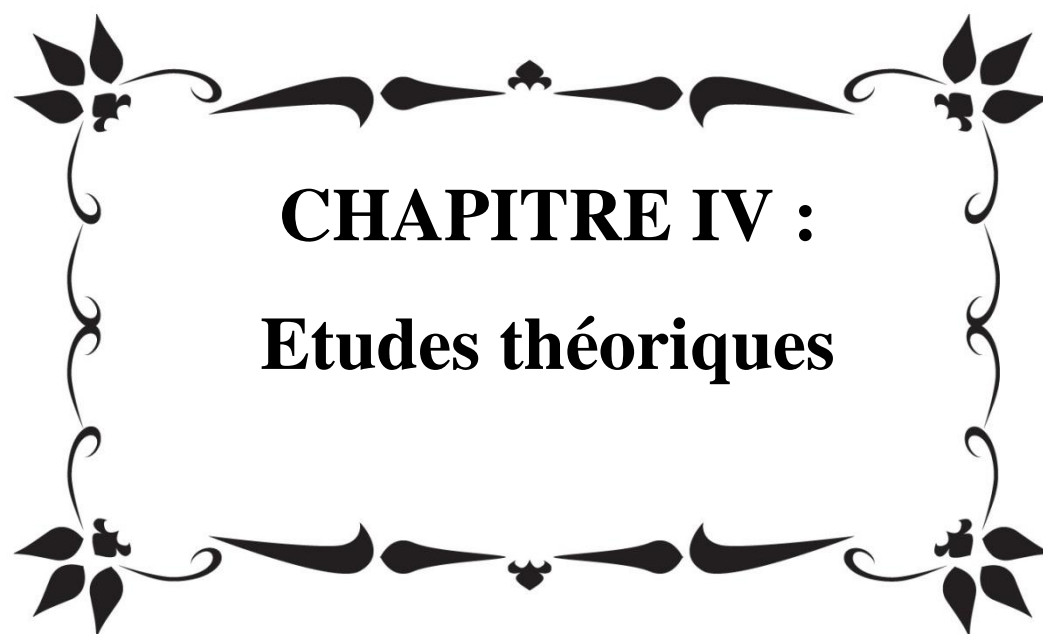
- [1] Alaneme, K. K. Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions. *Alexandria Engineering Journal*. 2016, 55, 679-681.
- [2] Wang, H. L. Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium, *Corrosion Science* 2004, 46, 2455-2466.
- [3] Ren, Y.; Tan, X. Lignin terpolymer for corrosion inhibition of mild steel in 10% hydrochloric acid medium, *Corrosion Science*. 2008, 50, 3147- 3153.
- [4] A. Al Maofari, S. Douch, M. Benmessaoud, B. Ouaki, M. Mosaddak and S. EL Hajjaji. Inhibition Study of Various Extracts of *Tribulus Terrestris* Plant on the Corrosion of Mild Steel in a 1.0 M HCl Solution. *Port Electrochimica Acta* 2021, 39(1), 21-35. DOI: 10.4152/pea.202101021.
- [5] Youssra El Hamdouni . Fatima Bouhlal .Hossam Kouri . Mohammed Chellouli . Mohammed Benmessaoud . Abdelouahed Dahrouch . Najoua Labjar . Souad El Hajjaji. Use of Omeprazole as Inhibitor for C38 Steel Corrosion in 1.0 M H₃PO₄ Medium *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2020, 20(2), pp. 563–571.
- [6] A. Anejjar, A. Zarrouk , R. Salghi , D. Ben Hmamou , H. Zarrok , S. S. Al-Deyab , M. Bouachrine , B.Hammouti , N. Benchat. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 5961 – 5979
- [7] M. Damej, R. Hsissou, Avni Berisha, K.Azgaou, M.Sadiku, M. Benmessaoud, N.Labjar, S.El hajjaji. *Int. J.Molecular Structure.*, 8 (2022) 132425.
- [8] H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6359–6366
- [9] R. Farahatia , A. Ghaffarinejad, S. M. Mousavi-Khoshdel, J. Rezaniad , H. Behzadie , A. Shockravi, Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *Progress in Organic Coatings* 132 (2019) 417–428
- [10] D. Jayaperumal, Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 478–484
- [11] I. A. Zaafarany. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, 3, no. 1, 12 – 27
- [12] Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu. *Corrosion Science* 53 (2011) 3241–3247
- [13] T.Ghailane, R.A. Balkhmima , R. Ghailane , A. Souizi, R. Tourir, M. Ebn Touhami, K. Marakchi, N. Komaha. *Corrosion Science* 76 (2013) 317–324

- [14] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 52, 200 (1998).
- [15] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 55, 131 (1998).
- [16] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, 46, 2421 (2004).
- [17] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, 33 (2003).
- [18] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58.
- [19] A.O. Yuce, G. Kardas, Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1M HCl, *Corros. Sci.* 58 (2012) 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.013>.
- [20] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole : Experimental and theoretical investigation, *Corros. Sci.* 52 (2010) 198-204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.002>.
- [21] A.K. Singh, S. Thakur, B. Pani, B. Chugh, H. Lgaz, I.M. Chung, P. Chaubey, A.K. Pandey, J. Singh, Solvent-free microwave assisted synthesis and corrosion inhibition study of a series of hydrazones derived from thiophene derivatives : Experimental, surface and theoretical study, *J. Mol. Liq.* 283 (2019) 788-803. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.126>.
- [22] J.O'M. Bochrus, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry vol. 2*, Plenum Press, New York, 1267 (1977).
- [23] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi, (1988).
- [24] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199, 83 (2002).
- [25] K. J. Laidler, *Reaction kinetics*, Vol. 1, 1st Edn., Pergamon Press, New York (1963).
- [26] S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1137.
- [27] L. Afia1, R. Salghi, El. Bazzi, L. Bazzi, M. Errami1, O. Jbara, S. S. Al-Deyab, B. Hammouti. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5918 - 5939
- [28] Ishtiaque Ahamad, Rajendra Prasad, M.A. Quraishi. *Corrosion Science* 52 (2010) 1472–1481
- [29] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijutsu, *J. Jpn. Soc. Corros. Eng.* 27 (1978) 573.
- [30] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raissi, M. Bagheri, M.A. Golozar, Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution, *J. Mol. Liq.* 254 (2018) 177–187

- [31] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus* sp. inoculated artificial seawater *Corros. Sci.*, 69 (2013) 338–345
- [32] R. Karthikaiselvi, S. Subhashini, Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-omethoxy aniline), *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2014) 16, 74–82
- [33] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study, *Corros. Sci.*, 94 (2015) 21–37
- [34] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus* sp. inoculated artificial seawater *Corros. Sci.*, 69 (2013) 338–345
- [35] R.K. Gupta, M. Malviya, K.R. Ansari, H. Lgaz, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, Functionalized graphene oxide as a new generation corrosion inhibitor for industrial pickling process: DFT and experimental approach, *Materials Chemistry and Physics* 236, (2019) 121727, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121727>
- [36] A. K. Singh, G. Ji, R.Prakash, E. E. Ebenso , A. K. Singh, Cephameycin; A Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel Corrosion in HCl Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 9442 - 9448
- [37] S. Shahabi, S. Hamidi, J.B. Ghasemi, et al., Synthesis, experimental, quantum chemical and molecular dynamics study of carbon steel corrosion inhibition effect of two Schiff bases in HCl *J. Mol. Liq.* 285 (2019), 626-639
- [38] Y.W. Liu, Y. Chen, X.H. Chen, Z.N. Yang, Z. Zhang, Study on adsorption behavior of ketoconazole on Q235 mild steel in 1.0M HCl solution with electrochemical measurement, *J. Alloys Compd.*, (2018) 758, 184-193
- [39] K.C. Emregul, R. Kurtaran, O. Atakol; *Corros.Sci.*, 45 (2003) 2803.
- [40] A.A. Hermas, M.S. Morad, A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corros. Sci.*, 50 (9) (2008) 2710-2717
- [41] H. Lgaz, R. Salghi, Ismat H. Ali, Corrosion Inhibition Behavior of 9-Hydroxyrisperidone as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid: Electrochemical, DFT and MD Simulations Studies, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 250- 264

- [42] M. Prajila, P. RugminiAmmal, Abraham Joseph (2018) Comparative studies on the corrosion inhibition characteristics of three different triazine based Schiff's bases, HMMT, DHMMT and MHMMT, for mild steel exposed in sulfuric acid, Egypt. J. Pet.27 (4), 467-475
- [43] S. Bilgiç, N. Çalışkan, Appl. Surf. Sci., 152, 107 (1999).
- [44] H. Rahmani, K. Ismaily Alaoui, K.M. Emran, A. El Hallaoui, M. Taleb, S. El Hajji, B. Labriti, E. Ech-chihbi, B. Hammouti, F. El-Hajjaji, Experimental and DFT Investigation on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by 1, 2, 3- triazole Regioisomers in 1M hydrochloric Acid Solution, Int. J. Electrochem. Sci., 14 (2019) 985 – 998
- [45] S. K. Shukla , E. E. Ebenso, Corrosion Inhibition, Adsorption Behavior and Thermodynamic Properties of Streptomycin on Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 3277 – 3291
- [46] N. V. Likhanova, P. Arellanes-Lozada , O. Olivares-Xometl, H. Hernández-Cocoletzi, I. V. Lijanova , J. Arriola-Morales , J.E. Castellanos-Aguila, Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution, J. Mol. Liq. 279 (2019) 267–278
- [47] R. Salim, A. Elaattiaoui, N. Benchat, E. Ech-chihbi, Z. Rais, H. Oudda , F. El Hajjaji , Y. ElAoufir , M. Taleb, Corrosion behavior of a smart inhibitor in hydrochloric Acid molar: Experimental and theoretical studies, JMES 8 (10) (2017) 3747-3758.
- [48] R. Macdonald, D.R. Franceschetti, in: J.R. Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy, Wiley, New York, 96 (1987).
- [49] H. Elmsellem, A. Aouniti, M. Khoutoul, A. Chetouani, B. Hammouti, N. Benchat, R. Touzani, and M. Elazzouzi, "Theoretical approach to the corrosion inhibition efficiency of some pyrimidine derivatives using DFT method of mild steel in HCl solution," J Chem Pharm Res, vol. 6, pp. 1216-1224, 2014.
- [50] E. E. Ebenso, T. Arslan, F. Kandemirli, N. Caner, and I. Love, "Quantum chemical studies of some rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium," International Journal of Quantum Chemistry, vol. 110, pp. 1003-1018, 2010.
- [51] H. Elmsellem, H. Nacer, F. Halaimia, A. Aouniti, I. Lakehal, A. Chetouani, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, Anti-corrosive properties and quantum chemical study of (E)-4-methoxy-N-(methoxybenzylidene)aniline and (E)-N-(4-methoxybenzylidene)-4-nitroaniline coating on mild steel in molar hydrochloric, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (9) (2014) 5328–5351.

- [52] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M HCl solution by trace amount of 2-phenylbenzothiazole derivatives: experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies, *Corros. Sci.* 114 (2017) 133–145.
- [53] C. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, 5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *J. Taibah Univ. Sci.* 10 (2016) 718–733, <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.005>.
- [54] M. Özcan, F. Karadağ, I. Dehri, Interfacial behavior of cysteine between mild steel and sulfuric acid as corrosion inhibitor, *Acta Phys. -Chim. Sin.* 24 (2008) 1387–1392, [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60059-5](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60059-5).
- [55] H. Saufi, Y. Nasser Otaifah, M. Kaddi, W. Belmaghraoui, A. Al Maofari, A. El Yadini, S. El Hajjaji, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 2129–2132.

A decorative border consisting of four floral motifs at the corners, connected by elegant, symmetrical scrollwork and leaf-like shapes that frame the central text.

CHAPITRE IV :
Etudes théoriques

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons utiliser les approches théoriques à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) et les simulations de dynamique moléculaire afin de comprendre le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs sélectionnés à la surface métallique d'étude.

Les approches théoriques de chimie quantique sont maintenant reconnues, un outil très puissant afin de comprendre la réactivité des composés hétérocycliques testés et tenter de faire une corrélation avec leur aptitude à inhiber la corrosion des surfaces métalliques [1]. Partant des résultats expérimentaux réalisés sur les molécules de pyrazoles AMPA, MPAPB, HMPA et MPMB, nous avons intérêt de mener une étude quantique de ces composés utilisant la DFT pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption sur la surface métallique du fer utilisée.

Les simulations de dynamique moléculaire ont été appliquées afin de bien comprendre l'adsorption à l'interface inhibiteur/métal en prenant la considération tous éléments de l'expérience à savoir, le milieu d'étude, la surface d'élément le plus actif (Fer), la température et bien sûr les inhibiteurs du pyrazoles étudiés. Récemment, elle est utilisée comme un outil moderne d'envisager la configuration inter-faciale réelle des composés inhibiteurs à l'interface du système électrode/électrolyte [1].

II. Calculs computationnel en utilisant la DFT

II.1. Corrélation entre structure moléculaire et activité anticorrosive

Dans le but d'étudier la structure et les propriétés des molécules, ainsi que d'estimer les sites actifs probables d'adsorption des molécules étudiées. Nous avons fait appel aux descripteurs globaux tels que l'énergie de l'orbite moléculaire inoccupée la plus haute (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbite moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}), l'écart d'énergie (ΔE), l'électronégativité (χ), la dureté (η), la douceur (S), l'énergie totale (ET) et le nombre des électrons transférés (ΔN_{110}) ainsi que les descripteurs locaux de la réactivité locale tels que le potentiel électrostatique moléculaire (EPSM) et les indices de Fukui [2].

II.2. Calculs du pKa

Les molécules organiques étant que des inhibiteurs de corrosion ont tendance à se protoner lorsqu'elles sont exposées à des environnements acides. Pour comprendre le plus probable qui est susceptible de subir une protonation dans un milieu acide donné, il est nécessaire d'effectuer le calcul de la distribution des micro-espèces d'une molécule d'inhibiteur dans une

gamme de pH appropriée [3,4]. Par ailleurs, dans cette partie de notre travail, nous avons effectué l'analyse du pKa dans la gamme de pH de 0 à 14 pour identifier les sites possibles de protonation.

Comme le montre la Figure 80, la distribution en pourcentage des formes protonées en fonction de pH utilisant le logiciel Marvin Sketch [5] montre que les molécules AMPA et MPMB subissent à la double protonation, tandis que les autres molécules MPAPB et HMPA ne subissent qu'une seule protonation. Par conséquent, l'atome d'azote inclus dans le cycle aromatique de pyrazoles (-HC=N-) pour les quatre molécules organiques présente une forte tendance à la protonation dans la gamme du pH. De plus, les molécules AMPA et MPMB subissent encore à la deuxième protonation dans l'atome d'azote de groupement amine qui est attaché au cycle benzénique de AMPA et dans l'atome d'azote inclus dans l'hétérocyclique de benzodiazépines (-HC=N-). Dans ce cas, la protonation peut conduire à changer la réactivité des molécules étudiées sous l'état neutre.

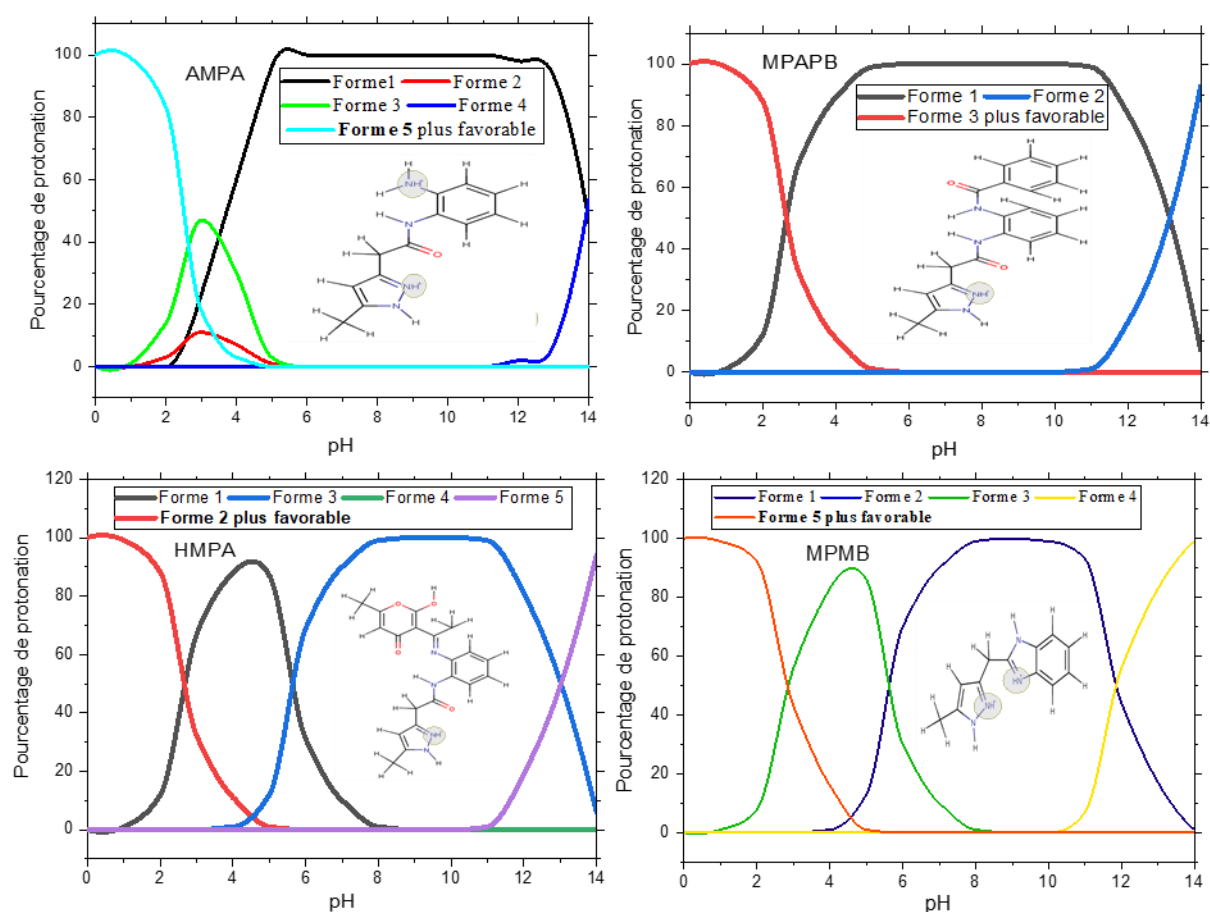


Figure 80. Distribution des micro-espèces à différentes valeurs de pH.

II.3. Propriétés structurales des formes neutres et protonées

Au cours de ces dernières années, les méthodes de calcul de la chimie quantique se sont révélées être des outils très utiles pour déterminer les structures moléculaires, la structure électronique et la réactivité des molécules, en particulier grâce au développement prodigieux des superordinateurs. Comme on le sait, les méthodes expérimentales utilisées pour examiner l'efficacité inhibitrice de corrosion et pour comprendre les mécanismes d'inhibition des composés hétérocycliques sont en général coûteuses et prennent du temps [6]. Pour expliquer et comprendre les interactions entre les composés inhibiteurs et la surface de Fe, des calculs théoriques utilisant la méthode DFT ont été effectués. Pour s'assurer que la structure des molécules étudiées est minimale et pour bien représenter les points stationnaires sans fréquences imaginaires pour l'état fondamental, le calcul des fréquences harmoniques a également été calculé à l'aide du même niveau de théorie. D'après les résultats présentés dans la figure 81, le programme GaussView 5.0 a été utilisé [7] pour constituer les fichiers d'entrée et tracer la structure des formes neutres et protonées.

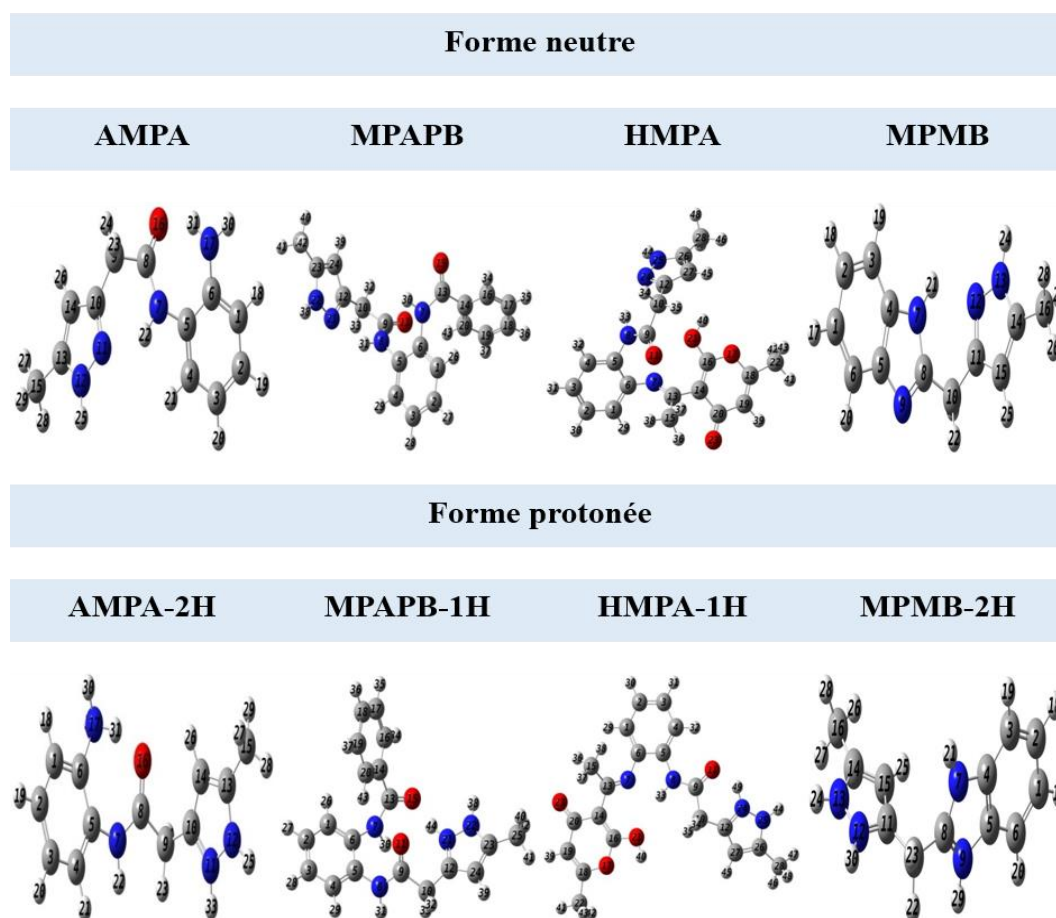


Figure 81. Géométries optimisées des dérivés de pyrazole neutres et protonés en phase aqueuse.

II.4. Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières

Les distributions de densité électronique des orbitales moléculaires frontières ont une grande importance pour décrire la préférence d'adsorption des inhibiteurs [8]. Les orbitales frontières HOMO et LUMO de l'état fondamental des molécules étudiées neutres et protonées sont respectivement représentées dans les Figures 82 et 83. Il est bien noté que les parties occupées par la densité électronique HOMO et LUMO sont responsables sur la réactivité des molécules étudiées pour les deux formes choisies. Une analyse comparative entre les deux formes neutre et protonée, il est bien constaté que la protonation influe considérablement sur la distribution de la densité électronique HOMO et LUMO. De plus, une combinaison entre la distribution de la densité électronique HOMO et LUMO sur la structure de AMPA et des formes protonées montre une grande réactivité chimique moléculaire

Ces résultats indiquent une forte interaction métal-inhibiteur, aussi ces espèces ne fournissent pas essentiellement des électrons à l'orbitale vacante d de l'atome de Fe, mais peuvent également recevoir des électrons de l'orbitale d du métal avec ses orbitales antiliantes, ce qui entraîne la formation d'une liaison en retour (rétro-donation) [9].

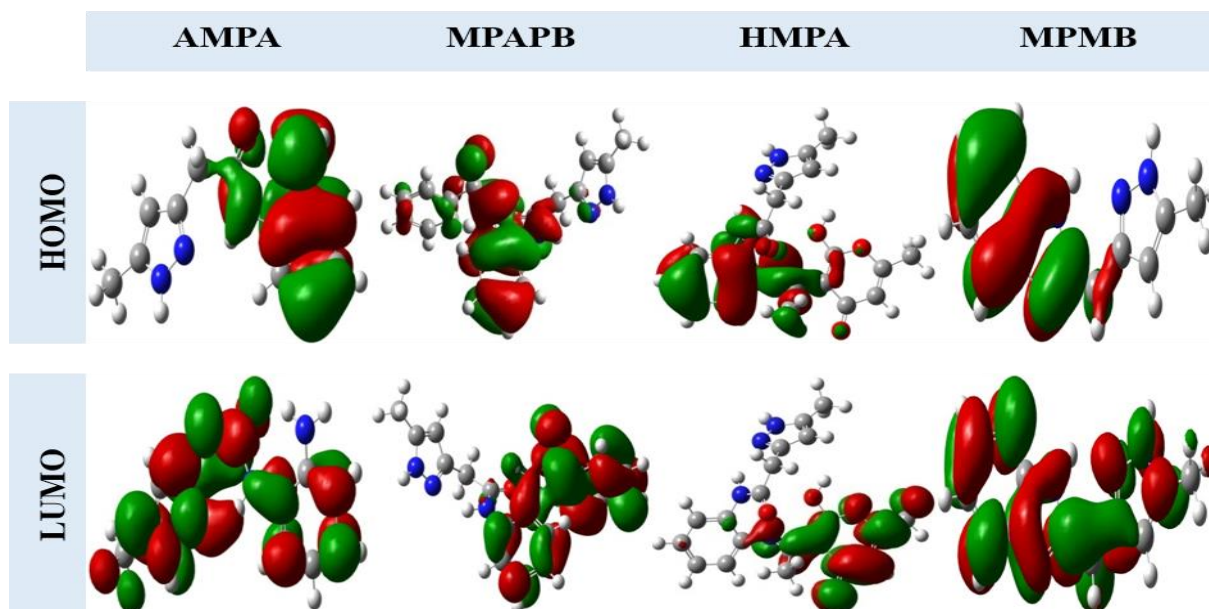


Figure 82. Distribution de la densité électronique des HOMO et LUMO sur les formes neutres des molécules étudiées.

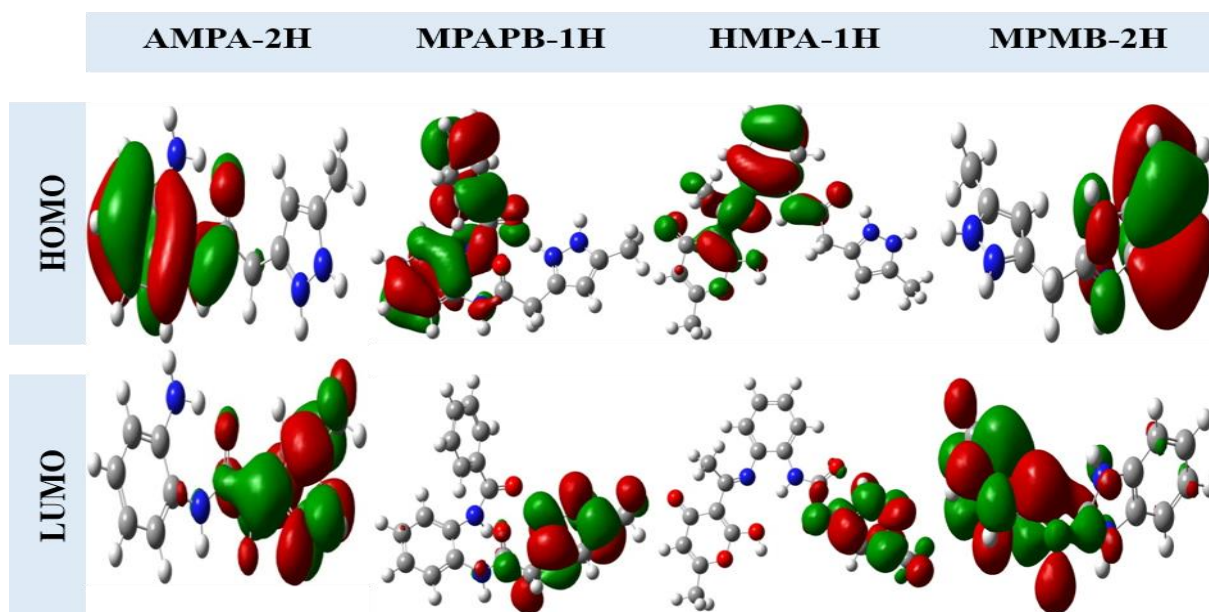


Figure 83. Distribution de la densité électronique des HOMO et LUMO sur les formes protonées des molécules étudiées.

II.5. Descripteurs globaux de la réactivité

La littérature rapporte de nombreuses investigations sur la corrélation entre les descripteurs globaux de la réactivité et les efficacités inhibitrices des molécules organiques [10, 11].

Par définition, E_{HOMO} (l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée) est de plus en plus reliée à l'aptitude du composé étudié à donner des électrons à la surface métallique. De plus, la valeur la plus élevée de l'énergie HOMO correspond à une forte réactivité chimique, c'est-à-dire à une forte tendance correspond à cette réactivité chimique, c'est-à-dire à une forte tendance à donner des électrons à un accepteur approprié qui possède des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas [12]. Par contre, E_{LUMO} présente l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Par ailleurs, la valeur la plus basse d' E_{LUMO} indique que le composé étudié accepte des électrons [13]. ΔE est l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée [14]. En effet, selon la théorie des orbitales frontières, les molécules ayant des énergies HOMO plus élevées et des énergies LUMO plus basse et le gap énergétique le plus faible sont généralement plus réactives [15]. Les paramètres quantiques calculés sont rassemblés dans le Tableau 29.

Tableau 29. Descripteurs de la réactivité des molécules neutres et protonées calculés au niveau B3LYP/6-311++G (d,p) en phase aqueuse.

Descripteurs quantiques chimiques	Formes neutres				Formes protonées			
	AMPA	MPAPB	HMPA	MPMB	AMPA-2H	MPAPB-1H	HMPA-1H	MPMB-2H
E_{HOMO} (eV)	-5,034	-5,801	-5,354	-5,599	-13,007	-9,106	-8,088	-13,194
E_{LUMO} (eV)	-0,031	-0,669	-0,799	0,007	-7,799	-4,409	-4,634	-8,536
ΔE (eV)	5,003	5,132	4,555	5,606	5,2074	4,697	3,454	4,658
χ (eV)	2,532	3,235	3,076	2,796	10,403	6,757	6,361	10,865
η (eV)	2,501	2,566	2,277	2,803	2,603	2,348	1,727	2,329
S (eV) ⁻¹	0,399	0,389	0,439	0,356	0,384	0,425	0,579	0,429
ΔN_{I10}	0,457	0,309	0,383	0,361	-1,072	-0,412	-0,446	-1,298
ET (u a)	59,97	1104,37	-1294,08	-683,54	-760,63	-1104,76	-1294,49	-684,19
E_{SIE} (%)	90,3	90,8	89,7	92,2				

Comme déjà indiqué que la capacité de liaison de la molécule inhibitrice à la surface du métal croît avec l'accroissement d' E_{HOMO} et la diminution des valeurs d' E_{LUMO} [16]. Dans notre travail, lorsque nous avons comparé les quatre composés AMPA, MPAPB, HMPA et MPMB et leurs formes protonées, les calculs montrent que AMPA a le plus haut niveau de l'énergie HOMO à -5,034 eV et l'inhibiteur HMPA a le niveau de LUMO le plus bas de -0,799eV par rapport aux paramètres obtenus pour les autres inhibiteurs, cela traduit sa forte tendance à accepter les électrons où il y'aura un transfert d'électrons du substrat vers l'adsorbat. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de corrélation entre les énergies (HOMOs & LUMOs).

L'écart énergétique (ΔE), fournit une mesure de la stabilité de la molécule testée vers l'adsorption sur l'acier C38 [17]. La réactivité de la molécule croît conduisant à augmenter l'efficacité inhibitrice de la molécule. Les résultats indiqués dans le Tableau IV.1 indiquent que la molécule inhibitrice HMPA possède la valeur minimale de ΔE (4,555 eV) plus basse que AMPA, MPAPB et MPMB. Par conséquent, la valeur de ΔE suit l'ordre: HMPA<AMPA<MPAPB<MPMB. Puisque les valeurs des efficacités inhibitrices sont plus proches entre elles, l'ordre précédent permet de d'évaluer et de différencier entre les quatre

inhibiteurs étudiés au niveau leurs réactivité chimique avec le HMPA est le plus réactif dans les conditions théoriquement déjà mentionnées. Les valeurs de ΔE ne montrent pas la corrélation avec les données expérimentales.

La dureté (η) et la mollesse (σ) sont deux indices inversement liés fournissent des informations sur le comportement réactif des molécules. Une valeur élevée de douceur ou une faible valeur de dureté est associée à une réactivité chimique élevée et, par conséquent, à une capacité de protection élevée [18, 19]. Dans notre étude, les valeurs de η et de σ de formes neutres étudiées sont listées dans le Tableau 29. Une analyse comparative, il est bien évidemment que HMPA est moins dur (2,277 eV) et très douce (0, 439 eV⁻¹). Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre la dureté et la douceur d'une molécule et son efficacité inhibitrice.

L'électronégativité absolue (χ) est la propriété chimique qui décrit la capacité d'une molécule inhibitrice à attirer les électrons vers lui-même dans une liaison covalente. Dans la littérature, une faible valeur de ce descripteur d'une molécule inhibitrice indique une grande réactivité et une efficacité inhibitrice élevée [20]. Le Tableau 29 montre que la faible valeur de χ (2,532 eV) pour le composé AMPA reflète une grande réactivité chimique, ce qui inhibe bien le processus de corrosion de l'acier étudié. Ces résultats montrent également qu'aucune corrélation significative n'a été cependant observée entre l'électronégativité absolue (χ) d'une molécule inhibitrice et son efficacité inhibitrice.

Les descripteurs globaux de la réactivité précédemment traités, servent à analyser la réactivité intrinsèque d'une molécule inhibitrice sans faire appel au matériau. Néanmoins, le ΔN_{110} taux de transfert de charge présente la particularité de faire intervenir les deux réactifs; l'inhibiteur et le métal dans l'analyse de la réactivité [21]. Les résultats de ce descripteur de la réactivité des espèces neutres (Tableau 29) montrent que le AMPA possède un pouvoir plus donneur des électrons que MPAPB, MPMB et HMPA. Pour le composé élaboré AMPA, on peut suggérer que ce composé inhibiteur est celle qui aura la plus forte capacité à transférer des électrons vers le substrat (acier).

L'énergie totale (ET) est un autre descripteur de réactivité avec une valeur minimale de ET indique une grande réactivité chimique. Revenant aux données du Tableau 29, la valeur plus négative de HMPA montre que cette molécule représente une grande réactivité et l'ordre de cette dernière augmente de le sens décroissant suivant : ET (HMPA) > ET (MPAPB) > ET (AMPA) > ET (MPMB).

Les descripteurs chimiques quantiques calculés pour les espèces protonées des inhibiteurs étudiés sont recueillis dans le Tableau 29. L'analyse des résultats de ce Tableau révèle que l' E_{HOMO} et l' E_{LUMO} sont plus faibles (plus négatives) chez les espèces protonées et notamment pour la molécule qui subit à la double protonation que chez les espèces neutres, ce qui indique que les processus de protonation diminuent la capacité des inhibiteurs à donner des électrons par contre la tendance de ces inhibiteurs à accepter des électrons augmentent.

La tendance de ΔE suivent l'ordre $\text{HMPA-1H} < \text{MPMB-2H} > \text{MPAPB-1H} < \text{AMPA-2H}$, attestant d'un meilleur comportement inhibiteur pour le HMPA-1H (3,454 eV) en comparaison avec les trois formes protonées restant.

De plus, le paramètre ΔN_{110} a montré un changement de signe des formes protonées et une diminution notable.

II.6. Etude de la réactivité locale

Il est important de connaître et de déterminer les sites actifs soit donneur ou accepteur des électrons d'une molécule, à partir de ces centres actifs, nous pouvons prédire et comprendre le phénomène d'adsorption entre un composé et une surface métallique. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes telles que la méthode de **potentiel électrostatique moléculaire** (ESPM) et les **indices de Fukui**.

II.6.1. ESPM des composés neutres et protonés étudiés

Le Potentiel électrostatique moléculaire (**ESPM**) est lié essentiellement à la densité électronique et est un paramètre très utile dans la détection des sites nucléophiles ou d'attaque électrophile. Il permet de décrire la distribution de la charge globale de la molécule ainsi que d'anticiper les sites d'addition électrophile. Les représentations des potentiels électrostatiques moléculaires, c'est-à-dire la densité électronique totale mappée avec le potentiel électrostatique (ESP) des inhibiteurs étudiés ont été évaluées à l'aide de la méthode DFT(B3LYP) /6-311++G (d,p) en phase aqueuse (Figure 84).

La visualisation de la distribution de charge fournie par la carte de potentiel électrostatique moléculaire (ESPM) des formes neutres et protonées est donnée dans la figure 84. D'après cette figure, il est évident que la densité électronique forte est montrée par une couleur rouge (régions négatives) et la densité électronique faible est montrée par une couleur bleue (régions positives); la densité électronique diminue dans le sens suivant: rouge > orange > jaune > vert > bleu[22, 23].

Nous remarquons que la densité électronique élevée (couleur jaune à rouge) est bien condensée et délocalisée sur les atomes d'oxygènes des composés neutres. Ces atomes peuvent être considérés comme des centres donneurs d'électrons sous l'effet de partage électronique.

Par contre, la densité électronique faible (couleur vert au bleu) est délocalisée sur quelques atomes d'azotes pour les quatre inhibiteurs neutres. Ces atomes ont la possibilité d'accepter les électrons facilement.

La figure 84 montre également la répartition de la densité totale des molécules de pyrazoles protonées. D'après cette figure, il est évident que la densité électronique faible est représentée par une couleur bleue (région positive) et se répartit sur toute la surface des molécules protonées, nous avons remarqué aussi que cette densité est devenue plus condensée sur les cations d'ammoniums (les atomes d'azotes protonés).

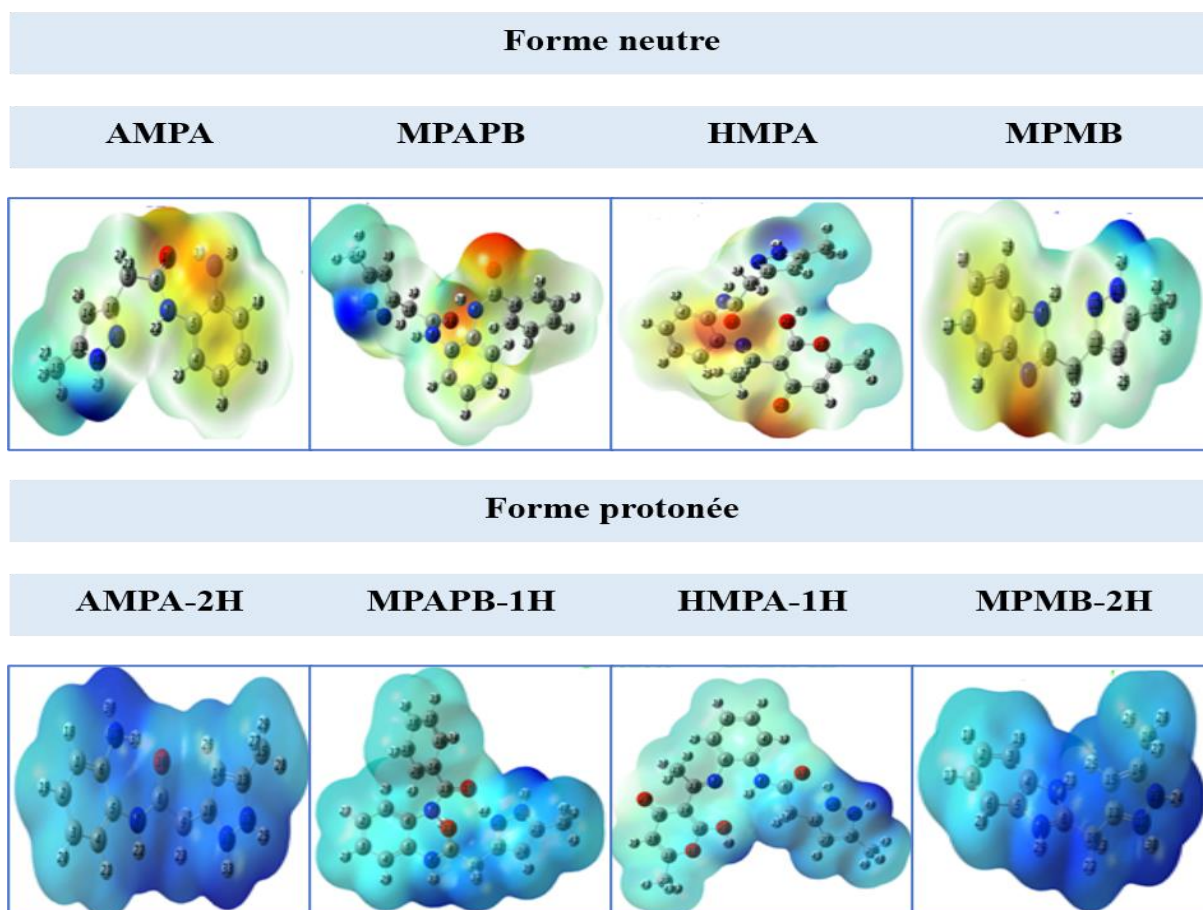


Figure 84. PEM des molécules étudiées

Par conséquent, ces régions sont déficientes en électrons et confirme également la très faible tendance à donner des électrons par ces inhibiteurs [24, 25].

Région rouge : le centre est riche en électrons, **Région bleu** : le centre est déficient en électrons, **Région jaune** : le centre est pauvre en électrons, **Région vert** : neutre.

II.6.2. Indices de Fukui

L'étude des indices de Fukui consiste à déterminer les divers transferts électroniques qui ont lieu lors de la formation de liaisons chimiques. C'est l'analyse de l'indice de la nucléophilie et électrophile locale qui prédit le centre d'attaque essentiel.

La réactivité des différents sites de la molécule d'inhibiteur pour les attaques nucléophiles et électrophiles peut être évaluée au moyen des fonctions de Fukui locales [26], qui ont été définies comme la dérivée première de la densité électronique $\rho(r)$ par rapport au nombre d'électrons N .

La valeur la plus élevée de f_k^+ montre que l'atome k possède un caractère électrophile indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucléophile sur ce centre actif. Par ailleurs, la valeur la plus élevée de f_k^- montre que le site k est le plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiles.

Dans ce contexte, l'approximation du gradient généralisé (GGA) de la formule Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été adoptée pour la corrélation entre le potentiel d'échange d'électrons et les électrons [27], et les calculs tout-électroniques ont été effectués sur un ensemble de base numérique double (DNP avec la base 4.4). Les fonctions de Fukui sont détectées à l'aide du module DMol³ qui est inséré dans logiciel Materials Studio version 8.0 [28].

Les Tableaux 30, 31, 32 et 33 regroupent respectivement les indices de Fukui (f_k^+ et f_k^-) et l'indice de Fukui de second degré (f_k^2) des formes neutres et protonées pour les espèces étudiées.

Selon les données de ces Tableaux, les centres les plus actifs du f_k^2 qui sont supérieurs à zéro, indiquant les molécules inhibitrices utilisées sous les deux formes ont la capacité de donner des électrons à la surface métallique, ce qui indique que les centres actifs favorisent pour l'attaque électrophile [29, 30]. Ceci peut être attribué à la présence des atomes d'oxygène, d'azotes, et des électrons des cycles aromatiques.

Pour les formes protonées, il est bien constaté que les centres d'attaque nucléophiles sont plus importants que les centres d'attaque électrophiles. Ceci est possiblement du à l'effet de blocage des sites donneurs des électrons notamment les atomes d'azotes qui ont une grande possibilité de fixer les protons H^+ .

Tableau 30. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et f_k^2) de AMPA et AMPA-2H en phase aqueuse.

Atomes	Formes neutres d'AMPA			Formes protonées de AMPA-2H		
	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$
C (1)	0,071	0,046	-0,025	0,072	0,038	-0,034
C (2)	0,048	0,055	0,007	0,117	0,075	-0,042
C (3)	0,087	0,038	-0,049	0,056	0,046	-0,01
C (4)	0,049	0,053	0,004	0,078	0,048	-0,03
C (5)	0,056	0,026	-0,030	0,086	0,054	-0,032
C (6)	0,045	0,026	-0,019	0,052	0,043	-0,009
N (7)	0,028	0,070	0,042	0,087	0,046	-0,041
C (8)	0,053	0,141	0,088	0,046	0,109	0,063
C (9)	0,013	0,027	0,014	0,013	0,028	0,015
C (10)	0,003	0,000	-0,003	0,002	0,022	0,02
N (11)	0,009	0,022	0,013	0,005	0,023	0,018
N (12)	0,007	0,015	0,008	0,007	0,024	0,017
C (13)	0,006	0,012	0,006	0,005	0,024	0,019
C (14)	0,005	0,012	0,007	0,007	0,017	0,01
C (15)	0,002	0,004	0,002	0,002	0,007	0,005
O (16)	0,081	0,148	0,067	0,082	0,093	0,011
N (17)	0,156	0,040	-0,116	0,018	0,017	-0,001

Tableau 31. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et f_k^2) de MPAPB et MPAPB-2H en phase aqueuse.

Atomes	Formes neutres de MPAPB			Formes protonées de MPAPB-1H		
	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$
C (1)	0,046	0,020	-0,026	0,036	0,016	-0,02
C (2)	0,042	0,030	-0,012	0,060	0,017	-0,043
C (3)	0,076	0,036	-0,04	0,080	0,027	-0,053
C (4)	0,043	0,026	-0,017	0,038	0,018	-0,02
C (5)	0,046	0,026	-0,02	0,052	0,013	-0,039
C (6)	0,052	0,023	-0,029	0,059	0,006	-0,053
N (7)	0,073	0,039	-0,034	0,058	0,054	-0,004
N (8)	0,024	0,030	0,006	0,040	0,008	-0,032
C (9)	0,035	0,063	0,028	0,018	0,004	-0,014
C (10)	0,011	0,013	0,002	0,007	0,004	-0,003
O (11)	0,074	0,061	-0,013	0,033	0,002	-0,031
C (12)	0,003	0,002	-0,001	0,002	0,005	0,003
C (13)	0,049	0,103	0,054	0,027	0,108	0,081
C (14)	0,003	0,014	0,011	0,020	0,047	0,027
O (15)	0,122	0,121	-0,001	0,077	0,100	0,023
C (16)	0,012	0,029	0,017	0,021	0,058	0,037
C (17)	0,013	0,027	0,014	0,024	0,048	0,024
C (18)	0,015	0,040	0,025	0,035	0,083	0,048
C (19)	0,012	0,024	0,012	0,020	0,047	0,027
C (20)	0,009	0,030	0,021	0,017	0,052	0,035
N (21)	0,006	0,003	-0,003	0,002	0,005	0,003
N (22)	0,007	0,006	-0,001	0,004	0,005	0,001
C (23)	0,010	0,007	-0,003	0,005	0,007	0,002
C (24)	0,012	0,007	-0,005	0,006	0,007	0,001
C (25)	0,003	0,002	-0,001	0,002	0,002	0,000

Tableau 32. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et f_k^2) de HMPA et HMPA-2H en phase aqueuse.

Atomes	Formes neutres de HMPA			Formes protonées de HMPA-1H		
	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$
C (1)	0,058	0,014	-0,044	0,040	0,036	-0,004
C (2)	0,056	0,015	-0,041	0,066	0,030	-0,036
C (3)	0,096	0,020	-0,076	0,079	0,052	-0,027
C (4)	0,045	0,013	-0,032	0,038	0,026	-0,012
C (5)	0,059	0,013	-0,046	0,064	0,033	-0,031
C (6)	0,059	0,008	-0,051	0,064	0,029	-0,035
N (7)	0,129	0,064	-0,065	0,079	0,081	0,002
N (8)	0,018	0,003	-0,015	0,040	0,011	-0,029
C (9)	0,012	0,000	-0,012	0,029	0,020	-0,009
C (10)	0,006	0,001	-0,005	0,007	0,005	-0,002
O (11)	0,029	0,004	-0,025	0,044	0,021	-0,023
C (12)	0,002	-0,001	-0,003	0,002	0,001	-0,001
C (13)	0,044	0,060	0,016	0,045	0,105	0,060
C (14)	0,009	0,035	0,026	0,021	0,027	0,006
C (15)	0,025	0,017	-0,008	0,017	0,024	0,007
C (16)	0,014	0,031	0,017	0,023	0,039	0,016
O (17)	0,011	0,044	0,033	0,015	0,023	0,008
C (18)	0,009	0,101	0,092	0,010	0,040	0,030

C (19)	0,009	0,076	0,067	0,010	0,036	0,026
C (20)	0,011	0,087	0,076	0,014	0,031	0,017
O (21)	0,008	0,024	0,016	0,015	0,025	0,01
C (22)	0,003	0,027	0,024	0,004	0,012	0,008
O (23)	0,021	0,104	0,083	0,029	0,043	0,014
N (24)	0,007	0,002	-0,005	0,003	0,002	-0,001
N (25)	0,006	0,002	-0,004	0,004	0,002	-0,002
C (26)	0,006	0,002	-0,004	0,003	0,002	-0,001
C (27)	0,004	0,000	-0,004	0,004	0,002	-0,002
C (28)	0,002	0,001	-0,001	0,001	0,001	0,000

Tableau 33. Valeurs des indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , et f_k^2) de MPMB et MPMB-2H en phase aqueuse.

Atomes	Formes neutres de MPMB			Formes protonées de MPMB-2H		
	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$	f_k^-	f_k^+	$f_k^2 = f_k^+ - f_k^-$
C (1)	0,022	0,075	0,053	0,090	0,063	-0,027
C (2)	0,023	0,081	0,058	0,080	0,063	-0,017
C (3)	0,022	0,121	0,099	0,150	0,073	-0,077
C (4)	0,023	0,042	0,019	0,051	0,034	-0,017
C (5)	0,033	0,047	0,014	0,045	0,034	-0,011
C (6)	0,021	0,123	0,102	0,151	0,073	-0,078
N (7)	0,033	0,041	0,008	0,054	0,077	0,023
C (8)	0,035	0,089	0,054	0,037	0,133	0,096
N (9)	0,153	0,058	-0,095	0,052	0,078	0,026
C (10)	0,020	0,021	0,001	0,009	0,029	0,020
C (11)	0,044	0,001	-0,043	0,001	0,010	0,009
N (12)	0,173	0,003	-0,170	0,003	0,012	0,009
N (13)	0,048	0,006	-0,042	0,005	0,013	0,008
C (14)	0,043	0,006	-0,037	0,004	0,011	0,007
C (15)	0,043	0,006	-0,037	0,003	0,008	-0,027
C (16)	0,019	0,002	-0,017	0,001	0,003	-0,017

III. Simulations de dynamique moléculaire

III.1. Propriété d'Adsorption

Il a été constaté que les résultats obtenus des calculs DFT ne peuvent pas être bien corrélés avec les résultats obtenus expérimentalement dans de nombreux cas [31, 32]. Dans ce contexte, il est nécessaire de mettre l'accent sur la modélisation de l'expérimentation pour la prédiction précise du comportement chimique et des performances d'inhibition des molécules inhibitrices étudiées. Dans cette perspective, récemment, la simulation par dynamique

moléculaire est utilisée comme un outil moderne d'envisager la configuration interfaciale réelle des composés organiques inhibiteurs à l'interface du système électrode/électrolyte[33]. Ici, une élucidation du mécanisme et la performance des effets d'inhibition des molécules inhibitrices ont été soulignées par l'application réussie de calculs théoriques. L'objectif principal de cet effort est consacré à la recherche d'une autre voie d'où la performance d'inhibition des molécules inhibitrices peut être bien vérifiée à l'avance.

L'interaction métal-inhibiteur en présence des espèces corrosives (H_2O , Cl^- et H_3O^+), qui prennent effectivement part au processus de corrosion n'ont pas été considérés. De plus, pour obtenir une meilleure perspicacité en ce qui concerne l'interaction métal/inhibiteur, les simulations par dynamique moléculaire ont été effectuées.

Le système atteint l'équilibre que lorsque l'énergie et les fluctuations de la température ont atteint dans leur état d'équilibre.

La Figure 85 illustre les courbes de fluctuations de la température par rapport à la durée de la simulation fixée en prenant à titre d'exemple le système HMPA/Fe (110) dans le milieu corrosif.

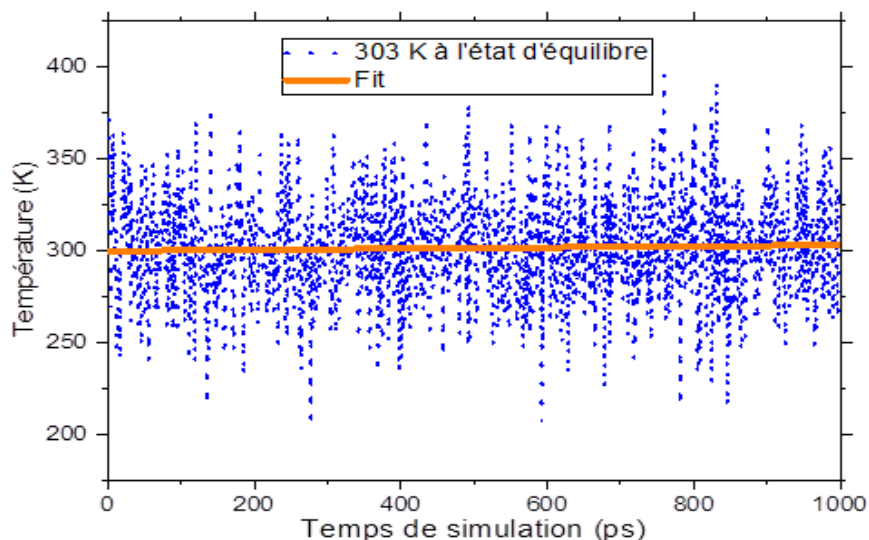


Figure 85. Fluctuation de températures obtenue par simulation dynamique moléculaire pour le système étudié.

La courbe de la Figure 85 montre que le système étudié a atteint l'état d'équilibre à la fin du processus de simulation. L'équilibre du système est confirmé par la valeur moyenne constante de température.

Les configurations d'adsorptions les plus stables des espèces étudiées neutres et protonées sur la surface de Fe (110) sont montrées respectivement dans les Figures 86 et 87.

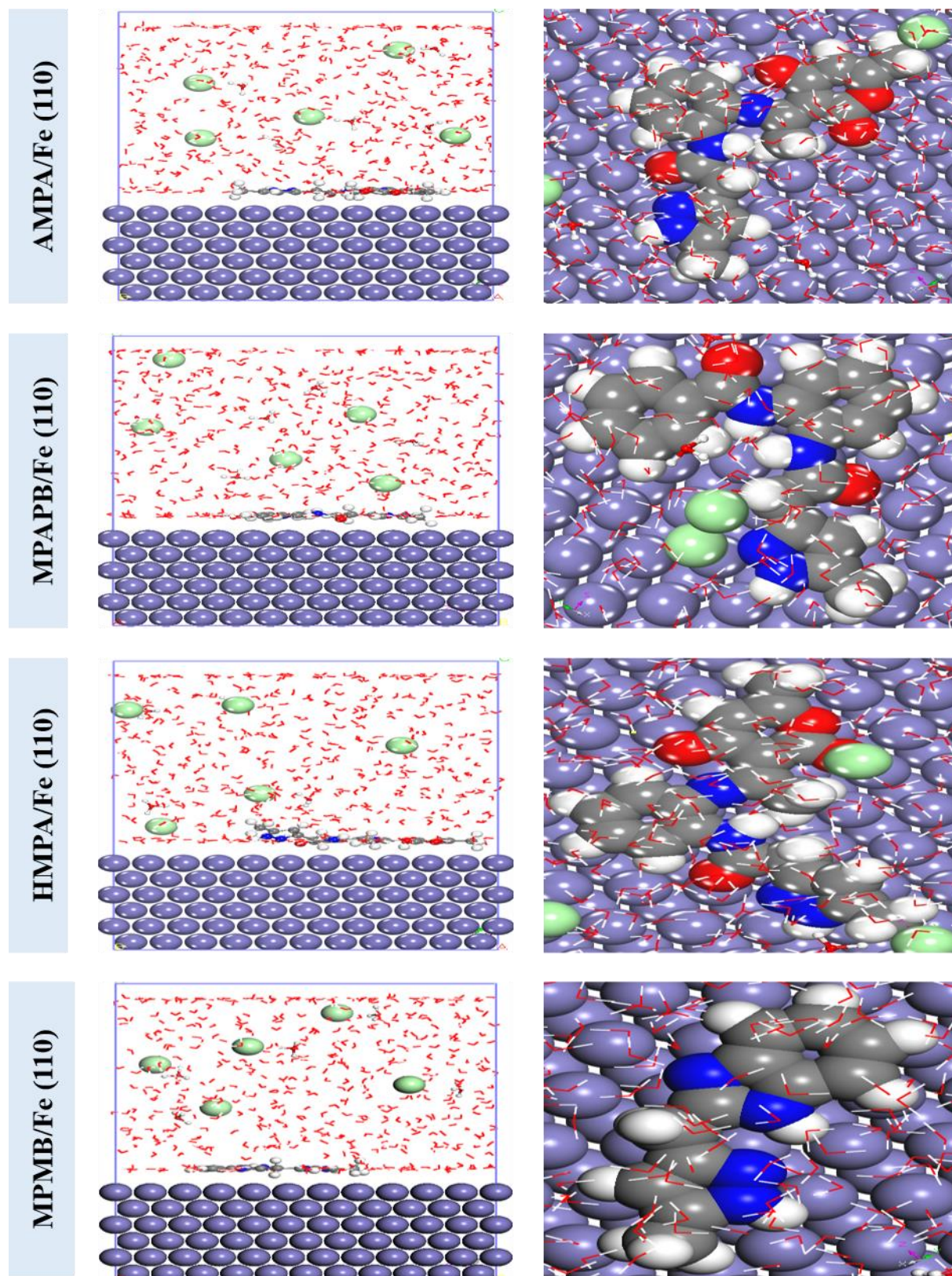


Figure 86. Vues supérieure et latérale pour les configurations d'adsorptions les plus stables des espèces étudiées neutres sur la surface de Fe (110).

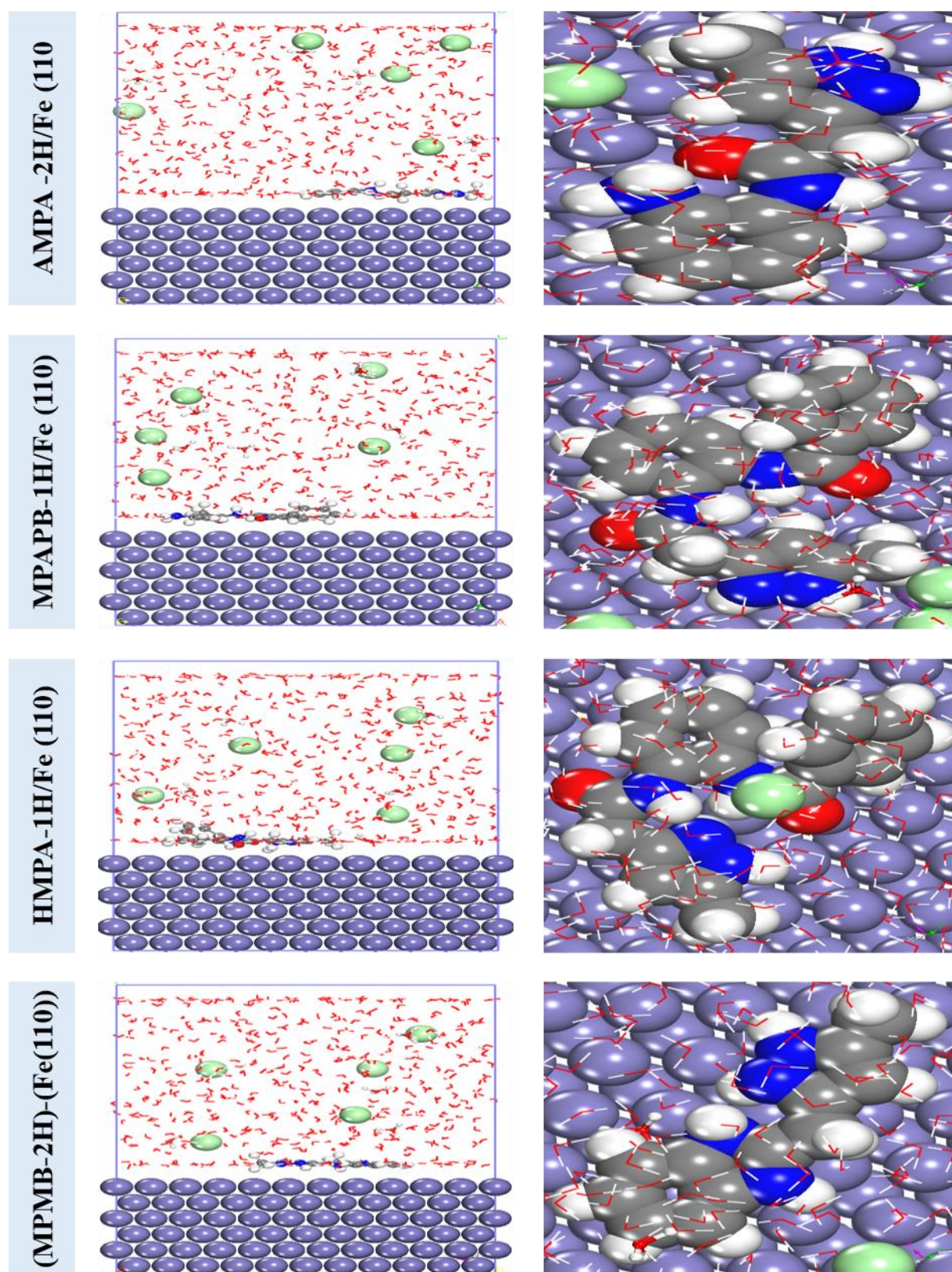


Figure 87. Vues supérieure et latérale pour les configurations d'adsorptions les plus stables des espèces étudiées protonées sur la surface de Fe (110).

Il ressort clairement les vues latérale et supérieure apparues dans les figures 86 et 87 que toutes les molécules neutres et protonées sont positionnées juste au-dessus et parallèlement à la première couche de fer sauf la molécule HMPA dont la partie du pyrazole s'incline un peu au dessus de la surface atomique de fer . Cette observation nous permet de conclure que nos inhibiteurs sont bien adsorbés, cela est possiblement dû à l'existence des liaisons covalentes avec les atomes de fer qui donnent favorablement la propriété de cette adsorption [34, 35]. Ainsi, chaque molécule d'inhibiteurs dans son ensemble sera responsable de l'adsorption et offre une plus grande surface de couverture vers un blocage de dissolution métallique. Par conséquent, ce comportement améliore leurs efficacités inhibitrices contre le processeur de corrosion.

Les valeurs calculées de l'énergie d'interaction et de liaison obtenues à partir de la simulation de la dynamique moléculaire ont été regroupées dans le tableau 34.

Tableau 34. Valeurs obtenues de $E_{\text{Interaction}}$ et de E_{Liaison} pour tous les systems étudiés.

Systèmes	$E_{\text{interaction}}$ (kJ/mol)	E_{liaison} (kJ/mol)	EI_{SIE} (%)
AMPA/Fe (110)	-962,394	982,394	
MPAPB/Fe (110)	-980,932	980,932	AMPA (90,3)
HMPA/Fe (110)	-991,932	991,932	MPAPB (90,8)
MPMB/Fe (110)	-992,700	992,700	HMPA (89,7)
AMPA-2H/Fe (110)	-977,825	977,825	
MPAPB-1H/Fe (110)	-1065,830	1065,830	MPMB (92,2)
HMPA-1H/Fe (110)	-1091,629	1091,629	
MPMB-2H/Fe (110)	-1000,273	1000,273	

Le forte capacité d'adsorption entre les molécules synthétisées et la surface du fer sont réfléchis à partir de leurs hautes valeurs négatives d'énergie d'interaction. La valeur la plus élevée de l'énergie d'interaction pour HMPA/Fe (110) et HMPA-1H/Fe (110) suggère qu'elle est le meilleur système d'adsorption et le plus stable parmi les autres systèmes étudiés et explique donc son forte efficacité d'inhibition à la corrosion. Tous ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir des calculs de chimie quantique.

De plus, la capacité d'adsorption des molécules d'inhibiteurs sont également mesurés à partir des valeurs d'énergie de liaison [36]. Les valeurs d'énergie de liaison obtenues montrent aussi que l'inhibiteur HMPA à une capacité d'adsorption supérieure à celle du AMPA, MPAPB et MPMB. Ce comportement est le même avec les formes protonées.

III.2. Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (FDR) représente la probabilité de distribution pour trouver une particule Y à une distance $r+dr$ à l'écart d'une autre particule X . La FDR est définie comme suit [37]:

$$g_{XY}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\langle \rho_Y \rangle_{local_e}} \times \frac{1}{N_X} \sum_{i \in X}^{N_X} \sum_{j \in Y}^{N_Y} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (\text{IV.1})$$

Afin d'interpréter en profondeur le rôle des interactions des molécules de pyrazole avec la surface métallique pendant le processus d'adsorption, la distance entre les hétéroatomes actifs et les atomes de fer dans la couche supérieure a été utilisée pour calculer en se basant sur la fonction de distribution radiale ($g(r)$). Les résultats du FDR pour chaque inhibiteur ont été montrés graphiquement dans la Figure 88.

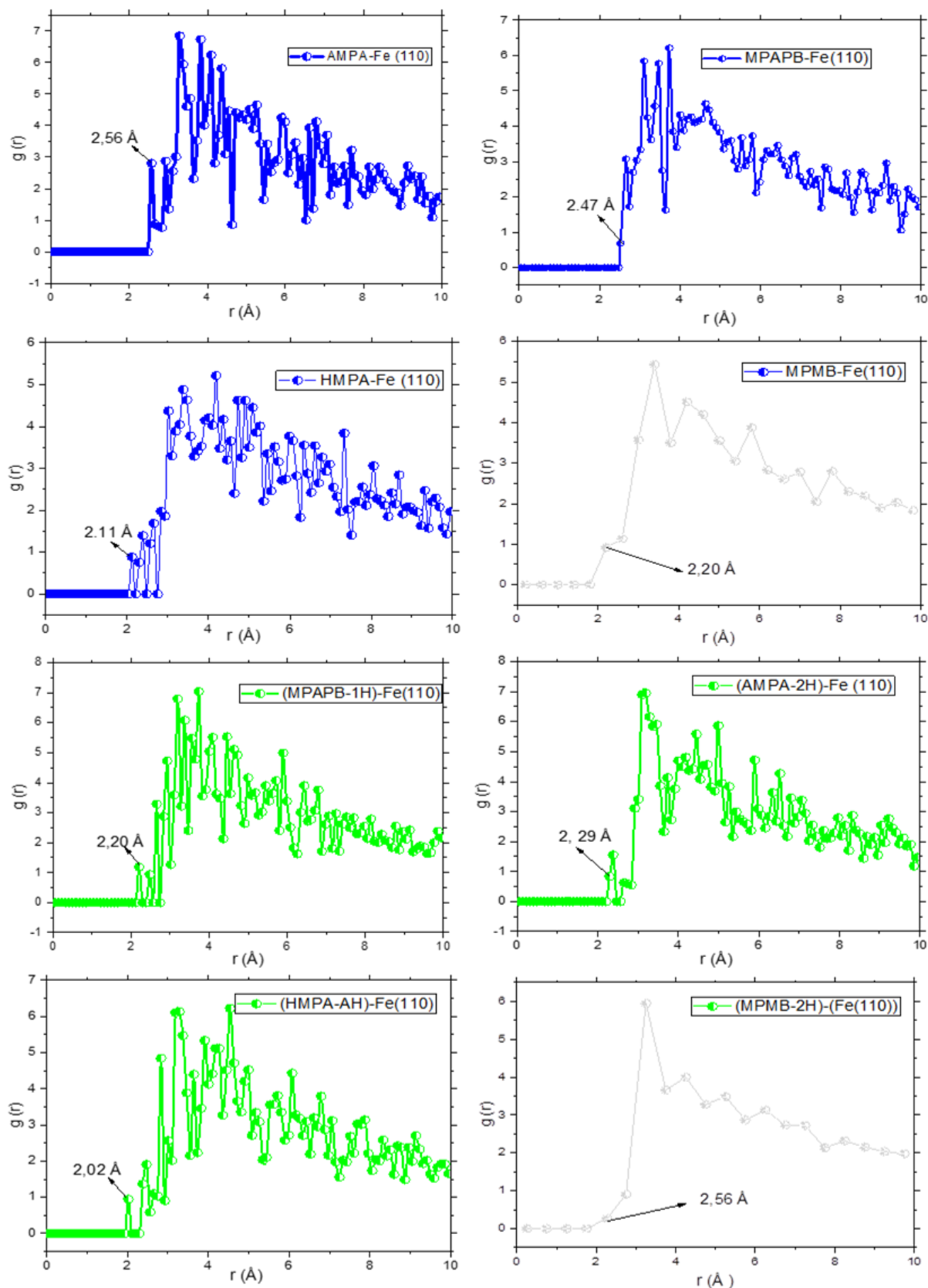


Figure 88. Analyse FDR de molécules étudiées adsorbées sur la surface du fer en milieu corrosif à 303 K.

D'après les résultats de la Figure 88, nous pouvons facilement montrer que la FDR des espèces neutres et protonées apparue au un premier pic très clair, indiquant la forte affinité des inhibiteurs envers les atomes de fer. Généralement, les longueurs de liaison dans l'intervalle de 1 à 3,5 Å, indique une chimisorption, tandis que les interactions physiques sont associées aux pics supérieurs à 3,5 Å [38 ,39]. Dans notre cas, les résultats montrent que les longueurs de liaison sont toutes inférieures à 3,5 Å indiquant que l'interaction chimique entre les inhibiteurs et les atomes de fer semble être le mécanisme d'inhibition dominant le plus probable [40]. Tous ces résultats sont généralement confirment celui de la chimie quantique.

IV. Mécanisme d'inhibition

Il est bien établi que, dans une solution d'acide les inhibiteurs organiques inhiber la corrosion de l'acier étudié par l'adsorption à l'interface du système électrode/HCl 1M. Les hétéroatomes des inhibiteurs protonés facilement et, par conséquent, les pyrazoles étudiés peuvent exister soit sous forme neutre ou sous forme protonée (cationique) dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique [41]. Les inhibiteurs testés peuvent adsorber sur l'interface de l'acier /électrolyte par:

- Les composés inhibiteurs peuvent également être adsorbés sur la surface de l'électrode de travail par l'intermédiaire d'une adsorption physique entre la surface du fer chargée et les molécules de pyrazoles chargées. Dans l'acide chlorhydrique, les ces dérivés existent en forme protonée qui sera en équilibre avec la forme neutre correspondante par l'équation suivante[42]:



Etant donné que les ions chlorure ont un faible degré d'hydratation et que la surface de l'acier porte une charge positive en solution acide, il est difficile pour l'inhibiteur protoné d'approcher la surface du fer métallique chargée positivement (L'interface H_3O^+ /métal) en raison de la répulsion électrostatique. Puisque la surface d'acier est chargée positivement, donc, les anions (les ions Cl^-) dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique adsorbés premièrement sur la surface de l'électrode de travail. Après l'adsorption des ions Cl^- , la surface de l'acier doux devient chargée négativement[42].

Par conséquent, la forme protonée chargée positivement des inhibiteurs $[\text{Pyrazoles}]^{n+}$ adsorbée sur la surface de l'électrode de travail étudié par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques avec les ions Cl^- déjà adsorbés sur la surface de l'électrode de travail

étudié. Ainsi, il existe une synergie entre les ions Cl^- adsorbés et l'inhibiteur protonnée [43]. L'adsorption physique c'est la première étape d'adsorption, les molécules chargées positivement commencent en concurrence avec l'ion H^+ pour des électrons sur la surface métallique. Cependant, après dégagement de gaz H_2 , la forme neutre des inhibiteurs adsorbe chimiquement [44].

- L'adsorption chimique des pyrazoles provient des interactions donneur-accepteur entre les paires d'électrons libres d'hétéroatomes et les électrons π de liaisons multiples, et les orbitaux d vacants du fer [44].
- Pour soulager la charge négative supplémentaire de l'acier étudié, les électrons de l'orbital d de Fe peuvent être transférés à l'orbital π^* vacant (antiliante) des composés organiques pyrazoliques (retro-donation) et, partant, renforcer l'adsorption sur la surface de l'électrode de travail [45].

La représentation schématique de différents modes d'adsorption d'inhibiteur AMPA-2H sur l'interface métal/acide est représentée dans la Figure 89.

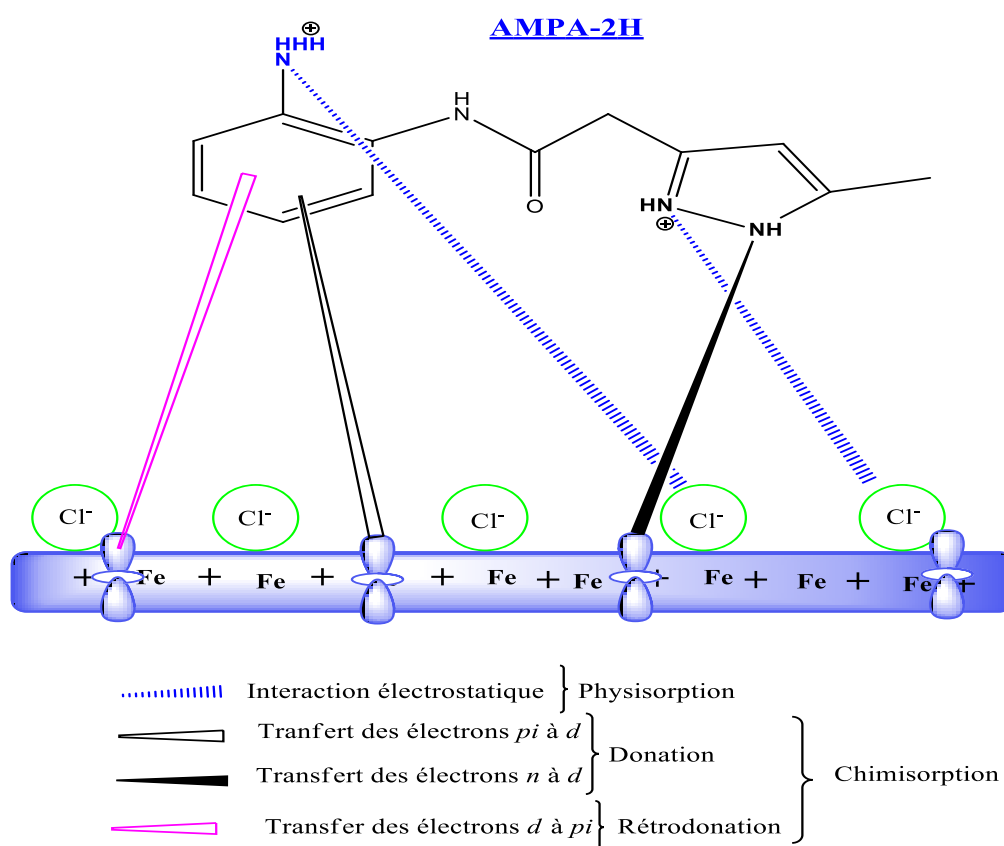


Figure 89. Présentation graphique d'adsorption de AMPA-2H sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M.

V. Conclusion

L'étude théorique tels que la DFT et la simulation dynamique moléculaire a prouvé que les espèces neutres et protonées de pyrazoles réagissent par toutes leurs structures, ce qui joue un rôle primordial dans la corrosion d'électrode de travail étudié. Les calculs théoriques indiquent que les composés hétérocycliques ayant un pouvoir donneur élevé et un faible gap d'énergie montrent une excellente efficacité d'inhibition. L'analyse des sites atomiques montrent que les molécules étudiés contiennent des centres très réactifs qui sont l'origine de leurs efficacités inhibitrices.

Les résultats de la simulation de la dynamique moléculaire montrent que toutes les molécules sont adsorbées parallèlement à la surface, ce qui montre la grande interaction entre les inhibiteurs testés et la surface métallique. L'analyse de RDF pour toutes les molécules étudiés adsorbées sur la première couche atomique du fer montre que ces espèces sont adsorbées chimiquement par des liaisons de coordination.

Références bibliographiques

- [1] G. Vengatesh, M. Sundaravadivelu, Non-toxic bisacodyl as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Thermodynamic, Electrochemical, SEM, EDX, AFM, FT-IR, DFT and Molecular dynamics simulation studies, *J. Mol. Liq.*, 287 (2019) 110906.
- [2] M. Yadav, S. Kumar, R.R. Sinha, I. Bahadur, E.E. Ebenso, New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies, *J. Mol. Liq.*, 211 (2015) 135–145.
- [3] B. Onyechu, D.S. Chauhan, K.R. Ansari, I. Obot, M.A. Quraishi, A.H. Alamri, Hexamethylene-1, 6-bis (N –D-glucopyranosylamine) as a novel corrosion inhibitor for oil and gas industry: electrochemical and computational analysis, *New J. Chem.*, 43 (2019) 7282 –7293.
- [4] D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, C. Carrière, A. Seyeux, P. Marcus, A. Singh, Electrochemical, ToF-SIMS and computational studies of 4-amino-5-methyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol as a novel corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl, *J. Mol. Liq.*, 289 (2019) 111113.
- [5] MarvinSketch Software, Version: 18.22, ChemAxon Ltd., (2018).
- [6] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, (2007).
- [7] D. Roy, T.A. Keith, J.M. Millam, Current version: GaussView, version 6, Semichem Inc., Shawnee Mission. (2016).
- [8] M.E. Belghiti, S. Bouazama, S. Echihi, A. Mahsoun, A. Elmelouky, A. Dafali, K.M. Emran, B. Hammouti, M. Tabyaoui, Understanding the adsorption of newly Benzylidene-aniline derivatives as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution: Experimental, DFT and molecular dynamic simulation studies, *Arab. J. Chem.* (2017)
- [9] F. Benhiba, N.K. Sebbar, H. Bourazmi, M.E. Belghiti, R. Hsissou, T. Hökelek, A. Bellaouchou, A. Guenbour, I. Warad, H. Oudda, A. Zarrouk, E.M. Essassi, Corrosion inhibition performance of 4-(prop-2-ynyl)-[1,4]-benzothiazin-3-one against mild steel in 1M HCl solution: Experimental and theoretical studies, *Int. J. Hydrogen Energy*, [46](#) (51) (2021) 25800-25818.
- [10] I.B. Obot, U.M. Edouk, Benzimidazole: Small planar molecule with diverse anti-corrosion potentials, *J. Mol. Liq.*, 246 (2017) 66–90.

- [11] S. Chen, B. He, Y. Liu, Y. Wang, J. Zhu, Quantum Chemical Study of Some Benzimidazole and its Derivatives as Corrosion Inhibitors of Steel in HCl Solution, *Int. J ElectrochemSci*, 9 (2014) 5400–5408.
- [12] M. Yadav, L. Gope, N. Kumari, P. Yadav, Corrosion inhibition performance of pyranopyrazole derivatives for mild steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and DFT studies, *J. Mol. Liq.*, 216 (2016) 78–86.
- [13] D. Wang, D. Yang, D. Zhang, K. Li, L. Gao, T. Lin, Electrochemical and DFT studies of quinoline derivatives on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy in NaCl solution, *Appl. Surf. Sci.*, 357 (2015) 2176– 2183.
- [14] L.H. Madkour, Savaş. Kaya, L. Guo, C. Kaya, Quantum chemical calculations, molecular dynamic (MD) simulations and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron.Part 2: Bis–azodye derivatives, *J. Mol. Struct*1163 (2018) 397-417.
- [15] A. Ehsani, M.G. Mahjani, R. Moshrefi, H.Mostaanzadeh, J.S. Shayeh, Electrochemical and DFT study on the inhibition of 316L stainless steel corrosion in acidic medium by 1-(4-nitrophenyl)-5-amino-1H-tetrazole, *RSC Adv.*, 4 (2014) 20031-20037.
- [16] A.Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. A. B. Rahoma and H. Mesmari,*J.Mol.Struc.*, 969(1-3)(2010) 233-237.
- [17] R. Hsissou, O. Dagdag, S. About, F. Benhiba, M. Berradi, M. El Bouchti, A. Berisha, N. Hajjaji, A. Elharfi, Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 182–192.
- [18] C. Verma, A.A. Sorourc, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Inhibition performance of threenaphthyridine derivatives for mild steel corrosion in 1M HCl: Computation and experimental analyses, *Results in Physics* 10 (2018) 504–511.
- [19] A. Mishraa, C. Verma, H.Lgaz, V. Srivastava, M.A.Quraishi, E. E. Ebenso, Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of N-phenyl-benzamides on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies, *J. Mol. Liq.*, 251 (2018), 317-332.
- [20] G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554.
- [21] A. Dutta, S.K. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, Correlating Electronic Structure with Corrosion Inhibition Potentiality of Some Bis-Benzimidazole Derivatives for Mild Steel in Hydrochloric Acid: Combined Experimental and Theoretical Studies. *Corros. Sci.*, 98 (2015) 541–550.

- [22] M. Abdallah, E.A.M. Gad, M. Sobhi, Jabir, H. Al-Fahemi, M.M. Alfakeer, Performance of tramadoldrug as a safeinhibitor for aluminumcorrosionin 1.0 M HCl solution and understanding mechanism of inhibition using DFT,Egypt. J. Pet., 28(2)(2019)173-181.
- [23] M. Beytur, Zeynep T. Irak, S. Manap, H. Yüksek, Synthesis, characterization and theoretical determination of corrosion inhibitor activities of some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one derivatives, Heliyon, 5 (6) (2019) e01809.
- [24] P. Dohare, M.A. Quraishi, C. Verma, H. Lgaz, R. Salghi, E.E. Ebenso, Ultrasound induced green synthesis of pyrazolo pyridines as novel corrosion inhibitors useful for industrial pickling process: Experimental and theoretical approach, Results in Physics 13 (2019) 102344
- [25] J. Haque, C. Verma, V. Srivastava, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Experimental and quantum chemical studies of functionalized tetrahydropyridines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, Results in Physics 9 (2018) 1481–1493
- [26] A. Elbarki, W. Guerrab, T. Laabaissi, F. Benhiba, Z. Rouifi, H. Oudda, A. Guenbour, R. Tourir, I. Warad, Y. Ramli, A. Zarrouk, Chemical, electrochemical and theoretical studies of 3-methyl-5,5 -diphenylimidazolidine-2,4-dione as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, J. Chem. Data Collect., 28 (2020) 100454.
- [27] N Khalil, Quantum Chemical Approach of Corrosion inhibition, E/ectrochimica Acta, 48(2003)2635.
- [28] Materials Studio, Revision 8.0, Accelrys Inc., San Diego, USA (2016).
- [29] A. Cuán, M. Galván, and P. K. Chattaraj, A philicity based analysis of adsorption of small molecules in zeolites,J. Chem. Sci.,117 (2005) 541-548.
- [30] R. Hsissou, Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches, *J. Mol. Liq.*, 116307 (2021)
- [31] M. Quraishi, Corros. Sci. 70 (2013) 161–169.
- [32] E.E. Ebenso, M.M. Kabanda, L.C. Murulana, A.K. Singh, S.K. Shukla, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 12940–12958.
- [33] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, E.E. Ebenso, A.S. Afolabi, E.E. Oguzie, Res. Chem. Intermed., 39 (2013) 1927–1948.
- [34] M. Rbaa, F. Benhiba, I.B. Obot, H. Oudda, I. Warad, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, Two new 8-hydroxyquinoline derivatives as an efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Synthesis, electrochemical, surface morphological, UV– visible and theoretical studies, *J. Mol. Liq.*276(2019) 120 –133.

- [35] S. John, R. Jeevana, K.K. Aravindakshana, Abraham Joseph Corrosion inhibition of mild steel by N(4)-substituted thiosemicarbazone in hydrochloric acid media, Egypt. J. Pet., (2017)26, 405–412.
- [36] M.K. Awad, M.R. Mustafa, M.M.A. Elnga, J. Mol. Struct. THEOCHEM 959 (2010) 66–74.
- [37] Y.S. Mary, F.A.M. Al-Omary, G.A.E. Mostafa, A.A. El-Emam, P.S. Manjula, B.K. Sarojini, B. Narayana, S. Armaković, S.J. Armaković, C. Van Alsenoy, Insight into the reactive properties of newly synthesized 1,2,4-triazole derivative by combined experimental (FT-IR and FRRaman) and theoretical (DFT and MD) study, J. Mol. .550-Struct.,1141 (2017) 542
- [38] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, M. Drissi, M. Taleb, B. Hammouti, Ill-Min Chung, S. Jodeh, and H. Lgaz, Towards a Deeper Understanding of the Anticorrosive Properties of Hydrazine Derivatives in Acid Medium: Experimental, DFT and MD Simulation Assessment, Metall. Mater. Trans. A, 49(10) (2018)5180–5191.
- [39] I Obot and N Obi-Egbedi, Indeno-1-one [2,3 b]quinoxaline as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution, Mater. Chem. Phys. 2010, 122, 325
- [40] S Deng, X Li, X Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, Corros. Sci., 80(2014) 276
- [41] N.A. Wazzan, I.B. Obot, S. Kaya, J. Mol. Liq. 221 (2016) 579–602.
- [42] M. Yadav, S. Kumar, R.R. Sinha, I. Bahadur, E.E. Ebenso, J. Mol. Liq. 211 (2015) 135–145.
- [43] P. Singh, M.A. Quraishi, Measurement 86 (2016) 114–124.
- [44] [148] N. Chaubey, V.K. Singh, M.A. Quraishi, Ain Shams Eng. J. (2016), Doi: 10.1016/j.asej.2016.04.010.
- [45] P. Singh, M.A. Quraishi, S.L. Gupta, A. Dandia, J. Taibah Univ. Sci., 10 (2016) 139–147.

Conclusion générale et perspectives

Notre travail de thèse s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (CERNE2D) dont l'un des thèmes de recherche est l'étude de la lutte contre la corrosion des matériaux. (EMDD EST de Salé).

L'objectif de cette thèse a été consacré à l'étude de l'inhibition de corrosion de l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique (HCl) 1 M par des composés pyrazole AMPA, MPMB, MPAPB et HMPA comme inhibiteur de corrosion. Au terme de cette étude, nous avons suivi une démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de composés pyrazole étudiés, elle articulée autour deux axes principaux :

Le premier est consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des composés de pyrazole sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par différentes techniques, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi que la méthode de caractérisation de surfacette que la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ces techniques ont montré que l'addition de ces composés organiques en milieu acide HCl 1M ralentit le processus de corrosion de l'acier C38, et cela s'est traduit par une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ainsi que le pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs testés pour atteindre des valeurs maximales, de 91,87% pour AMPA, 92,84% pour MPMB, 92,39% pour MPAPB et 91,35% pour HMPA à la concentration $5.10^{-3}M$.

Par ailleurs, l'étude des courbes de polarisation relatives aux différents composés testés a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure qui, de surcroît, n'est pas influencé par l'ajout de l'inhibiteur. Les spectres d'impédance électrochimique pour l'ensemble des cas étudiés montrent que plus la concentration en inhibiteur croît plus les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t augmentent au moment où celles de la capacité de la double couche diminuent.

Pour tous ces inhibiteurs, l'énergie d'activation estimée est supérieure à celle du milieu témoin, l'enthalpie d'activation ($\Delta H^{\circ a}$) est positive d'où le caractère endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées pour les inhibiteurs étudiés sont situées entre -20 et -40 kJ/mol, ce qui nous indique qu'il s'agit d'une adsorption chimique et physique, impliquant la formation des liaisons de coordinations et de nature physique.

L'observation de la surface de l'acier C38 par MEB pour les composés pyrazole est montrée que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent qui limite la corrosion.

Le deuxième volet du présent travail consiste à étudier.

Enfin, une corrélation entre l'efficacité inhibitrice issue de différentes techniques et la structure moléculaire des inhibiteurs testés a été établie en faisant appel au calcul des différents paramètres quanto-chimiques. Les résultats obtenus montrent effectivement que plus le gap d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) est faible plus l'inhibiteur est efficace. Aussi, le calcul du moment dipolaire montre que l'efficacité élevée correspond à des composés ayant un moment plus élevé.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

- La caractérisation de la surface des matériaux par d'autres méthodes comme DRX, XPS.
- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits dans d'autres milieux agressifs, ainsi que sur d'autres matériaux tels que le cuivre, l'aluminium...

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet d'inhibition de N-(2-aminophenyl)-2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acetamide (AMPA), 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl]benzimidazole (MPMB), N-{2-[2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acétamido] phényl}benzamide (MPAPB) et N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyl-4-oxo-4H-pyran-3-yl) éthylidèneamino) phényl) -2-(5-méthyl-1H-pyrazol)-3-yl) acétamide (HMPA) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone C38 en milieu HCl 1M. Pour ce faire, un couplage des méthodes gravimétriques et électrochimiques est classiquement prévu. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été complétés par une étude théorique telle que la méthode de DFT et la simulation Monte Carlo. Les études électrochimiques montrent que l'ajout des inhibiteurs au milieu corrosif induit une diminution de la vitesse de corrosion. L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de corrosion a permis de comprendre le mode d'action de l'inhibiteur. L'adsorption de l'ensemble des composés organiques étudiés dans ce travail suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. Les calculs théoriques montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux pour toutes les séries des composés étudiés.

Mots-clefs (5) : Corrosion, Inhibition, Acier C38, Acide Chlorhydrique, Pyrazole, DFT

Abstract

The objective of this work is to study the inhibition effect of N-(2-aminophenyl)-2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acetamide (AMPA), 2-[(5-méthylpyrazol-3-yl)méthyl] benzimidazole (MPMB), N-{2-[2-(5-méthyl-1H-pyrazol-3-yl) acétamido] phényl}benzamide (MPAPB) et N-(2-(1-(2-hydroxy-6-méthyl-4-oxo-4H-pyran-3-yl) éthylidèneamino) phényl) -2-(5-méthyl-1H-pyrazol)-3-yl) acétamide (HMPA) towards the corrosion of C38 carbon steel in 1M HCl medium. For this purpose, a coupling of gravimetric and electrochemical methods is classically planned. Thus, the experimental results were complemented by a theoretical study such as the DFT method and Monte Carlo simulation. Electrochemical studies show that the addition of inhibitors to the corrosive medium induces a decrease in the corrosion rate. The study of the influence of temperature on corrosion kinetics made it possible to understand the mode of action of the inhibitor. The adsorption of all studied in this work organic compounds follows the model of the Langmuir isotherm. Theoretical calculations show a better correlation with the experimental results for all series of compounds studied.

Key Words (5) : Inhibition, Corrosion, Milieu acid, steel C38, Pyrazoles, DFT.