

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI- CONSTANTINE 1  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Série :34/D3C/2022

N° d'ordre :08/Ch/2022

En vue de l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT 3<sup>e</sup> Cycle**

Option : Chimie Analytique et Environnement

**THÈSE**

Intitulée :

**ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION D'ACIER DOUX  
PAR DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN MILIEU ACIDE.**

Présentée Par :

M<sup>lle</sup> MESSIKH Sarra

Soutenue le 21 / 06 / 2022 , devant le Jury :

Mr. Hocine ALI-KHODJA	Professeur	Univ. Frères Mentouri-Constantine 1	Président
Mr. Ramdane SALHI	Professeur	Univ. Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi	Directeur de thèse
Mr. Noureddine GHERRAF	Professeur	Univ. Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi	Examineur
Mr. Chabane MOUATS	Professeur	Univ. Frères Mentouri-Constantine 1	Examineur

*A mes parents*

*A mon frère et mes sœurs*

*A toute ma Famille*

*A tous ceux qui me sont chers*

## **REMERCIEMENTS**

*Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés à l'unité de recherche URASM/CRTI El Hadjar- ANNABA et au Laboratoire LPTE/UFMC1 sous la direction de Monsieur le Professeur Ramdane SALI. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son équipe et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés. Je tiens également à le remercier d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.*

*Je remercie vivement Monsieur Hocine ALI-KHODJA, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse.*

*Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à Monsieur Noureddine GHERRAF, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi pour m'avoir fait l'honneur d'appartenir à ce jury.*

*Je remercie également Monsieur Chabane MOUATS, Professeur à l'université Constantine1, qui a aimablement accepté de siéger à ce jury pour juger ce travail.*

*Je ne saurais oublier tous mes amis ainsi que tous les membres du laboratoire dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de la réalisation de ce travail.*

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail.*

*Enfin je ne saurais assez exprimer ma sincère gratitude à l'égard de ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années.*

*Grand merci à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

## *Liste des symboles et abréviations*

pH : potentiel d'hydrogène

ECS : Électrode au Calomel Saturé

CEE : Circuit Électrique Équivalent

CEC/ TH : Cellule pour corrosion électrochimique thermostatée

OCP : Potentiel de Circuit Ouvert

$J_i$  : flux de l'espèce  $i$

$C_i$  : Concentration de l'espèce  $i$

$V$  : vitesse de balayage (V/s)

$D$  : coefficient de diffusion

$I$  : courant global

$I_{\text{corr}}$  : courant de corrosion

$I_p$  : Courant de pic

$E_p$  : potentiel de pique

$E_a$  : potentiel d'abandon

$\alpha$  : le coefficient de transfert de charge ( $0 < \alpha < 1$ )

$F$  : constante de faraday ( $96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : Température (en K)

$t$  : temps (s) ou bien (min)

$\eta$  : surtension

$J_a$  : la densité de courant anodique

$J_c$  : la densité de courant cathodique

$\eta_a$  : surtension anodique

$\eta_c$  : surtension cathodique

$\beta_a$  : coefficients de Tafel anodique

$\beta_c$  : coefficients de Tafel cathodique

$E_{\text{rev}}$  : potentiel réversible

$E_{\text{corr}}$  : potentiel de corrosion

$E$  : potentiel de l'électrode indicatrice

$J_{\text{corr}}$  : la densité du courant de corrosion

$R_p$  : résistance de polarisation

Pt : contre électrode en platine  
 E<sub>R</sub> : Electrode de référence  
 E<sub>T</sub> : Electrode de travail  
 I : Densité de courant de transfert de charge (A.cm<sup>-2</sup>)  
 I<sub>corr(0)</sub> : Densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur  
 I<sub>corr (inh)</sub> : Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur  
 IE (%) : Efficacité inhibitrice  
 CR : Taux de corrosion (mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)  
 Δm : Perte de masse moyenne  
 δ: épaisseur de la couche de diffusion (cm)  
 n: nombre d'électrons (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction)  
 C<sub>inh</sub> : Concentration de l'inhibiteur  
 θ : Taux de recouvrement de surface  
 K<sub>ads</sub> : Constante d'équilibre d'adsorption  
 V<sub>ads</sub> : Vitesse d'adsorption  
 V<sub>des</sub> : Vitesse de désorption  
 K<sub>des</sub> : Constante d'équilibre de désorption  
 K<sub>s</sub> : Constante de solubilité  
 b : Coefficient d'adsorption  
 a : Constante d'interaction entre les particules adsorbé  
 v : Vitesse de réaction (mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)  
 z : Valence du métal  
 Z (w) : L'impédance  
 |Z| : Le module de l'impédance  
 φ : Le déphasage  
 Z<sub>r</sub> : La partie réelle de l'impédance  
 Z<sub>j</sub> : La partie imaginaire de l'impédance  
 R<sub>ct</sub> : Résistance de transfert de charge  
 R<sub>e</sub> : Résistance de l'électrolyte  
 C<sub>dl</sub> : Capacité de double couche  
 CPE : Élément de constante de phase  
 Y<sub>0</sub> : La constante de CPE  
 n : L'exposant de CPE

j : Le nombre imaginaire  
 $\omega$  : La pulsation angulaire  
f : la fréquence angulaire  
d : L'épaisseur de la double couche  
A : Surface de l'électrode  
 $\epsilon_0$  : Permittivité du milieu  
 $\epsilon$  : Constante diélectrique  
 $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  : L'énergie libre d'adsorption standard (kJ/mol)  
 $R^2$  : Coefficient de corrélation  
 $E_a$  : L'énergie d'activation (kJ/mol)  
 $\Delta H^*$  : L'enthalpie (kJ/mol)  
 $\Delta S^*$  : L'entropie (kJ/mol)  
S : Synergisme  
KI : Iodure de potassium  
 $\text{ZnCrO}_4$  : tétraoxychromate de Zinc

# ***LISTE DES TABLEAUX***

## **CHAPITRE I**

TABLEAU I. 1. Les principaux facteurs de corrosion .....	7
TABLEAU I. 2. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20

## **CHAPITRE III**

TABLEAU III. 1. Paramètres électrochimiques d'acier doux en présence de PTT en solution de 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> déduisent à partir des données EIS .....	52
TABLEAU III. 2. Paramètres électrochimiques d'acier doux en présence de PTT en combinaison avec 0,2% de KI dans 0,5 M de solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> déduite à partir des données EIS .....	54
TABLEAU III. 3. Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion d'acier doux dans 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec diverses concentrations de PTT en absence et en présence de 0,2% KI à 303 K ...	55
TABLEAU III. 4. Paramètres de corrosion obtenues à partir des mesures de perte de poids pour l'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contenant diverses concentrations de PTT en présence de 0,2% KI à 303K .....	57
TABLEAU III. 5. Effet du temps d'immersion sur le rendement de l'inhibiteur pour l'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour 0,4 mM et 0,5 mM PTT à 303 K.....	58
TABLEAU III. 6. L'efficacité d'inhibition pour différentes concentrations de KI pour l'acier doux dans 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en présence de 0,5 mM PTT à 303 K .....	59
TABLEAU III. 7. Valeurs des paramètres de synergie (S) pour différentes concentrations de PTT ....	60
TABLEAU III. 8. Effet de la température sur l'efficacité d'inhibition IE (en%) obtenu à partir des mesures de perte de poids.....	62
TABLEAU III. 9. Paramètres d'activation thermodynamique pour l'acier doux dans 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en absence et en présence de PTT et (PTT + KI) obtenus à partir des mesures de perte de poids .....	64
TABLEAU III. 10. Propriétés moléculaires de PTT obtenus à partir de la structure optimisée en utilisant la DFT au B3LYP / 6-31G.....	70
TABLEAU III. 11. Charges atomiques de Mulliken pour l'inhibiteur PTT .....	74

## **CHAPITRE IV**

TABLEAU IV. 1. Composition des échantillons d'acier doux utilisé.....	78
TABLEAU IV. 2. Paramètres de corrosion obtenue à partir des mesures de perte de poids pour l'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contenant diverses concentrations de HOT en présence de 0,2% KI à 298 K .....	85
TABLEAU IV. 3. L'efficacité d'inhibition de 1 mM HOT pour la corrosion d'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> obtenues par des mesures de perte de poids en présence et en absence d'inhibiteur HOT et 0,2%	

KI à des températures différentes. ....	86
TABLEAU IV. 4. Paramètres d'activation thermodynamiques pour l'acier doux dans 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et en présence de HOT seul et (HOT + KI) obtenues à partir des mesures de perte de masse. ....	88
TABLEAU IV. 5. Paramètres électrochimiques d'acier doux en présence de HOT dans la solution 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> déduisent à partir des données EIS .....	92
TABLEAU IV. 6. Paramètres d'impédance en courant alternatif pour l'acier doux pour des concentrations choisies de l'inhibiteur HOT dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	94
TABLEAU IV. 7. Paramètres de polarisation potentiodynamiques pour la corrosion d'acier doux dans 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec diverses concentrations de HOT en absence et en présence de 0,2% KI à 298 K. ...	95
TABLEAU IV. 8. Valeurs des paramètres de synergie (S) pour différentes concentrations de HOT .	103
TABLEAU IV. 9. Valeurs d'énergies calculées, dureté chimique, électronégativité, le potentiel chimique, l'indice de électrophile pour HOT en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie. ....	107
TABLEAU IV. 10. Charges atomiques de Mulliken de la molécule HOT en phase gazeuse en utilisant la DFT au B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie. ....	108

# ***LISTE DES FIGURES***

## **CHAPITRE I**

FIGURE I. 1. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. ....	14
FIGURE I. 2. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux. ....	18

## **CHAPITRE II**

FIGURE II. 1. Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique réversible. ....	24
FIGURE II. 2. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. ....	27
FIGURE II. 3. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte. ....	29
FIGURE II. 4. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. ....	30
FIGURE II. 5. Schéma d'une fonction de transfert. ....	31
FIGURE II. 6. Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution. ....	34
FIGURE II. 7. Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution. ....	34
FIGURE II. 8. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion). ....	35
FIGURE II. 9. Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). ....	36
FIGURE II. 10. Déphasage $n$ observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques. ....	37
FIGURE II. 11. Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte. ....	38
FIGURE II. 12. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge). ....	38

## **CHAPITRE III**

FIGURE III. 1. Schéma de synthèse de 5-phényl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (PTT) ....	47
FIGURE III. 2. Courbe de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contenant différentes concentrations de PTT. ....	51
FIGURE III. 3. Circuit équivalent d'impédance obtenu pour PTT dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	51
FIGURE III. 4. Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contenant différentes concentrations de PTT en présence de 0,2% KI. ....	53

FIGURE III. 5. Courbes de polarisation potentiodynamique d'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour différentes concentrations de PTT à 303 K.....	55
FIGURE III. 6. Valeurs de R <sub>ct</sub> en absence et en présence de 0,2% KI pour différentes concentrations du PTT .....	59
FIGURE III. 7. L'efficacité d'inhibition vs concentrations d'inhibiteur calculées par les méthodes différentes: (A) en l'absence de 0,2% KI, (B) en présence de 0,2% KI .....	61
FIGURE III. 8. Courbes d'Arrhenius: (A) log CR vs. 1 / T; (B) log (CR / T) vs. 1 / T pour l'acier doux dans 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en l'absence et en présence de 0,5 mM PTT et 0,5 mM PTT + 0,2% KI .....	63
FIGURE III. 9. Isotherme d'adsorption de Langmuir sur la surface en acier doux pour PTT et (PTT + KI) dans 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à partir des mesures de polarisation .....	66
FIGURE III. 10. Image SEM de la surface d'acier doux après immersion pendant 2 h dans une solution 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 303K: (a) Avant immersion (b) Après immersion sans inhibiteur (c) avec l'inhibiteur (PTT) (d) avec l'inhibiteur et en présence de KI .....	68
FIGURE III. 11. Structure optimisée, charge de Mulliken et distributions de Frontier de la densité des orbitaux : HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) pour les molécules PTT donnée par B3LYP / 31.6 (d, p).....	73

#### CHAPITRE IV

FIGURE IV. 1. Structure de 5- (2-hydroxyphényl) -1,3,4-oxadiazole-2-thiol (5-HOT).....	78
FIGURE IV. 2. Courbes d'Arrhenius : (a) log CR vs. 1 / T ; (B) log (CR / T) par rapport à 1 / T pour l'acier doux dans 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en absence et en présence de 1 mM HOT seul et 1 mM HOT + 0,2% de KI .....	88
FIGURE IV. 3. Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contenant différentes concentrations de HOT.....	90
FIGURE IV. 4. Circuit équivalent d'impédance obtenu pour HOT dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	91
FIGURE IV. 5. Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contenant différentes concentrations de HOT en présence de 0,2% KI .....	94
FIGURE IV. 6. Courbes de polarisation potentiodynamiques d'acier doux dans 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour différentes concentrations de HOT à 298 K. ....	95
FIGURE IV. 7. Isothermes de (A) Langmuir, (B) Frumkin et (C) Temkin pour l'adsorption de HOT sur la surface d'acier doux dans 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	100
FIGURE IV. 8. Modèle cinétique-thermodynamique pour l'adsorption de HOT sur la surface d'acier doux dans 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	101
FIGURE IV. 9. Isotherme d'adsorption de Langmuir pour HOT et (HOT + KI) sur la surface d'acier doux dans 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à partir des mesures relatives à l'EIS.....	101
FIGURE IV. 10. Image de SEM de la surface d'acier doux après l'immersion pendant 2 h dans une	

solution de 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Blanc) à 298K: (a) Avant immersion (b) Après immersion et sans inhibiteur (c) avec l'inhibiteur (HOT) (d) avec l'inhibiteur et en présence de 0.2% .....	104
FIGURE IV. 11. Structure optimisée d'une molécule de HOT en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie. ....	106
FIGURE IV. 12. HOMO et LUMO orbitales pour HOT calculés en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie. ....	107
FIGURE IV. 13. Charges de Mulliken pour HOT en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie .....	108

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	II
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS .....	III
LISTE DES TABLEAUX .....	VI
LISTE DES FIGURES.....	VIII
INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I .....	3
CORROSION ET PROTECTION .....	3
I. RAPPELS THEORIQUES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	4
I.1. INTRODUCTION : CORROSION ET PROTECTION .....	4
I.2. DEFINITION DE LA CORROSION .....	5
I.3. LES MODES DE CORROSION .....	6
I.3.1. Corrosion chimique .....	6
I.3.2. Corrosion électrochimique .....	6
I.3.3. Corrosion biologique.....	6
I.3.4. Corrosion liée à des facteurs mécaniques .....	6
I.4. LES FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION .....	6
I.4.1. Effet de la température .....	7
I.4.2. Effet de l'acidité .....	7
I.4.3. Régime hydrodynamique .....	7
I.4.4. La salinité .....	8
I.5. LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	8
I.5.1. Définition.....	8
I.5.2. Conditions d'utilisation .....	8
I.5.2.1. Fonctions essentielles.....	9
I.5.2.2. Utilisations industrielles courantes .....	9
I.5.3. Les classes d'inhibiteurs.....	9
I.5.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur .....	10
I.5.3.1.1. Les inhibiteurs organiques .....	10
I.5.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux .....	11
I. 5. 3. 2. Classement selon le mécanisme d'action.....	11
I.5.3.2.1. Mécanisme d'action électrochimique.....	11
I.5.3.2.2 Mécanismes d'action interracial .....	13
I.5.3.3. Domaine d'application.....	15
I.5.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur .....	16
I.5.4.1 Isotherme de Langmuir .....	16
I.5.4.2 Isotherme de Temkin .....	17
I.5.4.3. Isotherme de Frumkin .....	17
I.4.3. I.5.5. Inhibition de la corrosion en milieu acide.....	17
I.5.5.1. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide .....	18

I.5.5.2. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	19
<b>CHAPITRE II.....</b>	<b>21</b>
<b>TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.....</b>	<b>21</b>
<b>II.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>22</b>
<b>II.2. METHODES D’EVALUATION DE LA CORROSION.....</b>	<b>22</b>
II.2.1. LA GRAVIMETRIE .....	22
II.2.2. METHODES ELECTROCHIMIQUES .....	23
II.2.2.1. <i>Suivi du potentiel en circuit ouvert</i> .....	23
II.2.2.2. <i>La voltammétrie cyclique</i> .....	24
II.2.2.2.1. Principe.....	24
II.2.2.2.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic .....	25
II.2.2.3. <i>Courbes de polarisation</i> .....	26
II.2.2.4. <i>Méthode transitoire : la spectroscopie d’impédance électrochimique (SIE)</i> .....	28
II.2.2.4.1. Principe .....	29
II.2.2.4.2. Représentations traditionnelle des données.....	32
II.2.2.4.3. Utilisation de schémas électriques équivalents.....	35
II.2.2.4.4. Application aux études sur l’inhibition de la corrosion.....	37
<b>II.3. ANALYSE DE LA SURFACE.....</b>	<b>38</b>
II.3.1. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	38
I.3.2. SPECTROMETRIE A DISPERSION D’ENERGIE (EDS).....	39
II.3.3. LA MICROSCOPIE OPTIQUE .....	40
II.3.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR).....	40
<b>II.3. CONDITIONS OPERATOIRES .....</b>	<b>40</b>
II.3.1. TESTS GRAVIMETRIQUES .....	40
II.3.2. TESTS ELECTROCHIMIQUES .....	40
II.3.3. MESURE DU POTENTIEL LIBRE .....	41
II.3.4. LES COURBES DE POLARISATION (COURBE DE TAFEL) .....	41
II.3.5. LA SPECTROSCOPIE D’IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE) .....	41
II.3.6. ANALYSE DE LA SURFACE PAR MEB .....	41
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>43</b>
<b>ETUDE DE L’INHIBITION DE LA CORROSION DE L’ACIER EN</b>	
<b>MILIEU ACIDE PAR LES COMPOSES TRIAZOLES .....</b>	<b>43</b>
<b>III.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>44</b>
<b>III.2. EXPERIENCES .....</b>	<b>46</b>
III.2.1. MATERIAUX ET PREPARATION DES SPECIMENS .....	46
III.2.2. METHODES D’ETUDE .....	47
III.2.2.1. <i>Gravimétrie</i> .....	47
III.2.2.2. <i>Mesures électrochimiques</i> .....	47

III.2.2.3. <i>La microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	48
III.2.2.4. <i>Calcul théorique par DFT</i> .....	48
<b>III.3. RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	<b>50</b>
III.3.1. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	50
III.3.2. LES MESURES DE POLARISATION.....	54
III.3.3. GRAVIMETRIE .....	56
III.3.4. EFFET DE LA DUREE D'IMMERSION SUR LA CORROSION DE L'ACIER DOUX .....	58
III.3.5. PARAMETRES DE SYNERGISME .....	58
III.3.6. EFFET DE LA TEMPERATURE.....	61
III.3.7. ISOTHERME D' ADSORPTION.....	65
III.3.8. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) .....	67
III.3.9. CALCULS PAR DFT .....	69
III.4. CONCLUSIONS.....	74
<b>CHAPITRE IV</b> .....	<b>76</b>
<b>ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR DES COMPOSES OXADIAZOLES</b> .....	<b>76</b>
<b>IV.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>77</b>
<b>IV.2. PROCEDURES ET MATERIEL EXPERIMENTALE</b> .....	<b>78</b>
IV.2.1. MATERIAUX.....	78
IV.2.2. PROCEDURES .....	79
IV.2.2.1. <i>Gravimétrie</i> .....	79
IV.2.2.2. <i>Mesures électrochimiques</i> .....	80
IV.2.2.3. <i>Numérisation au microscope électronique Analyse (MEB)</i> .....	81
IV.2.2.4. <i>Calcul théorique par DFT</i> .....	81
<b>IV.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS</b> .....	<b>85</b>
IV.3.1. GRAVIMETRIE .....	85
IV.3.2. EFFET DE LA TEMPERATURE.....	86
IV.3.2.1. <i>Thermodynamique et paramètres d'activation</i> .....	87
IV.3.3. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	90
IV.3.4. MESURES DE POLARISATION.....	95
IV.3.4.1. <i>Courbes de polarisation pour l'inhibition synergique de HOT et KI</i> .....	97
IV.3.5. ISOTHERME ADSORPTION ET PARAMETRES THERMODYNAMIQUES.....	97
IV.3.6. EFFET SYNERGIQUE .....	102
IV.3.7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) .....	103
IV.3.8. CALCULS PAR DFT .....	105
IV.4. CONCLUSIONS.....	108
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>111</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>112</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>144</b>

---

## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

---

## ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

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, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, 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, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ce dépôt indésirable (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques. Dans l'étude qui va suivre nous envisagerons uniquement l'action de l'acide sulfurique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, l'attaque acide en présence de sel métallique, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations, être thermiquement et chimiquement stables et être le moins toxique possible.

Un des inhibiteurs les plus utilisés jusqu'à présent est le tétraoxychromate de Zinc ( $ZnCrO_4$ ), il est en particulier employé comme pigment anticorrosion dans un grand nombre de peintures. Cependant son caractère cancérigène limite son utilisation qui sera proscrite dans un proche avenir. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures (200-300 °C) et résistantes à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [1].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques composés de type triazole et oxadiazole substitués et leurs tests en tant qu'inhibiteur de corrosion d'un acier doux dans le 0,5 M  $H_2SO_4$ . L'action inhibitrice a été évaluée à l'aide des techniques électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) et par la méthode de perte de masse.

Cette thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et les différents types d'inhibiteurs utilisés pour la protection contre la corrosion dans le milieu corrosif.

Le deuxième chapitre a pour but de présenter les différentes techniques et conditions expérimentales utilisées dans cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs.

L'effet de l'inhibition du 5- (Phényle)- 4 H -1,2, 4-triazole-3-thiol (PTT), vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu acide 0,5 m  $H_2SO_4$  a fait l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion du même acier par le dérivé 5- (2-hydroxyphényl) -1, 3,4-oxadiazole-2-thiol (HOT) en milieu 0,5 m  $H_2SO_4$ .

---

[1] Ouici Houari Boumediene, thèse de doctorat, université Abou Baker blkaid Tlemcen (2013).

---

***CHAPITRE I***

***CORROSION ET PROTECTION***

---

## **I. Rappels théoriques et étude bibliographique**

Ce chapitre est consacré à la présentation de généralités sur l'inhibition de la corrosion et à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu acide :

### **I.1. Introduction : Corrosion et protection**

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions, en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects plus variés.

Les progrès de la technique, qui ont amené à l'utilisation croissante des matériaux métalliques, ont entraîné aussi une augmentation grandissante des pertes par corrosion et ont conduit à en chercher les causes et à en trouver les solutions [1].

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [2].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

## I.2. Définition de la corrosion

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [1].

La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides. Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe.

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface *métal / environnement*. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif.

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [3]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [4]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun

un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

### **I.3. Les modes de corrosion**

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

#### **I.3.1. Corrosion chimique**

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, etc. [5].

#### **I.3.2. Corrosion électrochimique**

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [6]...

#### **I.3.3. Corrosion biologique**

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$ , sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [5].

#### **I.3.4. Corrosion liée à des facteurs mécaniques**

Des phénomènes de corrosion ont parfois lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique externe ou interne [7], telle que : les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations, etc.

### **I.4. Les facteurs influençant la corrosion**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux :

TABLEAU I. 1. Les principaux facteurs de corrosion

<i>Facteurs du milieu corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration du réactif</li> <li>• Teneur en oxygène</li> <li>• pH du milieu</li> <li>• Température</li> <li>• Pression</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composition de l'alliage</li> <li>• Procédés d'élaboration</li> <li>• Impuretés</li> <li>• Traitement thermique</li> <li>• Traitement mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• État de surface</li> <li>• Forme des pièces</li> <li>• Emploi d'inhibiteur</li> <li>• Procédés d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vieillessement</li> <li>• Tensions mécaniques</li> <li>• Modification des revêtements protecteurs.</li> </ul>

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO<sub>2</sub> [8,9].

#### **I.4.1. Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [10].

#### **I.4.2. Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [11].

#### **I.4.3. Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration

des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée *couche de Nernst*, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [12].

#### **I.4.4. La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [10].

### **I.5. les inhibiteurs de corrosion**

#### **I.5.1. Définition**

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

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [13].

L'association nationale des ingénieurs de corrosion aux États-Unis (NACE) définit l'inhibiteur de corrosion comme étant un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [14].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et elle est en fonction de la température et des concentrations utilisées.

#### **I.5.2. Conditions d'utilisation**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente [15]
- Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage). Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection : protection

supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

### **I.5.2.1. Fonctions essentielles**

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- ✓ réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal, en particulier la résistance mécanique.
- ✓ Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- ✓ Être soluble et dispersible dans le milieu,
- ✓ Être efficace à faible concentration,
- ✓ Respecter les normes de non-toxicité,
- ✓ Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

### **I.5.2.2. Utilisations industrielles courantes**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### **I.5.3. Les classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion [16] :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur, passivation, précipitation et élimination de l'agent corrosif).
- Soit à partir du domaine d'application.

### I.5.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

#### I.5.3.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : *amine* (-NH<sub>2</sub>), *hydroxyle* (-OH), *mercapto* (-SH), *phosphonate* (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), *sulfonate* (-SO<sub>3</sub>H), *carboxyle* (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thio-urée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphorâtes). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure. I.1). Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [17] ;

-L'influence exercée par le poids moléculaire [18].

-L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire  $\mu\dots$ ) [19].

-L'influence de la nature de substituant [20].

### I.5.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxoanions de type XO tels que les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... [21-23] et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ .

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [24, 25].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , .... $Sr^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [26].

### I. 5. 3. 2. Classement selon le mécanisme d'action

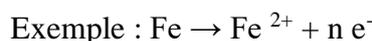
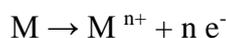
D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par : Adsorption, Passivation, Précipitation ou Elimination de l'agent corrosif.

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs.

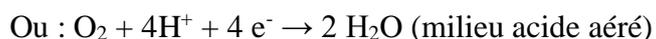
#### I.5.3.2.1. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :

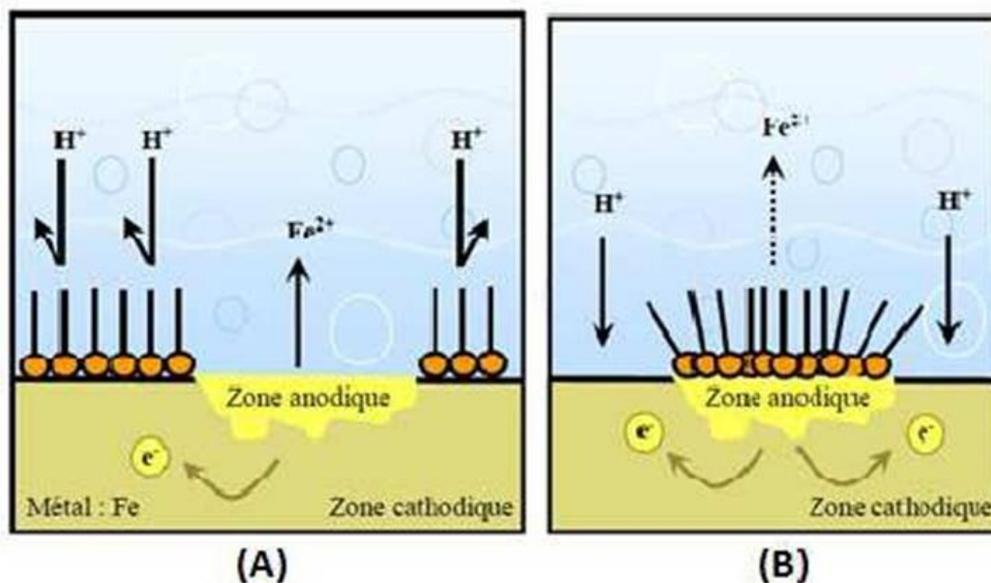


Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton  $\text{H}^+$  en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure. I.1) [27].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

-L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial, le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques).

-La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.



**FIGURE I.1.** Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interrassiale).

### I.5.3.2.2 Mécanismes d'action interrassiale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

#### I.5.3.2.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur, cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

Les forces de *dispersion* (Van der Waal, London) toujours présentes,

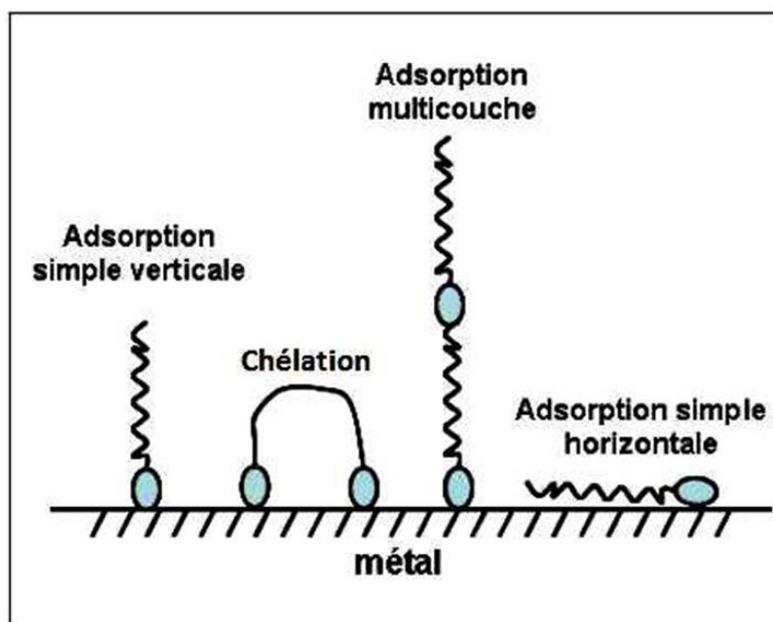
Les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électrique,

Les liaisons *hydrogène* dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, et présente souvent un mécanisme irréversible [28].

Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées. Un tel équilibre est exprimé par une des isothermes d'adsorption.

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant [29, 30] :



**FIGURE I. 1.** Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

#### **I.5.3.2.2.2. Inhibition par passivation**

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas.

#### **I.5.3.2.2.3. La formation de films superficiels par précipitation**

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [13, 24, 31].

#### **I.5.3.2.2.4. Elimination de l'agent corrosif**

L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ajoutée à l'eau préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [24].

#### **I.5.3.3. Domaine d'application**

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu. Les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique des métaux lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

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

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection

temporaire de différents objets métalliques pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [7].

#### I.5.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes : Langmuir, Frumkin et Temkin.

##### I.5.4.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [16]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ).

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

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées :

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

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

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

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (I.5)$$

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

### I.5.4.2 Isotherme de Temkin

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

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (I.6)$$

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

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

### I.5.4.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln [\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2\alpha\theta \quad (I.7)$$

Le paramètre «  $a$  » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si «  $a$  » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si  $a$  est négatif, les interactions sont répulsives, si  $\alpha \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

### I.4.3. I.5.5. Inhibition de la corrosion en milieu acide

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes

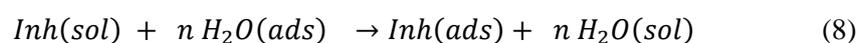
fonctionnels, tels  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-COOH$  (carboxyle),  $-PO_3$  (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, il s'applique à tous les inhibiteurs organiques [24].

### I.5.5.1. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

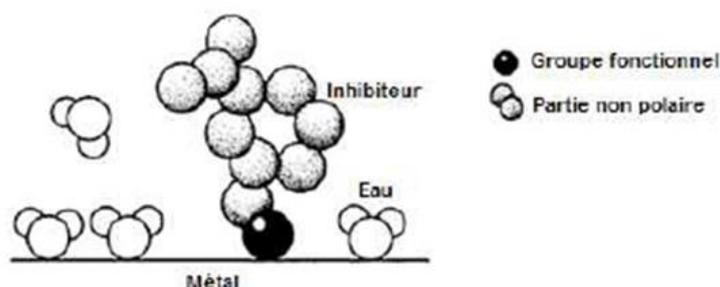
Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.3). D'après Bockris [32] l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre «  $n$  » est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.



**FIGURE I. 2.** Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

**I.5.5.2. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux**

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [33]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs.

Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique et sulfurique, une revue de la littérature nous a permis de résumer dans le tableau I.2 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

**TABLEAU I. 2.** Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[34]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[35]
	Dérivés du bipyrazole	[36,37]
	Oxadiazoles	[38,49]
	Dérivés de la quinoléine	[40,41]
	Dérivés de la quinone tels que la quinoxalin-2- 2,3-dione	[42,43] [44]
	Dérivés de la pyridine	[54]
Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[46,47]	
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[48,49]
	Thiadiazole et ses dérivés	[50,51]
Oxygénés	Lactones	[57]
	Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,)	[52-57]

---

***CHAPITRE II***

***TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES***

---

## II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse utilisées dans le cadre de cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Une description du matériau, de l'électrolyte et des montages effectués, permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel.

## II.2. Méthodes d'évaluation de la corrosion

### II.2.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  (mg) subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température égale à 25°C. Elle est calculée par la formule suivante :

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

$$\Delta M = m_1 - m_2 \quad (\text{II.2})$$

$\Delta M$  : représente la différence entre la masse initiale  $m_1$  et la masse finale  $m_2$  après un temps  $t$  égal à 1h.  $S$  : est la surface du métal exposée à la solution d'étude [1]. Cette valeur de la vitesse

de corrosion est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$IE (\%) = \frac{CR_0 - CR_{inh}}{CR_0} \times 100 \quad (II.3)$$

Où  $CR_0$  et  $CR_{inh}$  sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif sans et avec addition de l'inhibiteur.

## II.2.2. Méthodes électrochimiques

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de la corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal. Parmi ces méthodes nous avons utilisé :

### II.2.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, cette technique apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface électrode de travail /électrolyte (corrosion, passivation), et indique le type de l'inhibiteur suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur [2]. Elle permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Toutes les valeurs d' $E_{corr}$  sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

$E_{corr}$  est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.

## II.2.2.2. La voltammétrie cyclique

### II.2.2.2.1. Principe

La voltammétrie est une méthode électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (\text{II.4})$$

$E$  : Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

$E_i$  : Potentiel initial (volt)

$v$  : Vitesse de balayage,  $v = dE / dt$  (V/s)

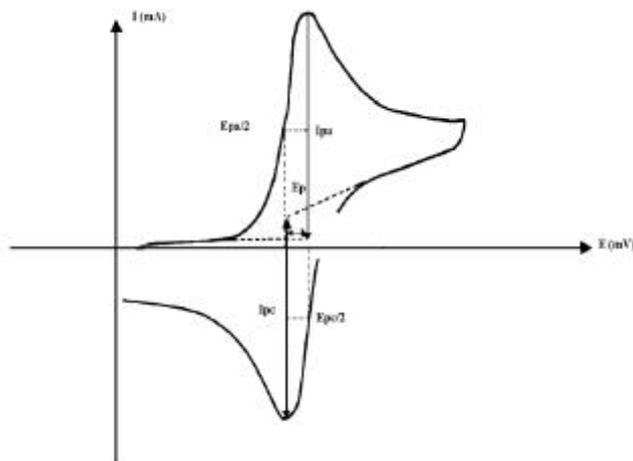
$t$  : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse électrochimique (courbe intensité-potentiel) d'une réaction électrochimique lors du balayage de potentiel. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile sans agitation. L'allure générale de la courbe voltampérométrique est représentée sur la figure II.1.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique.



**FIGURE II. 1.** Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique réversible.

### II.2.2.2.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [3, 4] pour des systèmes rapides et par Delahay [5] pour des systèmes lents. Cette théorie a été étendue par Matsuda et Ayabe [6] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [7] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide :



Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot CV^{1/2} \quad (\text{A}) \quad (\text{II.6})$$

$$E_p = E_p^2 + 0,029 / n \quad (\text{V}) \quad (\text{II.7})$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,059 / n \quad (\text{V}) \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.8})$$

Et le rapport des courants de pics :

$$I_{p\text{retour}} / I_{p\text{aller}} = 1 \quad (\text{II.9})$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par :

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot v^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n (\alpha n)^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (\text{II.11})$$

$K_S$  : Constante de vitesse.

$\alpha$  : Coefficient de transfert.

$D$  : Coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$C$  : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en  $\text{mole}/\text{cm}^3$

$v$  : Vitesse de balayage  $\text{V}/\text{s}$ .

$A$  : Surface d'électrode en  $\text{cm}^2$ .

$n$  : Nombre total d'électrons transférés.

### **II.2.2.3. Courbes de polarisation**

La détermination de la courbe intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier repéré par rapport à une électrode de référence. L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [2]. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [8].

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

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

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [9], on distingue trois principaux types de cinétique :

Cinétique de transfert de charge (activation),

Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,

Cinétique de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II. 2).

Les pentes de Tafel cathodiques ( $b_c$ ) et anodiques ( $b_a$ ) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

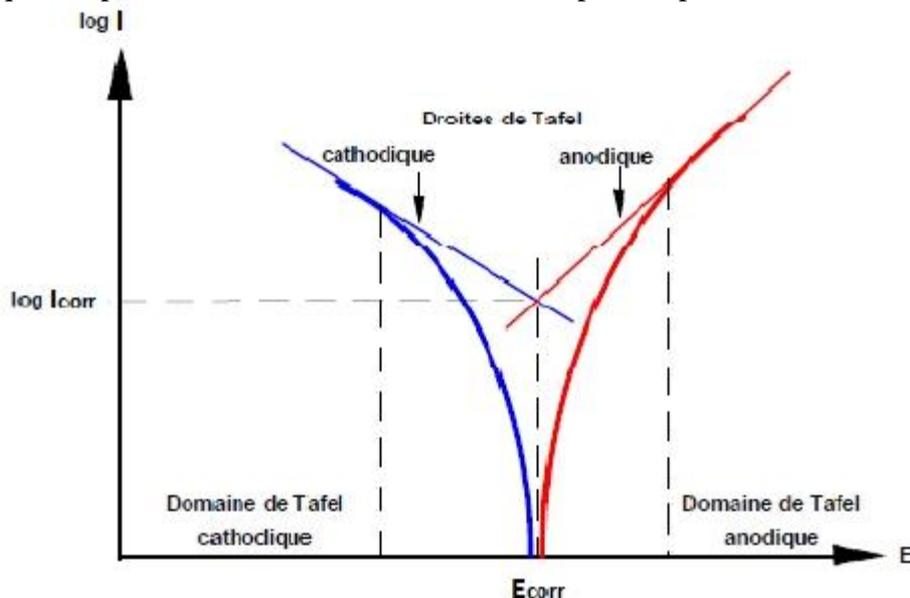


FIGURE II. 2. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

Ces méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes 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). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

L'efficacité inhibitrice  $E$ , est calculée en appliquant la relation :

$$IE (\%) = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{II.12})$$

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

#### II.2.2.4. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

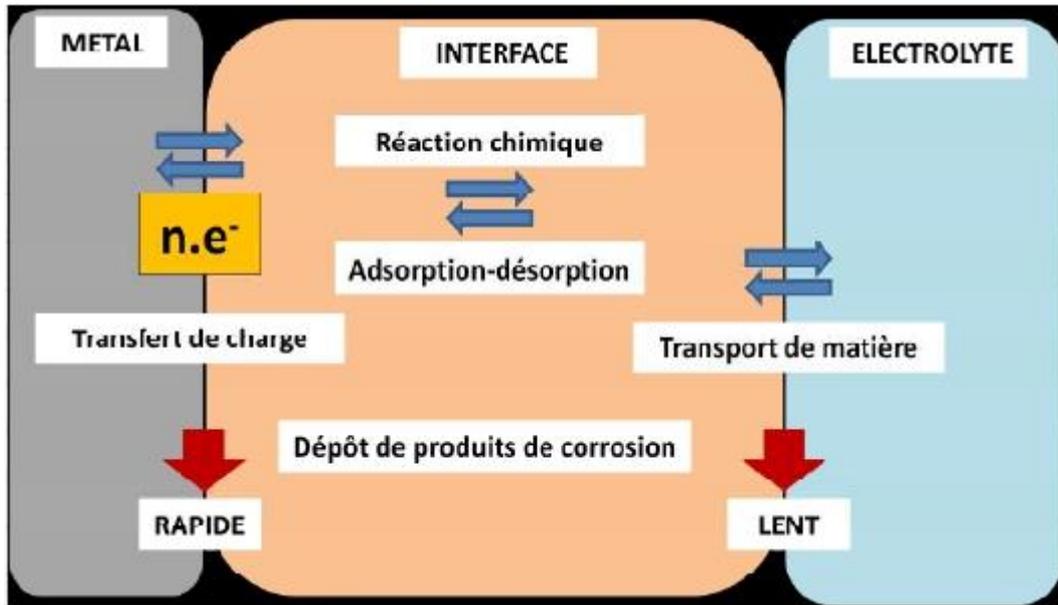
Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnel mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales [10, 11].

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique (figure .II.3) en fonction de la fréquence .Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [12].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions

chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure. II.3).



**FIGURE II. 3.** Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

#### II.2.2.4.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

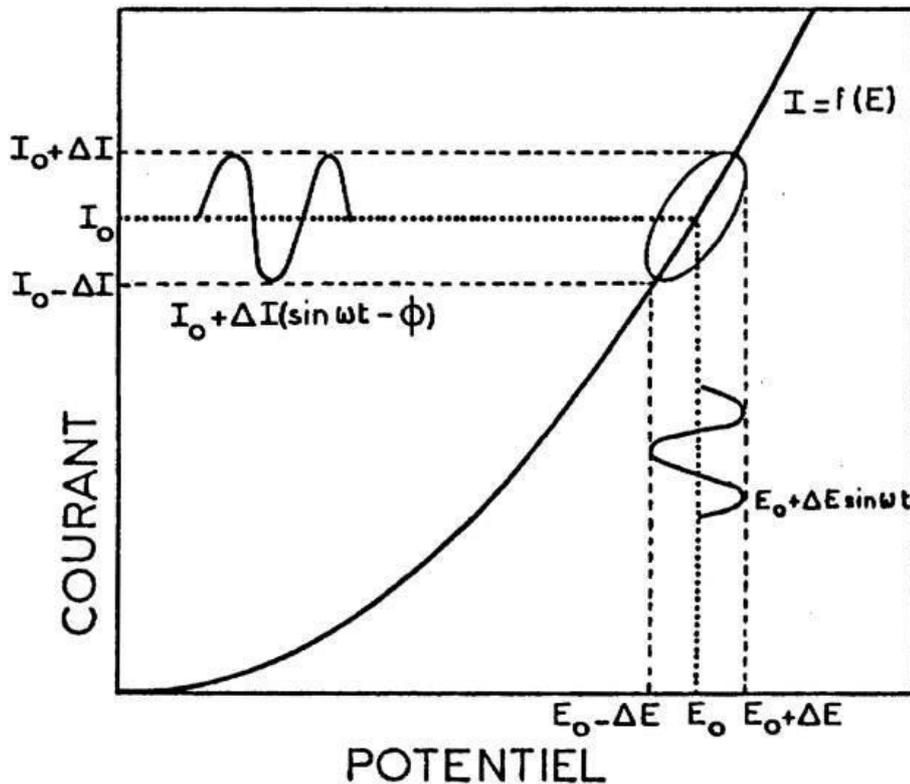
La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II.4).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure II.5).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que :

$$y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (\text{II.13})$$

$X(\omega)$  et  $y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .



**FIGURE II. 4.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail.

En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal  $\Delta E$  (II.14) donnera une réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel (II.15) [13] :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin (\omega t) \quad (\text{II.14})$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin (\omega t - \varphi) \quad (\text{II.15})$$

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation II.16 :

$$E_t = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t \quad (\text{II.16})$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  (pulsation),  $f$  correspond à la fréquence de perturbation en Hz.



**FIGURE II. 5.** Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\varphi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ . Son expression est de l'équation II.17 suivante :

$$I(t) = I_0 |\Delta I| \sin (\omega t + \varphi) \quad (\text{II.17})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  :

$$Z(\omega) = Z_{Re(\omega)} + j Z_{Im(\omega)} \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad (\text{II.18})$$

Le module vaut :

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (\text{II.19})$$

Et la phase :

$$\varphi = \tan^{-1} (Z_{im} / Z_{Re}) \quad (\text{II.20})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z$  ( $\omega$ ) autour du point de fonctionnement ( $I_0, E_0$ ) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [13] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| e^{j\varphi} \quad (\text{II.21})$$

Où  $j$  est l'unité imaginaire.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

#### II.2.2.4.2. Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_{Re}(\omega)$  en abscisse et  $-Z_{Im}(\omega)$  en ordonnée.

Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage fonction de la fréquence,

elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires;

Chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

La représentation de Nyquist (**figure II.6**) consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{Re}(\omega)$  pour les différentes fréquences. La représentation de Bode (**figure II.7**) comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. À l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

À partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , nous accéderons à  $R_{ct}$ , à  $C_{dl}$  et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [14].

La résistance de l'électrolyte  $R_e$  est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de la relation :

$$C_{dl} = (2\pi f_c R_{ct})^{-1} \quad (\text{II.22})$$

$f_c$  : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

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

$$IE (\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct(0)}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \quad (II.23)$$

$R_{ct(0)}$  et  $R_{ct(inh)}$  sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur.

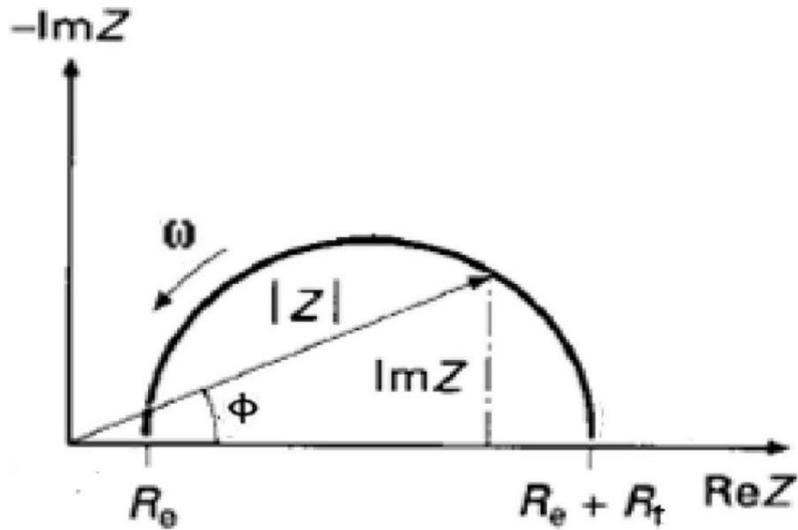


FIGURE II. 6. Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution.

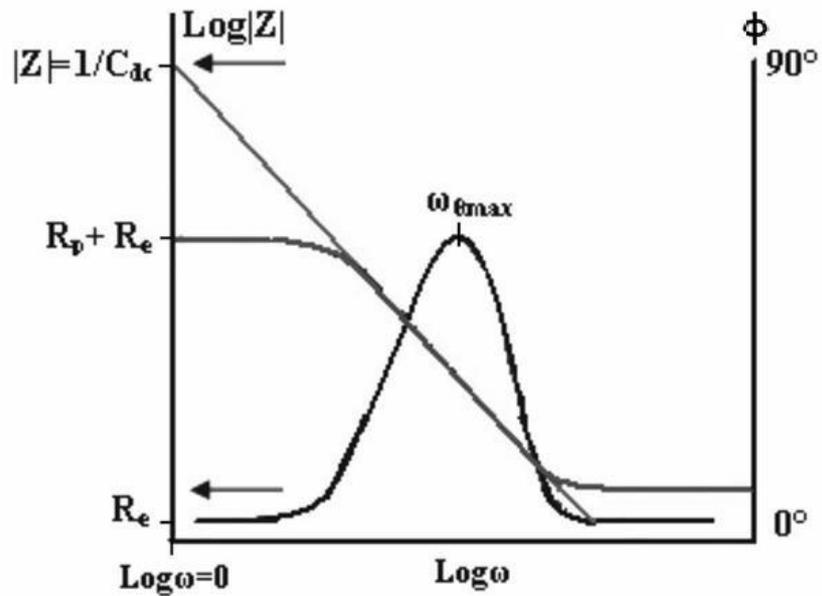


FIGURE II. 7. Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution

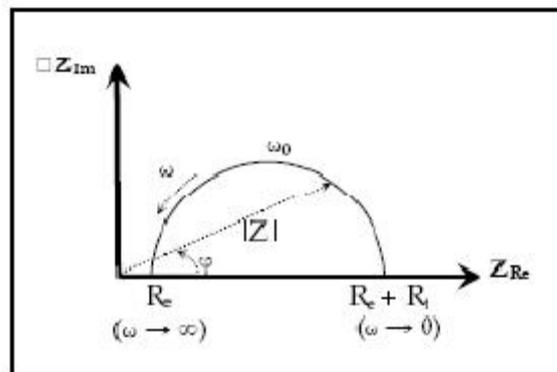
### II.2.2.4.3. Utilisation de schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent (CEE). Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance  $R$ , capacité  $C$ , inductance  $L$ ) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

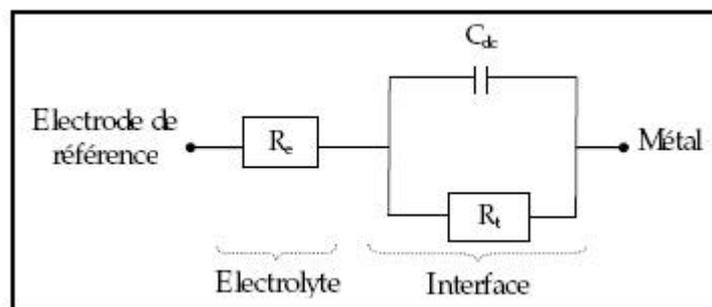
En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté  $C_{dl}$  ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [15,16].

Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure II.8, appelé circuit de Randles généralisé.



**FIGURE II. 8.** Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution ( $R_{ct}$ ), ainsi que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que  $C_{dl}$  et  $R_{ct}$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure .II.9.



**FIGURE II. 9.** Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion)

La flèche indique le sens des fréquences croissantes. Pour les valeurs  $\omega = 0$  et  $\omega = \infty$ , la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de  $R_{ct}$  et de  $R_e$ . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation :

$$C_{dl} = 1/\omega_0 R_{ct} \quad , \quad \text{avec} \quad \omega_0 = 2\pi f_0 \quad (\text{II.24})$$

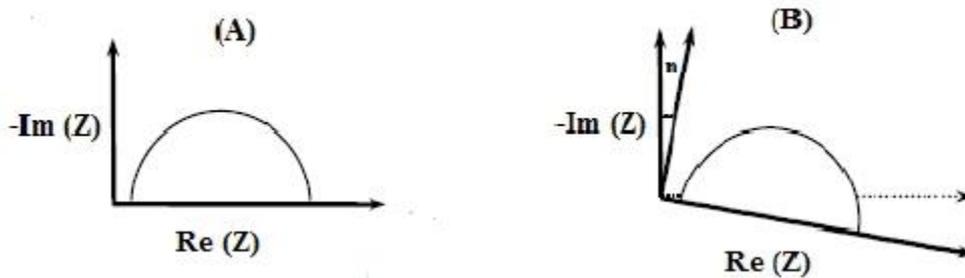
Étant la fréquence pour laquelle  $-Z_{im}$  atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes s'y produisant.

#### II.2.2.4.4. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé.

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage  $n$  par rapport à l'axe des réels (Figure. II.10).



**FIGURE II. 10.** Déphasage  $n$  observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

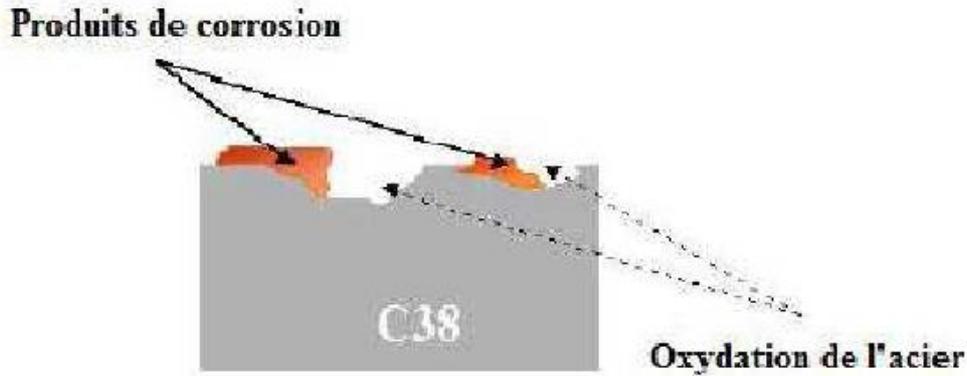
Le déphasage  $n$  est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion en fréquence. Cette dispersion serait due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [17,18] comme cela est décrit sur la figure .II.11.

C'est par un élément à phase constante CPE ( $A, n$ ) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $n$  (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément est donnée par :

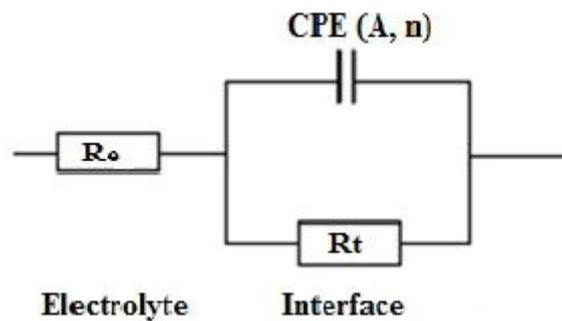
$$Z_{CPE} = 1/A (j\omega)^{-n} \quad (\text{II.25})$$

Où  $A$  est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal, le coefficient  $n$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.



**FIGURE II. 11.** Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure. II.12 suivante



**FIGURE II. 12.** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

## II.3. Analyse de la surface

### II.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des

microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

La MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, remet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Énergie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

### **I.3.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)**

Cette technique repose sur l'analyse de Castaing qui permet de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par l'échantillon bombardé par un faisceau d'électron focalisé à sa surface. L'émission de photons X résulte de la désexcitation de l'atome (passage d'un électron d'un niveau supérieur à un niveau inférieur) après bombardement par des électrons. Chaque photon émis a une énergie discrète caractéristique d'un atome donné ; c'est pourquoi l'exploitation du spectre de raies obtenu à partir d'une cible inconnue permet, après identification de chaque raie, de caractériser les atomes contenus dans la cible.

### II.3.3. La microscopie optique

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs.

### II.3.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio-ultracourtes.

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100  $\mu\text{m}$  sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'onde comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [19].

## II.3. Conditions opératoires

### II.3.1. Tests gravimétriques

Les mesures gravimétriques sont réalisées sur des échantillons d'acier doux, de surface égale à 1  $\text{cm}^2$ . Ces échantillons sont immergés dans 50 ml de l'électrolyte durant un temps  $t$ .

À la fin du test, les échantillons sont retirés de l'électrolyte, rincés avec de l'eau distillée et de l'acétone respectivement, et enfin séchés et pesés à l'aide d'une balance de précision (Sartorius BL 60S).

Les essais de perte de poids ont été effectués dans une cellule à doubles parois reliée à un bain thermostaté permettant le maintien de l'électrolyte à la température désirée.

### II.3.2. Tests électrochimiques

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule cylindrique, en verre contenant 200 ml de l'électrolyte. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

La cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier doux comme électrode de travail (*ET*), le platine comme électrode auxiliaire (*CE*) et une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (*ECS*) comme électrode de référence.

L'électrode de travail est un disque d'acier doux placé dans une porte échantillon, et dont la surface apparente est de  $1 \text{ cm}^2$ . L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique 0.5M, désaérée par barbotage d'azote, et maintenue à  $25^\circ\text{C}$ .

Pour le suivi du potentiel libre et les courbes de polarisation, les tests ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Radiometer (PGZ301), piloté par un ordinateur permettant l'acquisition des données. Ces derniers sont traités grâce au logiciel VoltaMaster 4.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée en utilisant un potentiostat/galvanostat/ZRA Gamry (Reference 3000), manipulé par un ordinateur. Le traitement des résultats est réalisé en utilisant le logiciel Gamry Echem Analyst.

### II.3.3. Mesure du potentiel libre

Le suivi de la variation du potentiel libre en fonction du temps a été réalisé pour une durée d'une demi-heure à partir du temps d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte.

### II.3.4. Les courbes de polarisation (Courbe de Tafel)

Les courbes de polarisation, sont enregistrées à une vitesse de balayage de  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , après 30 min d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

### II.3.5. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures de l'impédance électrochimique sont effectuées sur l'électrode de travail au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , après 30 min d'immersion dans la solution. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

### II.3.6. Analyse de la surface par MEB

L'examen des échantillons a été effectué en utilisant un microscope électronique à balayage de marque ZEISS, destiné à l'observation des échantillons secs et conducteurs, équipé

d'un système d'analyse par un spectromètre de dispersion d'énergie permettant d'effectuer des microanalyses.

---

***CHAPITRE III***

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

---

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

L'acier doux est l'un des matériaux importants utilisés dans diverses industries en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et de son faible coût. L'étude des phénomènes de corrosion de l'acier au carbone est devenue importante, en particulier dans les milieux acides en raison de l'augmentation des applications industrielles de solutions acides. L'une des méthodes les plus courantes, efficace et économique pour protéger les métaux contre la corrosion est l'utilisation de composés organiques (contenant des hétéroatomes ayant une plus haute densité d'électrons et de basicité élevée comme l'azote, l'oxygène et le soufre) comme inhibiteurs de corrosion[1-10].

Les composés contenant des hétéroatomes dans leur chaîne carbonée aromatique ou longue sont susceptibles d'être adsorbés sur la surface du métal et permettent de protéger le métal contre la corrosion. Pour cette classe de composés, la présence d'hétéroatomes (azote, de soufre, d'oxygène et même de sélénium et de phosphore) et d'électrons n dans leurs doubles ou triples liaisons ont été trouvés pour aider l'adsorption du métal. Les données sortantes révèlent que la plupart des inhibiteurs organiques agissent par adsorption sur la surface du métal [11-13]. Ces inhibiteurs sont généralement adsorbés sur la surface du métal par la formation d'une liaison covalente de coordination (adsorption chimique) ou l'interaction électrostatique entre le métal et l'inhibiteur (adsorption physique). Cette adsorption produit un film uniforme sur la surface métallique, ce qui réduit ou empêche le contact avec le milieu corrosif. Étant donné que les inhibiteurs organiques agissent par adsorption sur la surface du métal, l'efficacité de ces composés dépend fortement de leur capacité à former des complexes avec le métal. Les deux électrons n et des groupes polaires contenant du soufre, de l'oxygène et / ou de l'azote sont des caractéristiques fondamentales de ce type d'inhibiteur. Les groupes fonctionnels polaires sont généralement considérés comme le centre de chélation pour l'adsorption chimique. Cette adsorption est influencée par la charge de la nature et la surface du métal [4,14-27].

Les hétérocycles sont généralement d'excellents inhibiteurs organiques de la corrosion d'acier en milieu acide. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'étude des dérivés hétérocycliques tels que les triazoles, les pyridazines, la dihydrotétrazine, les oxadiazoles ainsi que les thiadiazoles et mercaptothiazoles. Les dérivés triazoles substitués particulièrement, sont largement utilisés dans des solutions acides pour éviter la corrosion de métaux. En plus, Ces composés riches en hétéroatomes constituent un intérêt particulier, d'une part de leurs divers modes de synthèse et d'autre part de leurs propriétés biologiques remarquables. Le Triazole et ses dérivés ont été largement étudiés [28-32] dans les recherches

expérimentales et théoriques. Le Triazole et des composés de type triazole contenant de l'azote, le soufre, et hétérocycle utilisés pour l'inhibition de la corrosion d'un métal dans des milieux acides ont attiré plus d'attention en raison de leur excellente performance d'inhibition de la corrosion [33-39]. Ils sont non seulement utilisés contre la corrosion mais aussi préférés pour les activités biologiques telles qu'antivirale, antibactérienne, antifongique et antituberculeuse. On sait que la plupart d'entre eux ont été signalés comme inhibiteur vert en raison des effets respectueux de l'environnement[28]. En effet, de nombreux triazoles tels les 5-mercapto-1.2.4-triazoles sont connus pour leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion en milieu acide lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire la corrosion du métal exposé au milieu corrosif.

La synergie est une méthode efficace pour améliorer l'action inhibitrice d'un inhibiteur en présence d'une autre substance dans un milieu corrosif et de diminuer la quantité d'utilisation. L'addition de sels d'halogénure à une solution d'inhibiteur résulte en effet de synergie. Récemment, plusieurs études ont été rapportées pour expliquer le rôle de mécanisme de synergie sur l'inhibition de la corrosion d'acier dans l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) [40-45]. Cette synergie est due à l'augmentation de la couverture de surface par suite d'interactions à paire d'ions entre les cations organiques et l'anion halogénure. L'halogénure présent dans une solution inhibant est adsorbé sur la surface d'électrode corrodante en créant des dipôles orientés et facilite l'adsorption des cations inhibiteurs sur les dipôles[41]. La synergie entre un inhibiteur et d'autres ions tels que l'iodure a été largement étudié par de nombreux auteurs [46-48].

Dans la présente étude, l'influence synergique des ions iodure sur les performances du PTT en tant qu'inhibiteur de corrosion d'acier doux dans 0,5 M de  $H_2SO_4$  a été systématiquement étudiée par des mesures de perte de poids, des études de polarisation potentiodynamiques et des mesures d'impédance. La morphologie de la surface de l'acier doux inhibé a été analysée par technologie du balayage de microscope électronique SEM. Les méthodes DFT ont été utilisées pour analyser les caractéristiques de l'inhibiteur / mécanisme de surface et de décrire la nature structurelle de l'inhibiteur dans le processus de corrosion[12]. À l'heure actuelle, les calculs chimiques quantiques et des études de simulation moléculaire ont été révélés être un outil très utile pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Les paramètres chimiques quantiques tels que l'énergie des orbitales moléculaires, la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire non occupée plus basse (LUMO), l'écart d'énergie ( $\Delta E$ ) entre HOMO et LUMO, le moment dipolaire, le potentiel chimique

électronique ( $\mu$ ) sont directement liés aux performances des inhibiteurs. Les résultats ont été présentés et discutés [49-53].

## **III.2. Partie Expérimentale**

### **III.2.1. Matériaux et préparation des Spécimens**

Le dérivé de triazole PTT a été synthétisé comme représenté sur la Figure III.1 par l'intermédiaire d'hydrazide d'acide carboxylique aromatique intermédiaire [54,55]. L'acide carboxylique aromatique est d'abord estérifié en présence de  $H_2SO_4$  concentré et d'éthanol absolu. L'ester d'acide correspondant est ensuite traité avec 80% d'hydrate d'hydrazine en présence d'éthanol absolu en tant que solvant qui a abouti à la formation de l'hydrazide correspondant de l'acide carboxylique dans des proportions équimolaires. L'hydrazide résultant est traité avec du thiocyanate de potassium en milieu acide qui conduit à la formation de thiosemicarbazide et les rendements sont quantitatifs. La Cyclisation du thiosemicarbazide en présence de NaOH conduit à la formation de l'acide carboxylique correspondant-1,2,4-triazole-3-thiol dérivé [56].

On a préparé les solutions agressives (0,5M  $H_2SO_4$ ) par une dilution de 98%  $H_2SO_4$  avec de l'eau distillée. L'intervalle de concentration de l'inhibiteur utilisé est de 0,1 à 0,5 mM, et la solution en l'absence d'inhibiteur a été prise comme un Blanc pour la comparaison.

Le mélange d'inhibiteurs, PTT + KI a été préparé en ajoutant une quantité spécifique d'iodure de potassium KI (%) à la solution PTT- $H_2SO_4$ . Toutes les expériences ont été réalisées dans des solutions aérées et sans agitation.

Des coupons en acier doux dont leur composition est comme suivante ;  $C \leq 0,214\%$ ,  $Si \leq 0,237\%$ ,  $Mn \leq 1,054\%$ ,  $S \leq 0,006\%$ ,  $P \leq 0,015\%$ ,  $Ni \leq 0,066\%$ ,  $Cu \leq 0,059\%$  et le reste étant du fer ont été utilisés comme une électrode de travail pour toutes les études. Avant toute mesure, les échantillons ont été mécaniquement abrasés avec 220, 400, 800, 1200 et 2400 du papier-émeri, dégraissés avec de l'éthanol, lavés avec de l'eau distillée, séchés à la température ambiante et stockés dans un dessiccateur à vide avant l'immersion dans la solution d'essai.

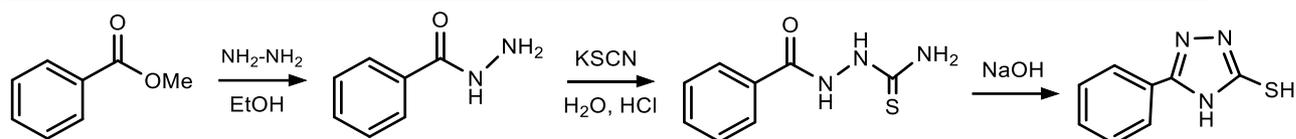


FIGURE III. 1. Schéma de synthèse de 5-phényl-4H-1, 2,4-triazole-3-thiol (PTT)

### III.2.2. Méthodes d'étude

#### III.2.2.1. Gravimétrie

Les expériences de perte de poids ont été effectuées en utilisant des échantillons d'acier doux cylindrique avec une surface totale exposée de 2,58 cm<sup>2</sup>. Les échantillons en acier doux ont été polis, lavés et séchés, puis pesés et mis en suspension dans une solution de 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M pendant 1 heure en absence et en présence de diverses quantités d'inhibiteurs (PTT) et de KI. Une fois le temps est écoulé, les échantillons ont été prélevés, lavés, séchés et pesés avec précision. Les études expérimentales ont été réalisées à un intervalle de température de 298 K à 323 K. Toutes les mesures de perte de poids ont été réalisées en triple exemplaire. L'efficacité d'inhibition a été évaluée à partir du taux de corrosion calculé (CR) en utilisant l'équation suivante [57, 58]:

$$IE (\%) = \frac{CR_0 - CR_{inh}}{CR_0} \times 100 \quad (III.1)$$

CR<sub>0</sub> et CR<sub>inh</sub> sont les taux de corrosion de l'acier (mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) en absence et en présence d'inhibiteurs, respectivement.

#### III.2.2.2. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre (CEC / TH-Radiometer) d'une capacité de 500 ml. Une électrode de platine et une électrode au calomel saturée (ECS) ont été utilisées en tant que contre-électrode et électrode de référence. L'électrode de travail (ET) est sous la forme d'un cylindre en acier doux et a été incorporée à la résine Epoxy pour offrir une zone de surface exposée de 1 cm<sup>2</sup>. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la polarisation potentiodynamique ont été réalisées dans un système de mesure électrochimique (VoltaLab40) qui comprend un potentiostat de PGZ301, un ordinateur personnel et le logiciel VoltaMaster 4. Les courbes potentiodynamiques (intensité-potentiel) ont été enregistrées en modifiant le potentiel d'électrode automatiquement à partir de - 800 à - 200 mV avec un taux de balayage de 0,5 mV.s<sup>-1</sup>. Toutes les expériences ont été effectuées dans une solution fraîchement préparée à 303K. Les mesures d'impédance à courant

alternatif ont été effectuées à des potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) sur une plage de fréquences de 100 kHz - 10 mHz, avec une perturbation d'amplitude de signal de 5 mV. Les courbes de Nyquist ont été obtenues. L'efficacité d'inhibition a été évaluée à partir des valeurs de  $I_{\text{corr}}$  mesurées à l'aide de l'équation suivante [58,59].

$$IE (\%) = 100 \times \frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}(inh)}}{I_{\text{corr}(0)}} \quad (\text{III.2})$$

$I_{\text{corr}}(0)$  et  $I_{\text{corr}}(inh)$  sont les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence des inhibiteurs, respectivement.

L'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur PPT a été découverte à partir des valeurs de résistance de transfert de charge à l'aide de l'équation suivante [58,59] :

$$IE (\%) = 100 \times \frac{R_{\text{ct}(inh)} - R_{\text{ct}(0)}}{R_{\text{ct}(inh)}} \quad (\text{III.3})$$

$R_{\text{ct}}(0)$  et  $R_{\text{ct}}(inh)$  sont les valeurs de résistance de transfert de charge avec et sans inhibiteurs, respectivement.

### **III.2.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les échantillons d'acier doux de dimensions 1,15 cm de diamètre et 0,3 cm d'hauteur ont été abrasés avec une série de papier-émeri (grades : 220, 400, 800, 1200 et 2400), puis lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Après l'immersion dans la solution de 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en absence et en présence d'une concentration optimale d'inhibiteur PTT ( $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) et de 0,2% de KI à 303K pendant 2 heures, les échantillons ont été nettoyés avec de l'eau distillée, séchés à l'air froid, puis les images MEB ont été enregistrées en utilisant un microscope électronique à balayage ZEISS.

### **III.2.2.4. Calcul théorique par DFT**

Les calculs théoriques du composé PTT ont été réalisés à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) comme indiqué dans le programme de chimie quantique gaussienne 09. L'optimisation de géométrie a été lancée à partir des coordonnées atomiques expérimentales de diffraction des rayons X (DRX). Les premiers calculs ont été effectués en utilisant l'échange de B3LYP limité et la corrélation fonctionnelle, la base B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) a été réalisée pour tous les atomes de carbone, SCF par défaut et les critères de convergence de géométrie ont été utilisés, aucune contrainte de symétrie n'a été imposée [60-65]. L'optimisation de la géométrie de la molécule a été effectuée à B3LYP / 6-311 ++ G (d,

p) de la théorie alors un point unique au même niveau théorique a été réalisé pour les calculs des énergies orbitales moléculaires et les moments dipolaires. Le but de ce travail était de déterminer s'il existe une relation claire entre l'efficacité d'inhibition déterminée expérimentalement et les données chimiques quantiques pour les inhibiteurs étudiés.

Les paramètres chimiques quantiques les plus pertinents pour leur action potentielle sur inhibiteurs de corrosion tels que :  $E_{HOMO}$  (l'énergie la plus haute d'orbitale moléculaire occupée),  $E_{LUMO}$  (l'énergie la plus basse d'orbitale moléculaire inoccupée), l'écart d'énergie ( $\Delta E$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité d'électrons (A), le potentiel chimique ( $\pi$ ), l'électronégativité absolue ( $\chi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la douceur ( $\sigma$ ), la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ), l'indice d'électrophile ( $\omega$ ) et les données électroniques en tel que les populations atomiques de Mulliken ont été calculés et discutés. Le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) ont été définis comme suit déduits de la théorie de Koopmans[66, 67]:

$$I = - E_{HOMO} \quad (III.4)$$

$$A = - E_{LUMO} \quad (III.5)$$

L'électronégativité et la dureté globale ont été évaluées comme des combinaisons linéaires de I et A calculées comme suit [60,68] :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (III.6)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (III.7)$$

La douceur est l'inverse de la dureté :

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (III.8)$$

Les valeurs obtenues de  $\chi$  et  $\eta$  sont utilisées pour calculer la fraction de transfert d'électrons, ce paramètre évalue le flux électronique dans une réaction de deux systèmes avec des différentes électronégativités d'une surface métallique (Fe) et d'une molécule d'inhibiteur sont données comme suit :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (III.9)$$

$\chi_{Fe}$  et  $\chi_{inh}$  représentent les électronégativités absolues de l'atome de fer (Fe) et de la molécule de l'inhibiteur, respectivement ;  $\eta_{Fe}$  et  $\eta_{inh}$  représentent les duretés absolues d'un atome Fe et de la molécule d'inhibiteur, respectivement. Pour calculer la fraction d'électrons transférés, une valeur théorique de l'électronégativité du fer a été utilisée  $\chi_{Fe} = 7$  eV et une dureté globale de  $\eta_{Fe} = 0$  eV, en supposant que pour une masse métallique  $I = A$ , car ils sont plus doux que les neutres atomes métalliques [60, 61, 66, 69-71].

Récemment, un nouveau paramètre global de la réactivité chimique a été introduit et connu sous le nom d'indice d'électrophile ( $\omega$ ), il est défini comme suit [65,66,69,70] :

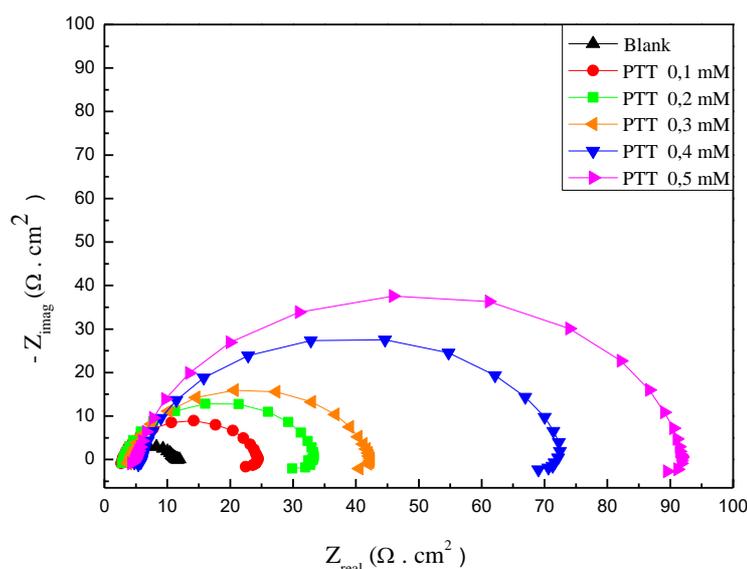
$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{III.10})$$

### **III.3. Résultats et discussion**

#### **III.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

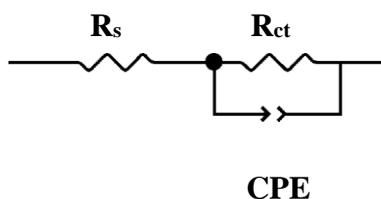
Les Diagrammes d'impédance obtenus pour des fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz au potentiel de circuit ouvert pour l'acier doux à 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de diverses concentrations de PTT sont représentés sur la figure III.2. Tous les diagrammes affichent une seule boucle capacitive et ne sont pas parfaits (demi-cercles). La différence a été attribuée à la dispersion de fréquence[72].

Le fait que les diagrammes d'impédance ont un aspect semi-circulaire montre que la corrosion de l'acier est contrôlée par un procédé de transfert de charge, et la présence de l'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme de la dissolution de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [73-75]. La figure III.2 montre que l'augmentation de la concentration en inhibiteur PTT résulte d'une augmentation de la taille du demi-cercle, ce qui est une indication de l'inhibition du processus de corrosion.



**FIGURE III. 2.** Courbe de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant différentes concentrations de PTT

Le schéma équivalent est proposé comme sur la figure III.3, où R<sub>s</sub> représente la résistance de la solution, R<sub>ct</sub> la résistance de transfert de charge, et le CPE ; l'élément de phase constante. Dans la plupart du temps, le CPE est nécessaire pour modéliser le comportement de la dispersion de fréquence correspondant à différents phénomènes physiques tels que l'hétérogénéité de la surface qui résulte de la rugosité de surface, les impuretés, les dislocations, la distribution des sites actifs, l'adsorption de l'inhibiteur et la formation de couches poreuses[76].



**FIGURE III. 3.** Circuit équivalent d'impédance obtenu pour PTT dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
L'impédance de CPE est donnée par l'équation suivante [77]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-\alpha} \quad (III.11)$$

Y<sub>0</sub> est le coefficient de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire (ω = 2πf) et j est le nombre imaginaire, α est une mesure de l'irrégularité de surface.

En fonction de la valeur de l'exposant,  $Y_0$  peut être une résistance  $R$  ( $\alpha = 0$ ), une capacité  $C$  ( $\alpha = 1$ ), une impédance de Warburg  $W$  ( $\alpha = 0,5$ ) ou une inductance  $L$  ( $\alpha = -1$ ). Selon Xiaojuan Wu et al., la valeur de la capacité de double couche  $C_{dl}$ , peut être calculée pour un circuit parallèle composé d'un CPE ( $Y_0$ ) et une résistance ( $R_{ct}$ ) en utilisant l'équation suivante [77]:

$$C_{dl} = (Y_0 R_{ct}^{(1-\alpha)})^{1/\alpha} \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ , la capacité de double couche  $C_{dl}$  et de l'efficacité d'inhibition obtenues à partir des emplacements ci-dessus sont données dans le tableau III.1. Les données d'impédance énumérées dans le tableau III.1 indiquent que les valeurs de  $R_{ct}$  et IE (%) augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, tandis que les valeurs de  $C_{dl}$  diminuent. Ce comportement est le résultat d'une augmentation de la couverture de la surface par les molécules d'inhibiteur, ce qui a conduit à une augmentation de l'efficacité d'inhibition. La diminution des valeurs  $C_{dl}$  peut être considérée en termes de modèle Helmholtz[78]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} A \quad (\text{III.13})$$

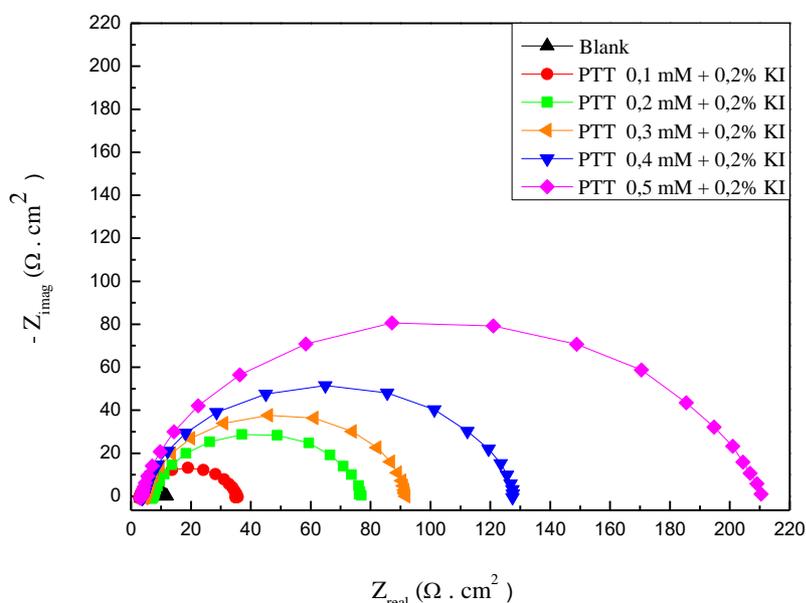
$\epsilon_0$  est la permittivité de l'air,  $\epsilon$  est la constante diélectrique locale,  $d$  c'est l'épaisseur de la pellicule et  $A$  est la surface de l'électrode.

**TABLEAU III. 1.** Paramètres électrochimiques d'acier doux en présence de PTT en solution de 0,5M  $H_2SO_4$  déduits à partir des données SIE

Conc. (mM)	$R_s$ ( $\Omega$ $cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ $cm^2$ )	$\alpha$	$Y_0 \times 10^4$ ( $S_n \Omega^{-1} cm^{-2}$ )	$C_{dl}$ , ( $m F cm^{-2}$ )	IE (%)
0,5M $H_2SO_4$	3,659	7,584	0,866	5,804	251,2	–
0,1	2,932	21,54	0,881	3,349	172,3	64,79
0,2	3,109	30,61	0,892	1,892	101,4	75,22
0,3	4,223	37,86	0,902	1,397	79,04	79,97
0,4	5,887	67,06	0,892	1,357	76,86	88,69
0,5	5,046	87,49	0,898	1,317	69,5	91,33

En effet, la diminution des valeurs  $C_{dl}$  peut résulter d'une diminution de la constante diélectrique locale et / ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique. On peut supposer que la diminution des valeurs  $C_{dl}$  est provoquée par le remplacement progressif des molécules d'eau et d'autres ions qui ont été initialement adsorbés sur la surface des électrodes par adsorption des molécules d'inhibiteur pour former un film de protection, ce qui diminue l'étendue de la dissolution du métal [79]. Avec une concentration plus élevée de PTT, soit l'épaisseur de la couche de protection soit la couverture de surface par PTT augmente en raison de plus PTT électrostatiquement adsorbé sur la surface d'électrode [80].

Les Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de  $H_2SO_4$  en présence de différentes concentrations de PTT en combinaison avec 0,2% de KI sont présentées sur la figure III.4.



**FIGURE III. 4.** Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de  $H_2SO_4$  contenant différentes concentrations de PTT en présence de 0,2% KI

La partie à haute fréquence des angles d'impédance et de la phase décrit le comportement d'une couche de surface non homogène, tandis que la contribution à basse fréquence montre la réponse cinétique pour la réaction de transfert de charge [81]. Les spectres d'impédance, dans ce cas, ont été équipés par un simple circuit Randles. Le tableau III.2 donne les valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  obtenue à partir de courbes ci-dessus. On constate que l'ajout de KI améliore encore les valeurs de  $R_{ct}$  et réduit les valeurs de  $C_{dl}$ . Cela

peut être attribué à l'adsorption de PTT améliorée en présence de KI en raison de l'effet synergique des ions iodure [82].

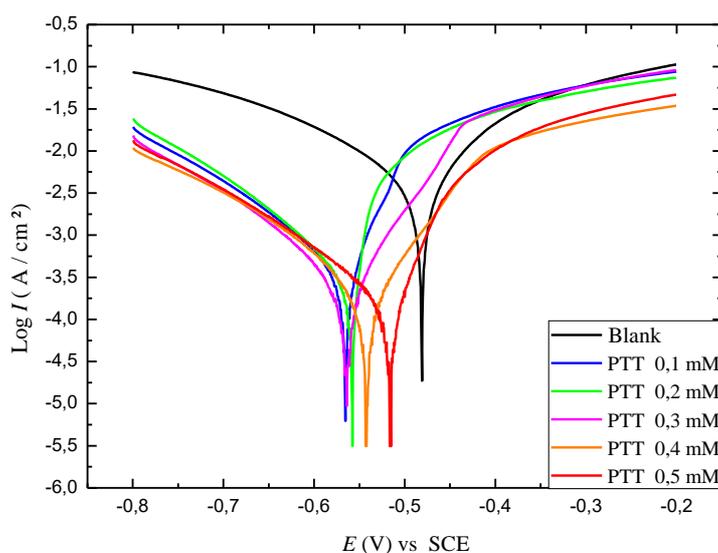
**TABLEAU III. 2.** Paramètres électrochimiques d'acier doux en présence de PTT en combinaison avec 0,2% de KI dans 0,5 M de solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> déduite à partir des données SIE.

Conc. (mM)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\alpha$	$Y_0 \times 10^4$ ( $S_n \Omega^{-1} cm^{-2}$ )	$C_{dl}$ (m F cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
0,1	3,031	32,23	0,874	2,531	126,4	76,47
0,2	5,531	69,51	0,888	1,376	88,44	89,09
0,3	4,698	87,47	0,899	1,316	79,56	91,33
0,4	4,222	123,8	0,883	1,228	73,57	93,87
0,5	3,340	203,6	0,874	1,092	63,02	96,27

L'effet inhibiteur d'ion iodure est souvent attribué à son adsorption sur la surface du métal qui dépend de son grand rayon ionique et sa haute hydrophobicité [83]. D'autre part, le terme exponentiel du CPE entre 0,8 et 0,9 indique qu'il n'y a pas de processus de diffusion normalement mis en évidence par un terme exponentiel d'environ 0,5 [81].

### III.3.2. Les mesures de Polarisation

Des analyses potentiodynamiques de polarisation anodique et cathodique ont été effectuées à 303 K dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec différentes concentrations de PTT et 0,2% KI. La figure III.5 montre les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier doux dans le blanc et en présence de différentes concentrations (0,1 - 0,5 mM) de PTT. Les segments des courbes de Tafel cathodiques et anodiques sont linéairement extrapolés au point d'intersection pour obtenir le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ). Les paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation sont résumés dans le tableau III.3.



**FIGURE III. 5.** Courbes de polarisation potentiodynamique d'acier doux dans 0,5 M de  $H_2SO_4$  pour différentes concentrations de PTT à 303 K.

**TABLEAU III. 3.** Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion d'acier doux dans 0,5 M  $H_2SO_4$  avec diverses concentrations de PTT en absence et en présence de 0,2% KI à 303 K

Conc. (mM)	Conc. KI (%)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu A / cm^2$ )	bc (mV / dec)	ba (mV / dec)	IE (%)
Blanc	–	-482	3463	261,5	152,2	----
0,1	–	-572	776	205,2	117,3	77,6
0,1	0,2	-517	363	180,9	93,9	89,5
0,2	–	-558	653	167,7	102,6	81,1
0,2	0,2	-549	280	148,6	85,2	91,9
0,3	–	-564	422	147,0	91,3	87,8
0,3	0,2	-539	157	133,3	76,5	95,4
0,4	–	-540	369	167,5	101,0	89,3
0,4	0,2	-506	122	111,6	104,7	96,5
0,5	–	-516	292	181,9	95,5	91,6
0,5	0,2	-497	80	142,6	41,2	97,7

On voit que la présence d'inhibiteur PTT abaisse à la fois les valeurs de densité de courant des branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation de la solution d'acide indiquant l'inhibition à la fois des réactions de dégagement d'hydrogène et de dissolution d'acier. Selon Ferreira et al.[84] Si le  $E_{\text{corr}}$  de déplacement  $> 85$  mV, l'inhibiteur agit comme un inhibiteur cathodique ou anodique, si le déplacement  $E_{\text{corr}} < 85$  mV, l'inhibiteur est considérée comme inhibiteur de type mixte [85]. Dans la présente étude, dans le tableau III.3, le maximum décalage de la valeur d' $E_{\text{corr}}$  par rapport au blanc est de 90 mV pour PTT seul, ce qui indique que l'inhibiteur étudié est un inhibiteur cathodique. Certain retard de la réaction anodique est observé, mais la polarisation cathodique est clairement dominante. Le PTT a inhibé l'évolution de l'hydrogène plus que la dissolution anodique de l'acier doux. On peut aussi voir que le PTT diminue les densités de courant de corrosion à toutes les concentrations étudiées, ce qui signifie que le taux de corrosion de l'acier est réduit significativement.

L'addition de KI réduit en outre les valeurs  $I_{\text{corr}}$ . Les valeurs de l'efficacité d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale de 91,6% pour 0,5 mM PTT et l'ajout de KI améliore l'efficacité d'inhibition par PTT jusqu'à 97,7%. De plus, les valeurs de la pente de Tafel anodique et cathodique sont différentes de ceux obtenues avec et sans inhibiteur, respectivement ; ce qui suggère que le mécanisme de la réaction de l'acier doux dans 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est influencé par la présence de PTT. L'ajout de KI affecte légèrement les valeurs de  $\beta_c$  et  $\beta_a$ . La valeur maximale de décalage de la valeur  $E_{\text{corr}}$  en présence de 0,2% KI est de 35 mV. Les valeurs du potentiel de corrosion indiquent qu'il y a une commande de type mixte et le PTT est un inhibiteur de type mixte avec un effet prédominant sur la réaction cathodique pour la corrosion de l'acier doux dans 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les valeurs de l'efficacité d'inhibition obtenues à partir de la mesure de polarisation sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir de tests EIS.

### **III.3.3. Gravimétrie**

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition sont obtenues à partir des mesures gravimétriques de l'acier doux pour différentes concentrations de PTT dans 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 303 K en absence et en présence de 0,2% KI après 1 heure d'immersion [1-9]. Le PTT inhibe la corrosion de l'acier doux dans une solution 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à toutes les concentrations utilisées dans cette étude et le taux de corrosion (CR) diminue de façon continue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur à 303K. En effet, les valeurs du taux de corrosion de l'acier doux diminuent lorsque la concentration en inhibiteur augmente tandis que les valeurs de IE (%)

augmentent avec l'augmentation de la concentration de PTT pour atteindre une valeur maximale de 91,62% obtenue pour 0,5 mM de PTT [57, 58]. L'inhibition de la corrosion de l'acier doux peut être expliquée en termes de son adsorption sur la surface métallique. Ce composé peut être adsorbé sur la surface du métal par l'interaction entre des paires d'électrons célibataires d'atomes d'azote et de soufre de l'inhibiteur PTT avec la surface du métal. Ce processus est facilité par la présence d'orbitales vacantes de faible énergie dans l'atome de fer, comme observé dans les métaux du groupe de transition [86-88].

En outre, la formation des espèces protons chargées positivement dans la solution acide facilite l'adsorption du composé sur la surface métallique au moyen d'interactions électrostatiques entre les molécules organiques et la surface du métal.

D'autre part, on peut voir à partir du tableau III.4 que l'ajout de KI dans la solution améliore l'efficacité d'inhibition de PTT. L'effet synergique entre PTT avec le KI peut être dû à des interactions coulombiennes entre I<sup>-</sup> chimisorbée et les polycations organiques (PTT<sup>+</sup>). La stabilisation des PTT<sup>+</sup> adsorbés sur la surface du fer qui peut être causée par des interactions électrostatiques avec des ions I<sup>-</sup> conduit à une haute couverture de surface du métal et par conséquent une plus grande inhibition de la corrosion.

**TABLEAU III. 4.** Paramètres de corrosion obtenue à partir des mesures de perte de masse pour l'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant diverses concentrations de PTT en présence de 0,2% de KI à 303 K.

Conc. PTT (mM)	Conc. KI (%)	CR (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	IE (%)
0,1	–	1,5421	61,07
0,1	0,2	1,0158	74,36
0,2	–	1,1141	71,88
0,2	0,2	0,3837	90,31
0,3	–	0,8239	79,20
0,3	0,2	0,2970	92,50
0,4	–	0,4772	85,95
0,4	0,2	0,2169	94,52
0,5	–	0,3318	91,62
0,5	0,2	0,1047	97,36

### III.3.4. Effet de la durée d'immersion sur la corrosion de l'acier doux

Afin d'évaluer la stabilité du comportement de l'inhibiteur sur une échelle de temps, les mesures de perte de poids ont été effectuées dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de 0,5 mM de PTT et de 0,2% KI pour différents temps d'immersion à la température de 303 K. Le tableau III.5 donne les résultats obtenus.

**TABLEAU III. 5.** Effet du temps d'immersion sur le rendement de l'inhibiteur pour l'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour 0,4 mM et 0,5 mM PTT à 303 K

IE (%)		
Temps d'immersion (min)	0,5 mM PTT	0,5 mM PTT + 0,2% KI
60	91,62	97,36
120	89,94	95,21
180	86,97	92,53
240	85,29	90,96
360	81,42	86,37
1440	61,77	65,71

Ce tableau montre que l'efficacité de l'inhibition de PTT en absence et en présence de KI diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Shriver et al[89-91] et Ishtiaque et al [92] ont expliqué que la diminution de l'inhibition de longue durée d'immersion dans l'acide peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution due à la formation de chélate entre le fer et les ligands d'inhibiteur.

### III.3.5. Paramètres de synergisme

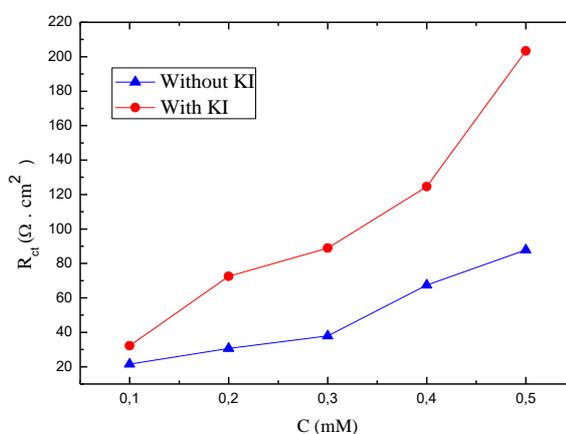
Les ions d'halogénures ont été largement rapportés pour augmenter de manière synergique l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par des composés organiques [93-104]. L'inhibition améliorée de la corrosion lors de l'addition des halogénures a été attribuée à la promotion de l'adsorption des molécules organiques sur la surface du métal. L'effet de KI sur l'efficacité de l'inhibition de PTT a été étudié par des mesures d'EIS dans le présent travail à 303 K. Le tableau III.6 donne les valeurs de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier

doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 0,5 mM PTT et de différentes concentrations de KI à 303K.

**TABLEAU III. 6.** L'efficacité d'inhibition pour différentes concentrations de KI pour l'acier doux dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 0,5 mM PTT à 303 K

KI (%)	IE (%)
0,05	94,78
0,1	95,24
0,15	96,24
0,2	97,36
0,25	97,30
0,3	95,52

On peut voir que l'effet de synergie maximale est obtenu pour une concentration de 0,2% KI. **Figure III.6** montre la courbe des valeurs différentes de  $R_{ct}$  pour toutes les concentrations d'inhibiteur PTT en absence et en présence de 0,2% de KI à 303 K après une heure d'immersion. La figure III.6 montre clairement l'existence d'un phénomène de synergie entre les ions iodure et les molécules de PTT considérant que  $R_{ct}$  a augmenté lors de l'addition des ions iodure à l'inhibiteur PTT par rapport aux PTT seul.



**FIGURE III. 6.** Valeurs de  $R_{ct}$  en absence et en présence de 0,2% KI pour différentes concentrations du PTT

Pour confirmer si un synergisme a lieu, on doit déterminer le paramètre synergisme (S), les paramètres ont été calculés à l'aide de la relation de synergisme proposée par Aramaki et Hackerman [95, 100]:

$$S = \frac{1 - IE_{1+2}}{1 - IE'_{1+2}} \quad (\text{III.14})$$

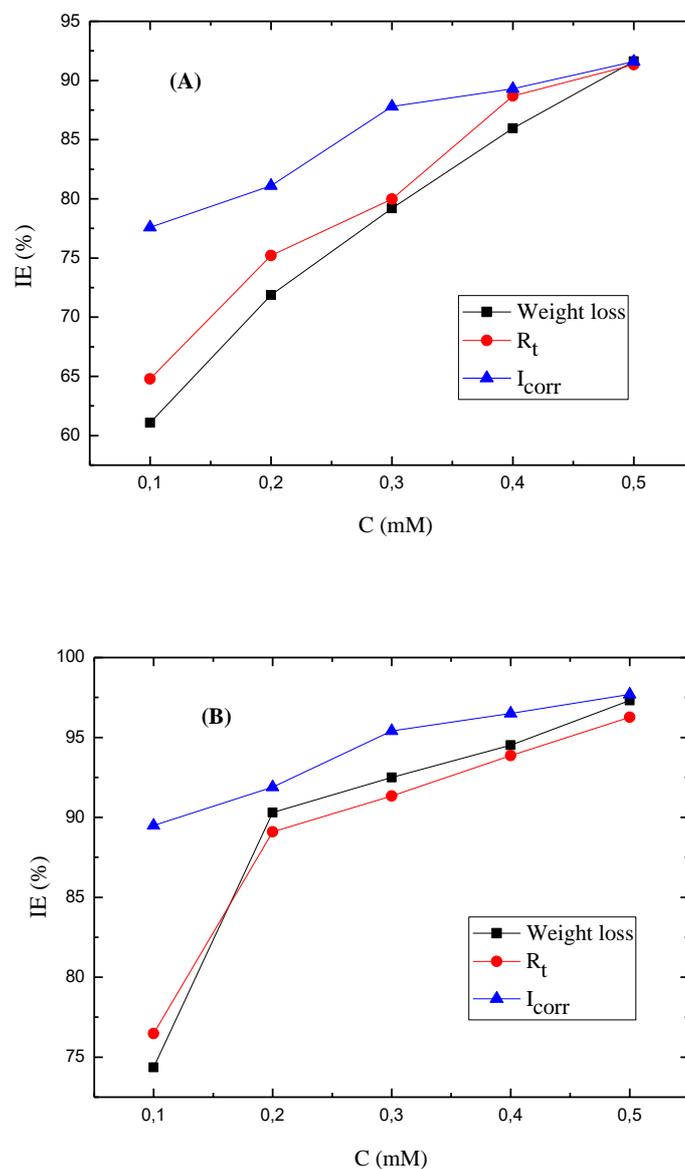
Lorsque,  $IE_{1+2} = (IE_1 + IE_2) - (IE_1 \times IE_2)$  ;  $IE_1$  est l'efficacité d'inhibition (non exprimée en pourcentage) de la substance 1 (PTT),  $IE_2$  est l'efficacité d'inhibition de la substance 2 (KI),  $IE'_{1+2}$  est l'efficacité d'inhibition mesurée de la substance 2, en combinaison avec la substance 1. Elle approche de 1 lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les composés d'inhibiteurs existants, tandis que  $S > 1$  indique un effet synergique. Dans le cas de  $S < 1$ , l'adsorption de chaque composé antagoniste l'adsorption des autres [100, 105]. Les valeurs de S sont données dans le tableau III.7.

**TABLEAU III. 7.** Valeurs des paramètres de synergie (S) pour différentes concentrations de PTT

Conc. PTT (mM)	S
0,1	0,76
0,2	1,45
0,3	1,39
0,4	1.10
0,5	1,73

On peut voir dans ce tableau que la plupart des valeurs sont supérieures à l'unité ; à l'exception de la plus faible concentration. Ce résultat indique que l'augmentation de l'efficacité de l'inhibiteur est générée par l'addition de KI à PTT en raison d'un effet synergique, ce qui peut être lié à l'adsorption d'ions iodure sur la surface métallique qui a causé l'augmentation de l'adsorption de l'inhibiteur. En outre, l'effet synergique est plus prononcé pour la concentration optimale. Cependant, une inspection minutieuse de ce tableau suggère qu'une adsorption compétitive apparaît pour la plus faible concentration de PTT [106].

Globalement, l'efficacité d'inhibition mesurée pour les différentes méthodes a été estimée à environ 91,6% en absence de 0,2% de KI et de 97% en présence de KI. L'efficacité d'inhibition obtenue à partir de la méthode de perte de poids et les mesures électrochimiques sont en bon accord (Figure III.7).



**FIGURE III. 7.** L'efficacité d'inhibition vs concentrations d'inhibiteur calculées par des différentes méthodes : (A) en l'absence de 0,2% KI, (B) en présence de 0,2% de KI

### III.3.6. Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la température sur la caractéristique d'inhibition de dérivé de triazole (PTT), les mesures de perte de poids ont été réalisées à différentes températures de 298

à 323 K en absence et en présence des différents additifs pour une durée d'immersion de 1h. Les résultats sont donnés dans le tableau III.8.

On peut voir que, l'efficacité d'inhibition de PTT diminue avec l'augmentation de la température en absence et en présence de 0,2% KI. Cependant, ces valeurs diminuent plus rapidement (environ 15%) avec la température dans le cas de PTT seul, ce qui indique la désorption des molécules d'inhibiteur dans certaines mesures lorsque la température augmente [1].

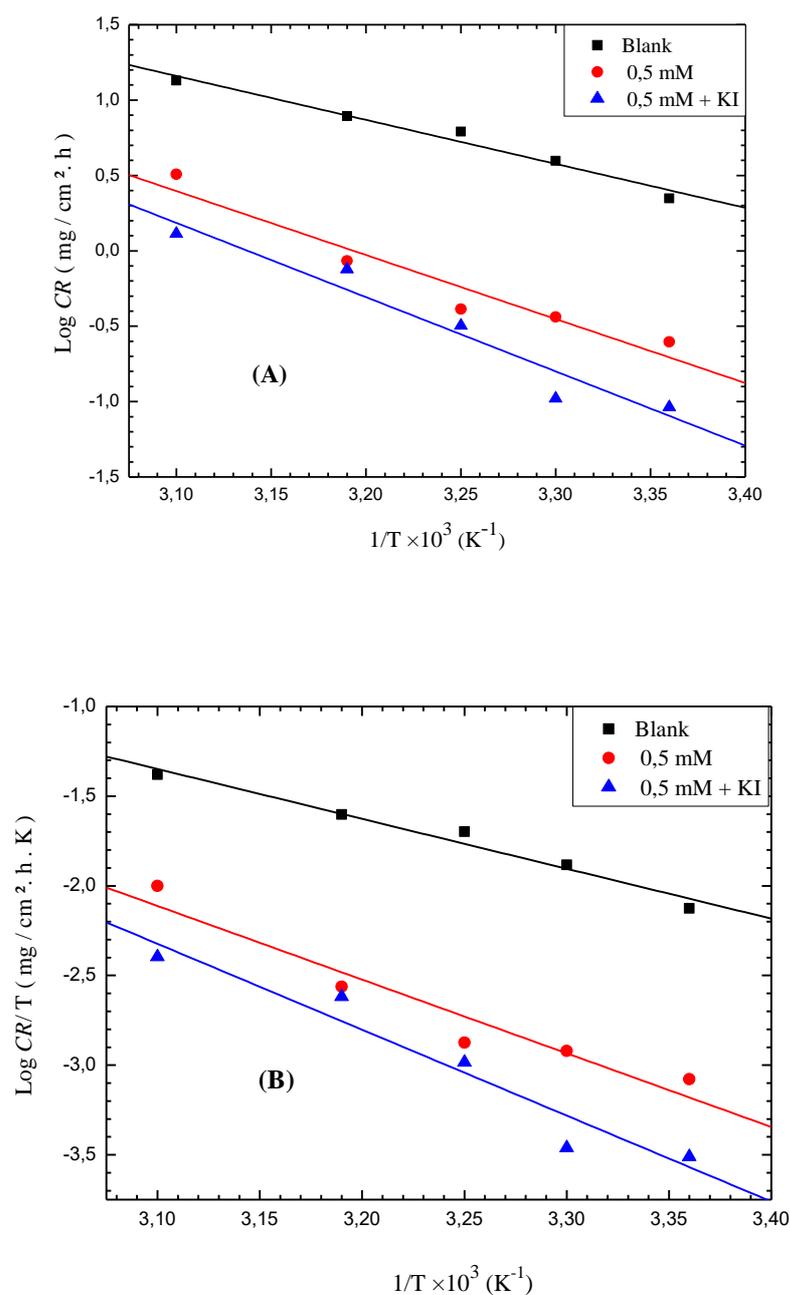
**TABLEAU III. 8.** Effet de la température sur l'efficacité d'inhibition IE (en%) obtenu à partir des mesures de perte de poids.

IE (%)		
Température (K)	PTT (0,5 mM)	PTT (0,5 mM) + 0,2% KI
298	88,84	95,88
303	91,62	97,36
308	90,82	94,83
313	89,05	90,37
323	76,04	90,35

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour le processus de corrosion en l'absence et en présence de PTT a été évaluée d'après l'équation de Arrhenius [58,77,107] :

$$\text{Log CR} = -\frac{E_a}{2.303 RT} + \log A \quad (\text{III.15})$$

$CR$  est le taux de corrosion,  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente, le facteur  $A$  de pré-exponentiel,  $R$  est la constante des gaz ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue. Les courbes d'Arrhenius pour l'acier doux immergé dans  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  pour la solution du blanc, en présence de PTT ainsi que pour le mélange PTT + KI sont affichées sur la figure III.8. On obtient des lignes droites. Les valeurs de  $E_a$  obtenues à partir des pentes des droites ( $-E_a / 2.303R$ ) sont énumérées dans le tableau III.9.



**FIGURE III. 8.** Courbe d'Arrhenius : (A) log CR vs.  $1/T$  ; (B) log (CR / T) vs.  $1/T$  pour l'acier doux dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en l'absence et en présence de 0,5 mM PTT et 0,5 mM PTT + 0,2% KI

Il est évident que la valeur d' $E_a$  est plus élevée pour la solution inhibée que pour celle de la solution non inhibée et que la valeur d' $E_a$  pour le mélange (PTT + KI) est la plus élevée. L'augmentation des valeurs  $E_a$  confirme que la physisorption est plus forte de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux, qui est facilitée par la présence de KI. La physisorption est petite mais importante car elle est l'étape précédente de la chimisorption. Les molécules de triazole créent

une barrière à la charge de transfert de masse. L'augmentation des valeurs  $E_a$  peut également être mise en corrélation avec l'épaisseur accrue de la double couche [108]. Pour calculer l'enthalpie et l'entropie d'activation pour l'état de transition du processus de corrosion, l'équation (III.16) a été utilisée [58,77,109] :

$$CR = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (\text{III.16})$$

$h$  est la constante,  $N$  est le nombre d'Avogadro de Planck,  $\Delta S^*$  est l'entropie d'activation et  $\Delta H^*$  est l'enthalpie d'activation.

Fig. III.8b, montre la courbe de  $\log (CR / T)$  contre  $1 / T$ . Les tracés obtenus sont des lignes droites et les valeurs de  $\Delta H^*$  sont calculées à partir de leur gradient ( $\Delta H^* = - \text{pente}^* 2.303R$ ) et  $\Delta S^*$  à partir d'interception [ $\log (R / Nh) + \Delta S^*/2.303R$ ]. Les données calculées sont énumérées dans le tableau III.9.

**TABLEAU III. 9.** Paramètres d'activation thermodynamique pour l'acier doux dans 0,5M  $H_2SO_4$  en absence et en présence de PTT et (PTT + KI) obtenus à partir des mesures de perte de poids.

	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^*$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (blanc)</b>	<b>55,83</b>	<b>23,13</b>	<b>-25,30</b>
<b>0,5 mM PTT</b>	<b>81,23</b>	<b>34,16</b>	<b>2,55</b>
<b>0,5 mM PTT + 0,2% KI</b>	<b>94,28</b>	<b>39,82</b>	<b>18,35</b>

Les signes positifs de  $\Delta H^*$  reflètent la nature endothermique du processus de la dissolution de l'acier, en présence de PTT. La valeur de  $\Delta S^*$  est plus élevée pour la solution inhibée que pour celle de la solution non inhibée, ce qui suggère une augmentation du caractère aléatoire en cours à partir des réactifs au complexe activé. L'augmentation des valeurs de l'entropie par l'adsorption de molécules PTT sur la surface métallique de la solution acide peut être considérée comme une quasi-substitution entre l'inhibiteur dans la phase aqueuse et les molécules d'eau sur la surface de l'électrode. Dans ces conditions, l'adsorption des molécules PTT a été suivie par la désorption des molécules d'eau de la surface de l'électrode. Ainsi augmentation de l'entropie d'activation est attribuée à l'entropie du solvant ( $H_2O$ ) [84,110]. Dans le cas du mélange (PTT + KI), la valeur de  $\Delta S^*$  est la plus élevée. Ceci peut être attribué

au remplacement progressif de molécules d'eau par les ions iodure et par l'adsorption des molécules PTT sur la surface métallique, ce qui diminue l'étendue de la réaction de dissolution.

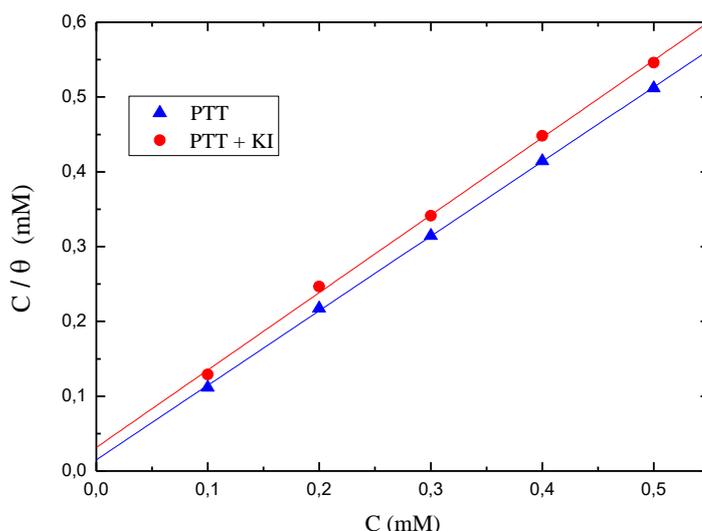
### **III.3.7. Isotherme d'adsorption**

Les informations de base sur l'interaction entre l'inhibiteur et la surface en acier doux sont obtenues à partir de diverses isothermes. L'adsorption de cet inhibiteur organique a déplacé les molécules d'eau à partir de la surface du métal. Les isothermes d'adsorption les plus couramment utilisées sont Langmuir, Temkin et Frumkin. L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été jugée comme un meilleur ajustement. Le degré de couverture de surface ( $\theta$ ) pour les différentes concentrations d'inhibiteur en 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution a été évalué par les mesures de polarisation. Selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir, la couverture de surface ( $\theta$ ) est liée à la concentration d'inhibition par l'équation suivante [58,59] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = +\frac{1}{K_{ads}} C_{inh} \quad (\text{III.17})$$

$C_{inh}$  est la concentration en inhibiteur et  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre pour le procédé d'adsorption-désorption.

Les parcelles de  $C_{inh} / \theta$  par rapport à  $C_{inh}$  (Figure III.9). On obtient des lignes droites pour toutes les températures avec l'observation d'une pente de l'unité. Le coefficient de corrélation linéaire est de 0,999 ce qui suggère que l'isotherme d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. L'adsorption de l'inhibiteur de PTT sur la surface du métal peut se produire sur la base des interactions donneur-accepteur entre les électrons n du composé hétérocyclique et les doublets libres des hétéroatomes et des orbitales d vacantes d'atomes de surface de fer [111-113].



**FIGURE III. 9.** Isotherme d'adsorption de Langmuir sur la surface en acier doux pour PTT et (PTT + KI) dans 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à partir des mesures de polarisation

De l'interception,  $K_{ads}$  est calculé, et en utilisant ses valeurs, les valeurs de  $\Delta G^0_{ads}$  ont été calculées par l'équation suivante [58,59] :

$$\Delta G^0_{ads} = - RT \ln (55,5 K_{ads}) \quad (III.18)$$

$K_{ads}$  est la constante d'équilibre d'adsorption,  $\Delta G^0_{ads}$  est l'énergie libre d'adsorption, R : la constante des gaz et T : la température absolue. La valeur de 55,5 est la concentration molaire de l'eau en solution en mol. L<sup>-1</sup>[114].

L'ajout de KI n'a pas changé le comportement d'adsorption des PTT. On peut en conclure que les actions d'inhibition de (PTT + KI) sont principalement attribuables à l'adsorption des PTT. Les molécules PTT peuvent avoir des capacités d'adsorption plus forte que les ions iodure, comme indiqué par l'efficacité de leur inhibition.

D'autre part, les valeurs de l'énergie libre d'adsorption calculée à partir de l'équation. (18) en l'absence et en présence de KI sont -36,2 et -38,1 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivement. Les plus grandes valeurs négatives de  $\Delta G^0_{ads}$  assurent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface en acier et indiquent également que PTT est fortement adsorbé sur la surface en acier doux et cette adsorption est plus importante en présence de KI[115]. En général, les valeurs de  $\Delta G^0_{ads}$ , autour de -20 kJ.mol<sup>-1</sup> ou moins sont conformes à l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal de charge, tels que physisorption. Quand elle est d'environ -40 kJ.mol<sup>-1</sup> ou des valeurs plus élevées impliquent

qu'il partage de charge ou de transfert de charge à partir de molécules organiques à la surface du métal pour former un type de liaison de coordination qui est chimisorption [116, 117]. Les valeurs calculées varient de  $-30$  à  $-40$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cela indique que PTT est adsorbée chimiquement et physiquement sur une surface d'acier dans  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  [118].

Le PTT peut être adsorbé sur une surface métallique, sous la forme d'une molécule neutre par l'intermédiaire du mécanisme de chimisorption [86] impliquant le partage d'électrons entre l'atome d'azote, un atome de soufre et de fer. Le second mode (physisorption) est possible si l'on examine également l'énergie d'activation ( $E_a$ ) qui augmente en présence de PTT. Adsorption de PTT peut également se produire par des interactions d'électrons  $\pi$  entre la structure de groupe triazole de molécules et la surface du métal. Par conséquent, on peut penser que l'adsorption peut se produire à travers les paires libres des hétéroatomes et des électrons  $\pi$  des molécules PTT qui l'emportent sur l'adsorption en raison de la forme cationique de la molécule PTT sur la surface métallique. Nous pouvons conclure que l'adsorption agit simultanément par adsorption chimique et adsorption physique [119].

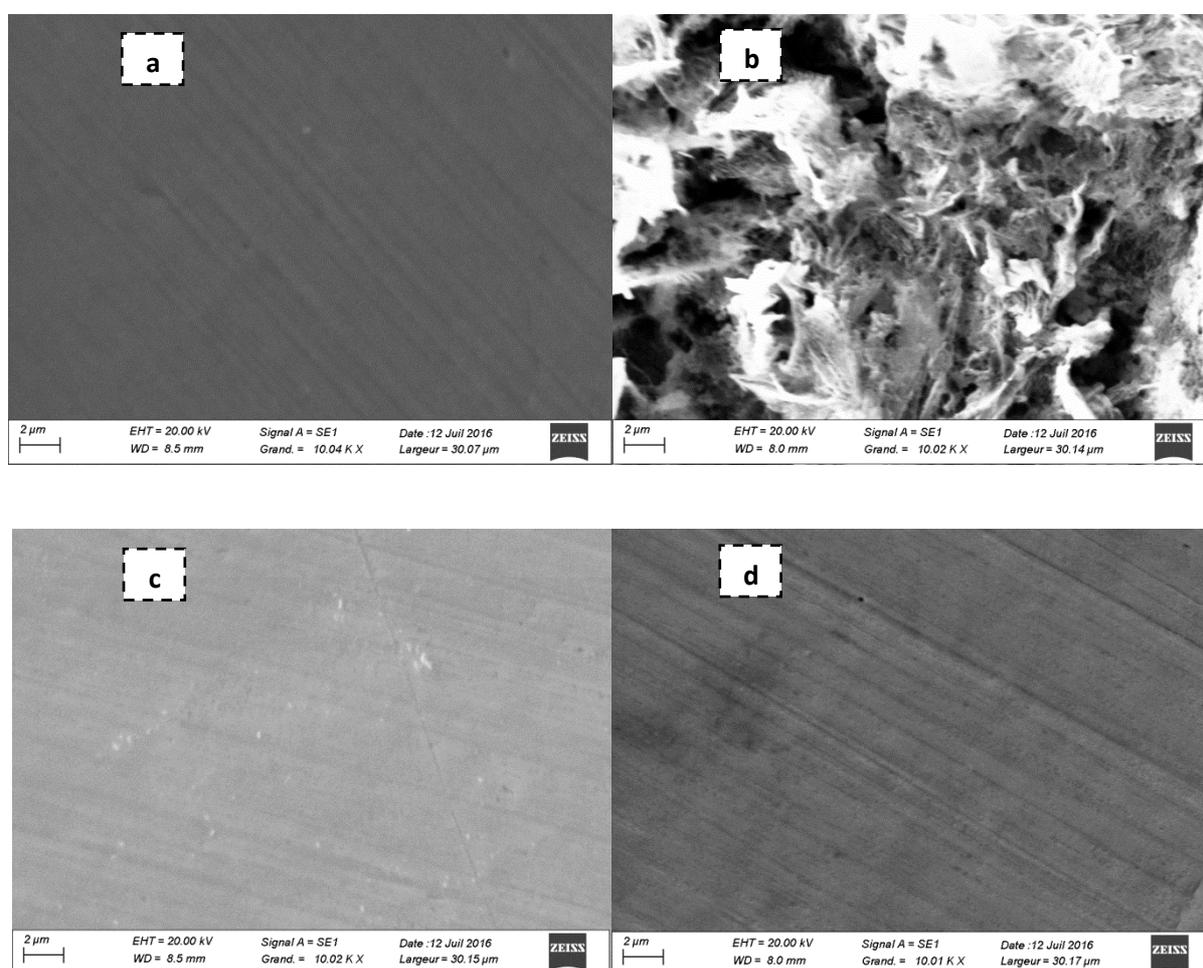
### **III.3.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La figure III.10 représente les images MEB d'échantillons d'acier doux dans diverses conditions étudiées dans ce travail. La figure III.10 (a) est l'image de l'échantillon nouvellement polie avant de le placer dans  $0,5$  M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Figure III.10 (b) montre le même échantillon après immersion dans la solution à blanc pendant 2 heures à  $303$  K. L'apparition de produits de corrosion est clairement observée. La figure 10 III. (c) a été prise à partir d'un échantillon dans une solution acide contenant PTT seul et Figure 10 III. (d) représente l'échantillon de métal après immersion dans une solution contenant à la fois PTT ( $0,5$  mM) Et de l'iodure de potassium ( $0,2\%$ ).

On peut voir d'après la figure III.10 (b) que la surface de l'acier doux a été fortement endommagée avec des cavités profondes dans l'absence de l'inhibiteur de dissolution en raison de métal dans la solution corrosive. L'image de la surface de l'acier est exposée à une solution contenant PTT (Figure III.10c) présente une bonne surface et aucun dommage, l'échantillon a une surface lisse par rapport à celle de l'échantillon immergé dans  $0,5$  M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec quelques petites encoches. Aucun dommage attendent lignes de polissage sont observées dans la micrographie après l'addition d'ions iodure dans la solution corrosive (Figure III.10d). La

surface de l'acier en présence d'un mélange de KI + PTT (Figure III.10d) est la surface la plus lisse et donc le mélange est un inhibiteur plus efficace.

La ressemblance de la figure III.10 (d) à celle de 10(a) est appréciable et prouve l'excellente protection contre la corrosion des PTT et des ions iodure combiné. L'effet plus tard, est dû à des interactions synergiques entre PTT et des ions iodure résultant une bonne efficacité d'inhibition. Cela indique que la combinaison des PTT et KI empêche la dissolution du fer et réduit ainsi le taux de corrosion, et il révèle une bonne protection contre la corrosion.



**FIGURE III. 10.** Image SEM de la surface d'acier doux après immersion pendant 2 h dans une solution 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 303 K : (a) Avant immersion (b) Après immersion sans inhibiteur (c) avec l'inhibiteur (PTT) (d) avec l'inhibiteur et en présence de KI.

### III.3.9. Calculs par DFT

L'effet inhibiteur des inhibiteurs dépend de l'adsorption de ces molécules sur la surface métallique, cette adsorption en fonction de la structure moléculaire. Plusieurs méthodes de la chimie quantique et des techniques de modélisation moléculaire sont très souvent utilisées dans des études d'inhibition de la corrosion afin de déterminer la relation entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion et les propriétés moléculaires et, par conséquent, pour estimer les tendances à l'énergie de liaison entre les inhibiteurs chimisorbés et / ou physisorbés sur métal surfaces [51, 60, 61, 65, 120, 121]. Pour étudier la relation entre la structure moléculaire de ce dérivé de triazole (PTT) et son effet d'inhibition, des calculs chimiques quantiques ont été effectués. DFT est une technique très puissante pour sonder l'interaction entre l'inhibiteur et la surface et pour analyser les données expérimentales. Les méthodes de DFT sont devenues très populaires dans la dernière décennie en raison de leur précision qui est similaire à d'autres méthodes en moins de temps et avec un moindre investissement du point de vue des calculs [122].

La molécule a été préparée initialement et minimisée en utilisant le programme d'Avogadro [123] en appliquant la méthode de champ de force MMFF94. Des calculs théoriques des composés étudiés ont été réalisés à l'aide théorie fonctionnelle de densité (DFT) comme mis en œuvre dans le package de calcul structure électronique ORCA [124,125]. Une optimisation de la géométrie a été effectuée dans des milieux non aqueux (sous vide) [129]. La géométrie optimisée, ses orbitales et charges Mulliken ont été visualisées en utilisant le programme Avogadro[123]. Les structures optimisées du dérivé d'oxadiazole sous forme neutre sont présentées sur la figure III.11, les graphiques ont été effectués grâce à Gabarit. Les phases positives et négatives sont représentées dans la couleur rouge et le bleu, respectivement.

Les différents paramètres de réactivité globaux ont été calculés tel que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité (A), l'électronégativité ( $\chi$ ), le potentiel chimique ( $\pi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la douceur globale ( $\sigma$ ), l'électrophile global ( $\omega$ ), la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) et l'énergie associée ( $\Delta E$ ), l'électrodonneur ( $\omega^-$ ) et l'électroaccepteur ( $\omega^+$ ), l'électrophilicité net ( $\Delta\omega \pm$ ), la rétrodonation ( $\Delta E_{\text{back-d}}$ ), le moment de dipôle et la polarisabilité associé à la molécule HOT.

**TABLEAU III. 10.** Propriétés moléculaires de PTT obtenus à partir de la structure optimisée en utilisant la DFT au B3LYP / 6-31G

inhibiteur	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ (Debye)	$I$ (eV)	$A$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\sigma$ ( $EV^{-1}$ )	$\omega$ (eV)	$\Delta N$ (eV)
PTT	-7731	-0,260	7,471	4,381	7731	0,260	3,996	3,736	0,268	2,137	0,402

Les orbitales moléculaires frontalières jouent un rôle important dans les propriétés électriques et optiques [130]. HOMO représente la capacité de donner un électron, LUMO comme un accepteur d'électrons. L'examen du tableau III.10 révèle que les énergies d'HOMO et de LUMO calculées sont respectivement, -7,731, -0,260, l'écart est de 7,471, les valeurs négatives de  $E_{HOMO}$  indiquent que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface d'acier est importante[131]. En général, les valeurs plus élevées d' $E_{HOMO}$  indiquent une augmentation d'aspect donneur des électrons, ce qui signifie une meilleure activité inhibitrice avec l'augmentation de l'adsorption de l'inhibiteur sur une surface métallique, tandis qu' $E_{LUMO}$  indique la capacité d'accepter des électrons de la molécule et de fortes interactions électroniques entre l'inhibiteur et la surface métallique, ceci est ensuite -0,260 eV. Cette valeur indique la facilité de cette molécule de réception des électrons de l'orbitale d du métal. La capacité d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal augmente avec l'augmentation d' $E_{HOMO}$  et la diminution d' $E_{LUMO}$ . Donc les hautes valeurs d' $E_{HOMO}$  et les basses valeurs d' $E_{LUMO}$  sont associées à une capacité élevée de donner des électrons à l'inhibiteur et ainsi que d'une augmentation de l'efficacité inhibitrice [132,133].

Les grandes valeurs de l'écart d'énergie ( $\Delta E$ ) impliquent la stabilité électronique élevée et une faible réactivité ; tandis que de faibles valeurs impliquent qu'il sera plus facile d'enlever un électron d'HOMO au LOMO, ce qui peut entraîner une efficacité d'inhibition très élevée. Ces résultats ont montré que le mécanisme d'inhibition est basé principalement sur un procédé d'adsorption effectué par le transfert de charge de l'inhibiteur au métal[131]. De plus, l'énergie HOMO moins négative et l'écart énergétique plus faible ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ) sont replets à une liaison chimisorption plus forte et à une bonne efficacité d'inhibition [88,134]. Cela peut être possible parce que les électrons de la suppression HOMO ont besoin d'une petite énergie. Cela confirme les résultats obtenus et il est dans un bon accord avec les valeurs de  $\Delta N$ [135].

Les faibles valeurs de l'écart d'énergie ( $\Delta E$ ) fourniront une bonne efficacité d'inhibition parce que l'énergie d'excitation pour enlever un électron de la dernière occupation orbitale sera faible. Une molécule avec un écart de faible énergie est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée. Le calcul dans le tableau III.10 montre que PTT a une plus petite valeur d'écart d'énergie indiquant que PTT peut facilement adsorber sur la surface du métal entraînant une protection plus élevée. Selon la littérature, il y a un manque d'accord sur la corrélation entre le moment dipolaire et le mécanisme d'inhibition. La valeur élevée du moment dipolaire augmente probablement l'adsorption chimique entre un composé et la surface métallique[136]. Pendant ce temps, une étude de la littérature révèle que plusieurs irrégularités sont apparues dans le cas de corrélation du moment dipolaire avec l'efficacité de l'inhibiteur [137,138]. Cependant, l'augmentation des valeurs de  $E_{HOMO}$  et  $\mu$  peut faciliter l'adsorption par influencer le processus de transport à travers la couche adsorbée et conduire à une meilleure efficacité d'inhibition[88].

D'après le tableau III.10, la polarité élevée du composé (moment dipolaire égal à 4,381 Debye) Qui est plus élevé que le moment dipolaire  $H_2O$  (1,88 Debye). La valeur de moment dipolaire élevé de ce composé indique probablement des interactions fortes dipôle-dipôle entre eux et la surface métallique et facilite l'interaction électrostatique entre le champ électrique, en raison de la charge métallique et le moment électrique de cet inhibiteur, et contribue à leur meilleure adsorption[139]. Par conséquent, un processus quasi-substitution se produit entre les molécules de PTT et celles de l'eau sur la surface de l'acier, avec désorption de molécules d'eau à partir du métal. Ainsi, le processus d'inhibition peut être fait[140].

Haute énergie d'ionisation ( $I = 7,731$  eV) indique des valeurs de forte stabilité, le nombre d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) a également été calculé et sous forme de tableau dans le tableau III.10. La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) décrit l'inhibition obtenue à partir de dons d'électrons. Les valeurs ( $\Delta n$ ) sont corrélées avec l'efficacité d'inhibition résultant de la donation d'électrons. Selon Lukovit [65] Si ( $\Delta N$ )  $< 3,6$ , l'efficacité d'inhibition est augmentée en augmentant l'inhibiteur de la capacité de donner des électrons à la surface métallique, tandis qu'il a diminué si  $\Delta N > 3,6$  (électrons). Il ressort du tableau III.10 que la valeur  $\Delta N$  est positive et est inférieure à 3,6, cela signifie que l'inhibiteur (PTT) a tendance à donner des électrons à la surface du métal par un procédé de chimisorption[61].

Le pouvoir inhibiteur est aussi influencé par la valeur de l'indice d'électrophile (de  $\omega$ ). L'efficacité de l'inhibiteur augmente avec la diminution de la valeur de  $\omega$ . La valeur de  $\omega$  (2,137)

est d'accord avec la valeur élevée du taux de protection[140]. La valeur d'électronégativité de la molécule d'inhibiteur est égale à 3,996. Cette valeur d'électronégativité ( $\chi = 3,996$  à) étant inférieure à celle du fer suggère un échange d'électrons entre la haute orbitale moléculaire occupée de l'inhibiteur (HOMO) et les orbitales 3d inoccupées de fer. Ce transfert d'électrons est plus probable que celle de l'orbitale occupée 4s de Fe à l'orbitale moléculaire inoccupée basse (LUMO) de l'inhibiteur[70]. Dureté absolue ( $\eta$ ), et la douceur ( $\sigma$ ), est propriétés importantes pour mesurer la stabilité et la réactivité moléculaire. Il est évident que la dureté chimique fondamentalement signifie la résistance vers la déformation ou la polarisation du nuage d'électrons des atomes, ions ou molécules sous faible perturbation de la réaction chimique. Une molécule dure a une grande largeur de bande interdite et une molécule molle a une petite bande interdite[141].

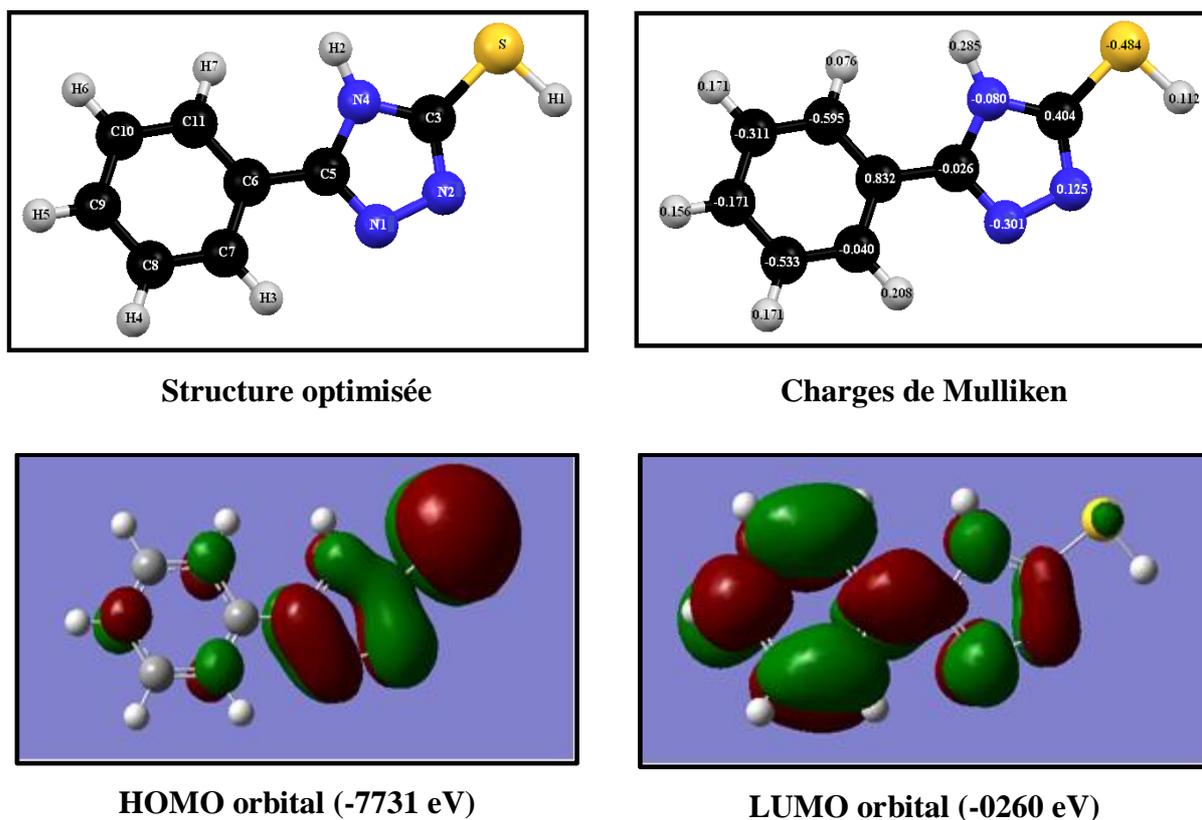
Dans notre étude PTT avec une valeur faible dureté 3,736 eV par rapport aux autres composés ont une faible largeur de bande interdite. Normalement, l'inhibiteur de la moindre valeur de dureté globale (d'où la valeur la plus élevée de douceur mondiale) devrait avoir l'efficacité d'inhibition la plus élevée. Pour le transfert de l'électron le plus simple, l'adsorption peut se produire à la partie de la molécule, où la douceur ( $\sigma$ ), qui est une propriété locale, a une valeur plus élevée. PTT avec la valeur douceur de 0,268 eV a une efficacité d'inhibition la plus élevée [142].

Les distributions de densité électronique HOMO et LUMO du PTT sont tracées sur la figure III.11. On peut observer que, pour la molécule de PTT, HOMO et LUMO sont distribués autour des hétéroatomes et des cycles aromatiques, ce qui indique que ces hétéroatomes et noyaux aromatiques sur lesquels la densité de charge négative est élevée, sont les principaux centres d'adsorption du dérivé de triazole par la surface du métal, par la formation des liaisons de coordination donneur-accepteur avec l' orbitale vacante «d» du fer[122]. Ainsi que la liaison avec le métal à partir de ces sites actifs sera facile à former, plutôt que les autres atomes.

L'efficacité d'inhibition des composés dépend de nombreux facteurs importants, par exemple le nombre de centres actifs adsorption dans la molécule et leur densité de charge, taille molécule, le mode d'adsorption, et la formation de complexes métalliques. L'effet des substituants dans les composés sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux PTT sera rationalisé par l'utilisation d'indices de réactivité globale, sous la forme des Mulliken. Le calcul théorique de la densité de charge sur les hétéroatomes dans la structure moléculaire du PTT renforce l'idée que les résultats de l'effet inhibiteur des groupes constituant le centre rigide de

la molécule et leur adsorption par la surface de l'acier doux.[131]. L'analyse de charge Mulliken est utilisée pour estimer les centres d'adsorption de l'inhibiteur, les résultats ont été présentés sur les atomes dans la structure optimisée (figure III.11). Il est possible d'observer que les hétéroatomes donnent un excès notable de charges négatives pourrait agir en tant que réactif nucléophile [61,143].

Les charges atomiques effectives de Mulliken ont été présentées dans le tableau III.11 montrent que les plus hautes négatives charges étaient situées sur S (-0,484), N1 (-0,301) et N4 (-0,008) atomes ainsi que des atomes de carbone des cycles aromatiques en C8 (-0,533), C10 (-0,311) et C11 (-0,595). Ces atomes sont les centres de charge négative qui pourraient donner des électrons aux atomes de Fe dans le but de coordonner et les centres de charge positifs qui peuvent accepter des électrons de l'orbite 3d des atomes de Fe pour former liaison de rétroaction, renforçant ainsi l'interaction de l'inhibiteur et Fe surface. Cela implique que PTT a hétéroatomes potentiels qui peuvent être absorbés dans les centres positifs sur la surface métallique par une réaction de type donneur-accepteur.



**FIGURE III. 11.** Structure optimisée, charge de Mulliken et distributions de Frontier de la densité des orbitaux : HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) pour la molécule PTT données par B3LYP / 31.6 (d, p)

**TABLEAU III. 11.** Charges atomiques de Mulliken pour l'inhibiteur PTT

<i>Atomes</i>	<i>Mulliken</i>	<i>Atomes</i>	<i>Mulliken</i>
<b>N1</b>	-0,301	<b>C11</b>	-0,595
<b>N2</b>	0,125	<b>S</b>	-0,484
<b>C3</b>	0,404	<b>H1</b>	0,112
<b>N4</b>	-0,080	<b>H2</b>	0,285
<b>C6</b>	0,832	<b>H3</b>	0,208
<b>C7</b>	-0,040	<b>H4</b>	0,171
<b>C8</b>	-0,533	<b>H5</b>	0,156
<b>C9</b>	-0,171	<b>H6</b>	0,171
<b>C10</b>	-0,311	<b>H7</b>	0,076

### III.4. Conclusions

Le comportement d'inhibition de PTT et son effet synergique avec le KI pour l'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été étudiés. Les conclusions suivantes ont été tirées:

- Le PTT a montré d'excellentes propriétés d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en solution 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'efficacité inhibitrice de PTT augmente avec la concentration et atteint un maximum de 91,6% à 0,5 mM.
- Les modifications des paramètres d'impédance sont indicatives d'adsorption de PTT sur la surface métallique.
- PTT agit comme un inhibiteur de type mixte retardé les réactions de corrosion anodique et cathodique avec un effet prédominant sur la réaction cathodique.
- L'efficacité d'inhibition IE% des PTT a diminué lorsque la température augmente et son addition conduit à l'augmentation de l'énergie de corrosion d'activation.
- L'adsorption de PTT seul et en combinaison avec KI sur la surface en acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur calculée de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  obtenue à partir de l'étude indique que le PTT est adsorbé chimiquement et physiquement sur la surface d'acier dans une solution de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le composé est adsorbé avec les hétéroatomes formant des liaisons donneur-accepteur entre les électrons non appariés des hétéroatomes et les centres actifs de la surface du métal.

- Un effet synergique entre PTT et le KI a été observé. L'ajout de KI à la solution de PTT améliore l'efficacité d'inhibition. L'adsorption de PTT est stabilisée par la présence d'ions iodure dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Les efficacités d'inhibition déterminées à partir de la polarisation, l'SIE, et la méthode de perte de masse sont en bon accord.
- Les spécimens de Micrographies MEB de l'acier doux ont montré que les molécules d'inhibiteur forment un bon film protecteur sur la surface métallique.
- Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption et le produit chimique quantique calculé suggèrent que le comportement de l'inhibition de ce dérivé triazole implique deux types d'interaction, chimisorption et physisorption.
- Les calculs théoriques fournissent un bon soutien aux résultats expérimentaux .

### **REMERCIEMENTS**

Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs du Laboratoire de Physique et Mathématique et Subatomique LPMS, Département de chimie, Université Frères Mentouri Constantine 1.

---

***CHAPITRE IV***

***ETUDE DE L'INHIBITION DE LA  
CORROSION DE L'ACIER EN  
MILIEU ACIDE PAR DES COMPOSES OXADIAZOLES***

---

## **IV.1. Introduction**

L'utilisation d'acides a une large application dans le domaine industriel. Les solutions aqueuses d'acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour remédier à ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment utilisés[1-3]. Leur choix dépend de la nature de l'acide, de sa concentration, la température et le matériau métallique soumis à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans de l'acide sulfurique, tandis que ceux contenant de l'azote tels que les hétérocycles azotés sont efficaces dans des milieux chlorhydrique[4-7].

Par ailleurs, il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène étudié dans le cas de la présence de certains anions, en particulier des ions halogénures, a été attribué à l'effet de synergie. On pense que les anions sont capables d'améliorer l'adsorption des cations organiques dans la solution en formant des ponts intermédiaires entre la surface métallique et l'extrémité positive de l'inhibiteur organique. Le synergisme inhibiteur de corrosion résulte donc d'une couverture de surface accrue résultant d'interactions à paire d'ions entre les cations et les anions organiques.

Les Dérivés substitués de 1,3,4-oxadiazoles sont une classe importante de composés hétérocycliques, qui jouent un rôle central dans un large éventail d'activités biologiques, y compris les activités antituberculeuse, antifongique, cytotoxiques et ulcérogène. Ils ont attiré une attention considérable ces dernières années pour leur activité antibactérienne diversifiée, l'activité anti-VIH et les agents anti-cancéreux. Dans la littérature, quelques rapports ont été présentés sur l'utilisation de l'oxadiazole et certains de ses dérivés comme inhibiteurs de corrosion dans différents milieux[4, 6, 8]. La chimie théorique, y compris le calcul chimique quantique a été prouvé être un outil très puissant pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Cette approche théorique a été largement utilisée pour étudier la corrélation entre la structure et l'efficacité de la molécule d'inhibition d'un composé organique [3, 8].

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude de l'influence des ions iodure sur la corrosion d'un acier doux à 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de l'inhibiteur HOT. L'oxadiazole a été choisi en raison de sa très bonne efficacité d'inhibition sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide, en raison de sa richesse en hétéros atomes en électrons comme N et O. Ces composés sont considérés comme plus inoffensifs pour l'environnement en raison de leur faible toxicité et de leur meilleure action chimique[9, 10]. Des mesures gravimétriques et électrochimiques

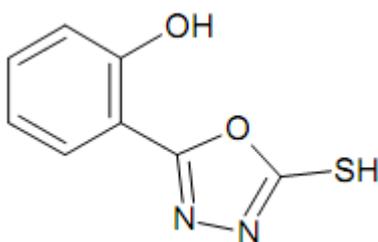
ont été faites pour mener bien cette étude. La surface d'acier a également été examinée par le microscope électronique à balayage (SEM).

Les paramètres théoriques chimiques telles que; les énergies de la plus haute orbitale occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ) moléculaire et l'écart d'énergie la plus basse de l'orbitale moléculaire inoccupée ( $E_{\text{LUMO}}$ ), ( $\Delta E$ ) entre  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$ , le moment dipolaire ( $\mu$ ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité des électrons (A), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la douceur (S), le caractère électrophile global ( $\omega$ ), la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) et le don de retour ( $\Delta E$ ), les valeurs des charges de Mulliken ont été calculés et discutés.

## IV.2. Partie expérimentale

### IV.2.1. Matériaux

La figure IV.1 représente la structure moléculaire d'inhibiteur étudié (HOT). La synthèse et la caractérisation (mesures spectrales) du HOT ont été décrites et documentées [11-13].



**FIGURE IV. 1.** Structure de 5- (2-hydroxyphényl) -1,3,4-oxadiazole-2-thiol (5-HOT)

La composition chimique en % du poids de l'acier doux était celle indiquée dans le tableau 1. Les échantillons pour la détermination gravimétrique ont été découpés dans une tige d'acier et mesurés à environ de 1,15 cm de diamètre, de 0,3 cm d'hauteur et d'une surface totale exposée de 2,58 cm<sup>2</sup>. L'électrode de travail (ET) pour les essais potentiodynamiques a été découpée dans une tige d'acier (1 cm<sup>2</sup>) et a été incorporée dans une résine époxy résistante aux produits chimiques.

**TABLEAU IV. 1.** Composition des échantillons d'acier doux utilisés

C	Si	Mn	S	P	Ni	Lu	Fe
0,214	0,237	1,054	0,006	0,015	0,066	0,059	Reste

Les solutions agressives de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont préparées à partir d'une qualité de réactif analytique de 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'intervalle de concentration de l'inhibiteur utilisé est de [0,1, 0,5 et 1 mM], et la solution en absence d'inhibiteur a été prise comme un Blanc pour la comparaison. Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée.

## IV.2.2. Procédures

### IV.2.2.1. Gravimétrie

Les expériences gravimétriques ont été effectuées selon les méthodes classiques, avec des spécimens d'acier doux de : 1,15 cm de diamètre, 0,3 cm d'épaisseur et d'une surface totale exposée de 2,58 cm<sup>2</sup>, Ils ont été abrasés successivement avec différentes grades de papier émeri, lavés avec de l'eau distillée, nettoyés avec de l'acétone. Après les avoir pesés avec précision, les spécimens ont été immergés dans 50 ml de solution 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec et sans diverses concentrations du dérivé étudié d'oxadiazole (HOT) et 0,2% de KI à 298 K dans un état aéré. Après une heure d'immersion dans l'acide, les échantillons ont été prélevés, rincés avec de l'eau distillée, séchés et pesés avec précision à nouveau.

Le taux de corrosion (CR) et l'efficacité d'inhibition IE (%) ont été calculés à partir des équations suivantes [4, 14, 15]:

$$CR = \frac{\Delta m}{S t} \quad (IV.1)$$

$$IE (\%) = \frac{CR_0 - CR_{inh}}{CR_0} \times 100 \quad (IV.2)$$

$\Delta m$  est la perte de poids moyenne de l'acier doux des trois expériences,  $S$  est la surface totale du spécimen,  $t$  est le temps d'immersion,  $CR_{inh}$  et  $CR_0$  sont des valeurs de la vitesse de corrosion avec et sans addition de l'inhibiteur, respectivement.

Les expériences ont été réalisées en triple exemplaire dans l'essai de perte de poids pour chaque concentration d'inhibiteur et sans inhibiteur en absence et en présence de 0,2% KI; la moyenne de la perte de poids a été rapportée. Les tests ont ensuite été répétés à des températures différentes dans les solutions acides.

#### IV.2.2.2. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans un ensemble de verre à trois cols (CEC/TH-Radiometer) contenant 100 ml d'électrolyte avec des différentes concentrations d'inhibiteur (HOT). Les études électrochimiques ont été réalisées avec des spécimens d'acier doux ayant une surface exposée de 1 cm<sup>2</sup>. Une cellule à trois électrodes classiques comprenant l'acier doux comme une électrode de travail, le platine comme contre-électrode, et l'électrode au calomel saturé comme électrode de référence a été utilisée. Tous les potentiels donnés dans cette étude ont été renvoyés à cette électrode de référence ECS. Les mesures de SIE et de polarisation ont été effectuées en utilisant un système de mesure électrochimique (VoltaLab40) sous condition statique, qui comprend un PGZ 301 potentiostat, un ordinateur personnel, et un VoltaMaster 4 et le logiciel Ec-Lab.

Avant chaque mesure électrochimique, l'électrode de travail a d'abord être immergée dans la solution d'essai pendant 30 minutes pour établir un potentiel de circuit ouvert à l'état stable ( $E_{OCP}$ ). Après l'établissement du potentiel de circuit ouvert, les expériences relatives à l'SIE ont été effectuées dans l'intervalle de fréquence de 100 kHz à 10 MHz, à un potentiel de circuit ouvert, avec 10 points par décade, au potentiel de repos, après 30 minutes d'immersion dans l'acide, en appliquant 10 mV de tension alternative de crête à crête. Les courbes de Nyquist ont été faites à partir de ces expériences. Les données d'impédance ont été analysées avec la simulation dans l'Ec-Lab, le logiciel de circuit équivalent [16, 17]. La résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la capacité double couche ( $C_{dl}$ ) ont été déterminées à partir des courbes de Nyquist. Les efficacités d'inhibition ont été calculées à partir des valeurs de résistance de transfert de charge à l'aide de la formule suivante [15, 18]:

$$IE (\%) = 100 \times \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \quad (IV.3)$$

$R_{ct}$  = la résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur ;  $R_{ct} (Inh)$  = la résistance de transfert en présence d'inhibiteur HOT.

Après le test d'impédance en courant alternatif, les mesures de polarisation potentiodynamique de substrat en acier doux dans la solution inhibée et non inhibée ont été numérisées à partir de la direction cathodique jusqu'à la direction anodique,  $E = E_{\text{corr}} \pm 300 \text{ mV}$ , avec une vitesse de balayage de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Les données potentiodynamiques ont été analysées à l'aide du logiciel de polarisation VoltaMaster 4. Les segments linéaires ont été extrapolés des courbes de Tafel anodiques et cathodiques au potentiel de corrosion pour obtenir des densités de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ). A partir des courbes de polarisation obtenues, le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$I = I_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{2.3 \Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2.3 \Delta E}{\beta_c}\right) \right] \quad (\text{IV.4})$$

$\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les pentes de Tafel anodique et cathodique et  $\Delta E$  est l'écart  $E - E_{\text{corr}}$ .

L'efficacité d'inhibition a été évaluée à partir des valeurs mesurées à l'aide de  $I_{\text{corr}}$  selon la relation suivante [16, 17]:

$$IE (\%) = 100 \times \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}(i)}}{I_{\text{corr}}} \quad (\text{IV.5})$$

$I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}(i)$  sont les densités de courant de corrosion pour l'électrode en acier dans les solutions non inhibés et inhibés, respectivement.

#### **IV.2.2.3. Analyse expérimentale par MEB**

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie de surface des spécimens en acier doux. Les échantillons d'acier doux ont été immergés dans des concentrations sélectionnées des inhibiteurs pour une durée de deux heures. Au bout de deux heures, les échantillons ont été prélevés et séchés. La surface de l'échantillon du métal a été analysée par le microscope électronique de ZEISS.

#### **IV.2.2.4. Calcul théorique par DFT**

Les calculs chimiques quantiques ont été effectués pour élucider la corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur et son efficacité inhibitrice. La molécule HOT a été préparée initialement et minimisée en utilisant le programme Avogadro [19] en appliquant la méthode de champ de force MMFF94. Des calculs théoriques des composés étudiés ont été réalisés à l'aide de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) comme mis en oeuvre dans le

package de calcul structure électronique ORCA [20, 21]. Une optimisation de la géométrie a été effectuée dans les solutions aqueuses de méthanol et l'éthanol et les milieux non aqueux (sous vide), en utilisant la B3LYP [22, 23] fonctionnel et en utilisant la base def2-SVP [24] et le def2 / J base auxiliaire [25]. Les résultats des calculs ont été visualisées en utilisant le programme Avogadro [19]. Le but de ce travail était de déterminer s'il existe une relation claire entre l'efficacité d'inhibition déterminée expérimentalement et les données chimiques quantiques pour les inhibiteurs étudiés.

Les Différents paramètres de réactivité globaux ont été calculés tel que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité des électrons (A), l'électronégativité ( $\chi$ ), le potentiel chimique ( $\pi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la douceur globale ( $\sigma$ ), l'électrophile global ( $\omega$ ), la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) et l'énergie associée ( $\Delta E$ ), les pouvoirs électrodonneurs ( $\omega^-$ ) et électroaccepteurs ( $\omega^+$ ), l'électrophile net ( $\Delta\omega_{\pm}$ ), le don de retour ( $\Delta E_{\text{back-d}}$ ), le moment dipolaire et la polarisabilité associés à la molécule HOT.

Selon le théorème de Koopman [26], l'énergie d'ionisation (I) et l'affinité d'électrons (A) sont approximativement égales (avec le signe moins) à la plus haute orbitale moléculaire occupée d'énergie (HOMO) et l'énergie orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), respectivement.

$$I = - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.6})$$

$$A = - E_{\text{LUMO}} \quad (\text{IV.7})$$

HOMO et LUMO sont associés aux capacités de la molécule à donner des électrons (attaque électrophile) et à accepter des électrons (attaque nucléophile), respectivement.

En outre, une petite valeur de la différence d'énergie entre la HOMO et LUMO (gap d'énergie  $\Delta E_{\text{gap}}$ ) indique la réactivité chimique relativement élevée, mais un écart élevé indique une stabilité relativement élevée [27, 28].

$$\Delta E_{\text{Gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.8})$$

Le potentiel chimique  $\mu$ , l'électro-négativité  $\chi$ , la dureté globale  $\eta$ , la douceur  $S$  et l'indice global électrophile  $\omega$  sont définis comme suit [29]:

$\mu$  le potentiel chimique, qui mesure la tendance d'échappement à un électron d'équilibre :

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (\text{IV.9})$$

Où  $\chi$  est l'électro-négativité.

La dureté globale  $\eta$  peut être considérée comme la résistance au transfert de charge :

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (\text{IV.10})$$

La souplesse globale est définie comme l'inverse de la dureté globale :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (\text{IV.11})$$

En utilisant une approximation des différences finies et le théorème de Koopmans, les expressions ci-dessus peuvent être écrites comme suit :

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H) \quad (\text{IV.12})$$

$$\eta \approx -\frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (\text{IV.13})$$

$I$  est le potentiel d'ionisation,  $A$  est l'affinité électronique,  $\epsilon_L$  est l'énergie LUMO et  $\epsilon_H$  est l'énergie HOMO.

L'indice électrophile  $\omega$  représente l'énergie de stabilisation du système quand il est saturé par des électrons provenant de l'entourage :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{IV.14})$$

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) et l'énergie associée ( $\Delta E$ ) à partir de la molécule d'inhibiteur (mol) de métal (M), sont définies en utilisant les équations ci-dessous (équations IV.15 et IV.16), où les indices M et Mol désignent respectivement, la surface métallique et la molécule d'inhibiteur[30, 31].

$$\Delta N = \frac{(\chi_M - \chi_{mol})}{2(\eta_M + \eta_{mol})} = \frac{(\pi_{mol} - \pi_M)}{2(\eta_M + \eta_{mol})} \quad (\text{IV.15})$$

$$\Delta E = -\frac{(\chi_M - \chi_{mol})^2}{4(\eta_M + \eta_{mol})} = -\frac{(\pi_{mol} - \pi_M)^2}{4(\eta_M + \eta_{mol})} \quad (\text{IV.16})$$

$\chi_M$  et  $\chi_{mol}$  désignent l'électronégativité absolue du métal et de la molécule d'inhibiteur, respectivement, et  $\eta_M$  et  $\eta_{mol}$  indiquent la dureté absolue du métal et la molécule de l'inhibiteur, respectivement. Dans cette étude, nous avons utilisé les valeurs théoriques  $\chi_M = 4,06$  eV et  $\eta_M = 3,81$  eV pour le fer, selon RG Pearson [32].

Récemment, deux nouveaux indicateurs globaux de la réactivité chimique ont été proposées [33] pour calculer les pouvoirs électrodonneurs ( $\omega^-$ ) et électroaccepteurs ( $\omega^+$ ) (équations IV.17 et IV.18), qui indiquent respectivement la capacité d'une molécule à donner et d'accepter une petite quantité fractionnaire de la charge.

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I-A)} \quad (IV.17)$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I-A)} \quad (IV.18)$$

De plus, le concept de l'électrophilicité net [34] a été proposé ( $\Delta\omega^\pm$ ), qui souvent atteint sa valeur minimale pour un état stable ou une réaction favorable, (équations IV.19 et IV.20) ont été utilisées pour calculer ce paramètre.

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \quad (IV.19)$$

Ou

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left( \frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad (IV.20)$$

Une autre propriété caractéristique de la réactivité chimique est le don de retour ( $\Delta E_{back-d}$ ) utilisé à des fins de comparaison entre les molécules dérivées (famille de molécules similaires) afin d'estimer la charge qui peut être reçue par chacune des molécules. Le  $\Delta E_{back-d}$  a été calculé à l'aide (l'équation IV.21) proposée récemment par Gomez et al.[35], Comme indiqué dans l'expression suivante :

$$\Delta E_{back-d} = - \frac{(\pi^+ - \pi^-)^2}{4\eta} = - \frac{\eta}{4} \quad (IV.21)$$

### IV.3. Résultats et discussions

#### IV.3.1. Gravimétrie

La méthode la plus simple et la plus précise pour estimer le taux de corrosion est la méthode gravimétrique. Une mesure de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibition (IE%) de HOT à différentes concentrations de l'inhibiteur HOT avec et sans 0,2% de KI a été déterminée par la technique de perte de masse après une heure d'immersion dans une solution de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 298K. L'efficacité de l'inhibition a été évaluée à partir de la vitesse de corrosion calculée (CR) en utilisant l'équation (IV.1).

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.2[4]. Il est évident que les vitesses de corrosion de l'acier diminuent progressivement lorsque la concentration de HOT augmente. Ces données indiquent également que les valeurs de perte de masse de l'acier dans la solution contenant HOT vont diminuées légèrement, ce qui suggère que HOT seul a un petit effet inhibiteur sur la corrosion d'acier. La perte de poids diminue significativement lorsque les deux HOT et KI sont ajoutés, ce qui indique l'effet d'inhibition synergique entre le HOT et KI.

Comme représenté, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'efficacité de l'inhibition maximale est d'environ 85,41% obtenues à 1 mM de la concentration d'inhibiteur. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules adsorbées de HOT avec l'augmentation de la concentration entraîne un retard de la dissolution du métal[4, 14, 15].

**TABLEAU IV. 2.** Paramètres de corrosion obtenue à partir des mesures de perte de poids pour l'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant diverses concentrations de HOT en présence de 0,2% KI à 298 K

Conc. PTT (mM)	Conc. KI (%)	CR (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	IE (%)
<b>Blanc</b>	-	3,0714	-
<b>0,1</b>	-	2,1142	31,17
<b>0,1</b>	0,2	1,3488	56,09
<b>0,5</b>	-	0,9597	68,75
<b>0,5</b>	0,2	0,4778	84,44
<b>1</b>	-	0,4480	85,41

1	0,2	0,2564	91,65
---	-----	--------	-------

### IV.3.2. Effet de la température

La température a un effet plus prononcé sur la vitesse de corrosion électrochimique du métal. L'effet de la température sur la réaction de l'acide de métal inhibée est très complexe. De nombreux changements, tels que la gravure rapide, la désorption de l'inhibiteur ainsi que la décomposition de l'inhibiteur se produisent sur la surface métallique[36]. Des études d'inhibition de corrosion ont été réalisées à différentes températures; les paramètres de corrosion, à savoir, la vitesse de corrosion (CR), la couverture de surface ( $\theta$ ), et l'efficacité d'inhibition (IE%) d'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence et en absence d'inhibiteur HOT et 0,2% de KI à des températures différentes, obtenues à partir des mesures de perte de poids, sont présentés dans le tableau IV.3. Comme on le voit à partir de ce tableau, la vitesse de corrosion augmente tandis que l'efficacité de l'inhibition de HOT diminue avec l'élévation de la température en l'absence et en présence de KI. Cependant, ces valeurs diminuent plus rapidement avec la température dans le cas de HOT seul. Le système à 298 K a donné la plus grande efficacité. L'efficacité maximale de 91,65% a été obtenue pour 1 mM de HOT à 298 K.

En général, la corrosion métallique en milieu acide est accompagnée d'un dégagement de gaz d'hydrogène et l'élévation de température accélère habituellement les réactions de corrosion résultant d'une vitesse de dissolution plus élevée du métal[37]. Une diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température peut être attribuée à la désorption accrue des molécules inhibitrices du procédé d'adsorption de la surface métallique où cette diminution suggérant un mode d'adsorption physique. Mais il y a des cas où se produit une adsorption chimique, bien que l'efficacité d'inhibition diminue avec la température[4, 38, 39].

**TABLEAU IV. 3.** L'efficacité d'inhibition de 1 mM HOT pour la corrosion d'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtenue par des mesures de perte de poids en présence et en absence d'inhibiteur HOT et 0,2% KI à des températures différentes.

T (K)	IE(%)	
	HOT (1 mM)	HOT (1 mM) + 0,2% KI
298	85,41	91,70
303	60,47	83,91

313	51,61	76,32
323	29,07	62,60

#### IV.3.2.1. Thermodynamique et paramètres d'activation

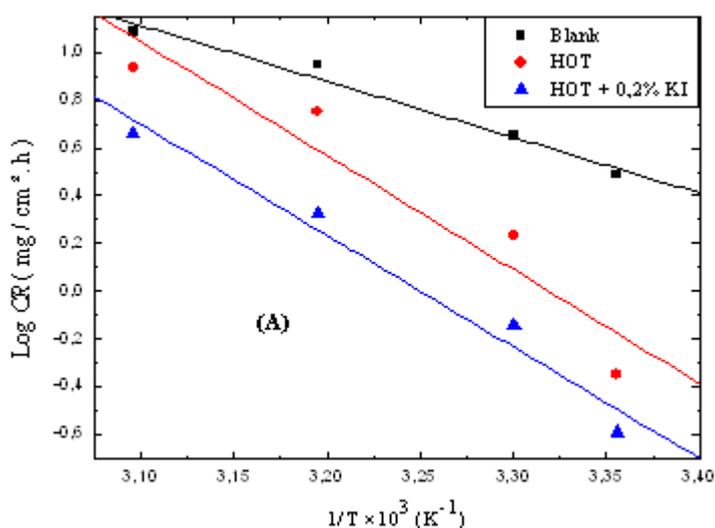
Les Paramètres thermodynamiques et d'activation jouent un rôle important dans la compréhension du mécanisme inhibiteur. Les mesures de perte de poids ont été effectuées dans l'intervalle de température de 298-323 K en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur HOT et KI.

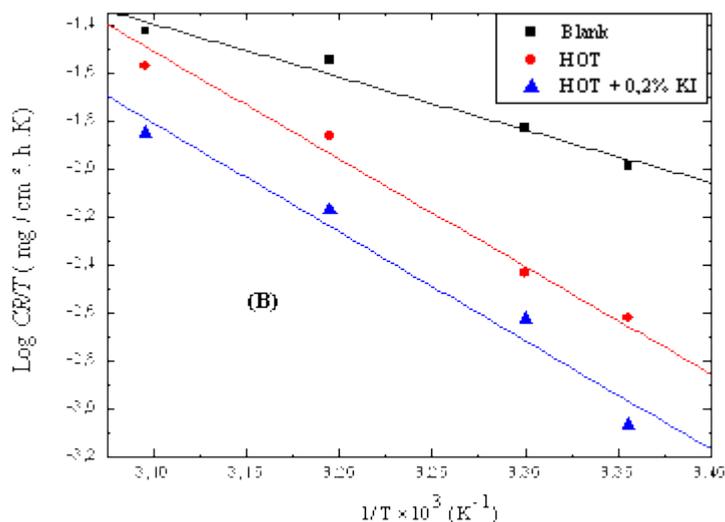
L'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion est calculée en utilisant l'équation d'Arrhénius suivante [4, 40-43]:

$$\text{Log CR} = -\frac{E_a}{2.303 RT} + \log A \quad (\text{IV.22})$$

CR est le taux de corrosion (obtenue à partir des mesures de perte de poids),  $E_a$ : l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, R: la constante universelle constante des gaz ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) et T: la température absolue.

La figure IV.2 représente les courbes d'Arrhenius de la corrosion de l'acier doux en solution 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec ou sans la présence de HOT seul ou le mélange HOT + KI et à des concentrations allant de 0,1 à 1 mM.





**FIGURE IV. 2.** Courbes d'Arrhenius : (a) log CR vs.  $1/T$  ; (B) log (CR / T) par rapport à  $1/T$  pour l'acier doux dans 0,5 M  $H_2SO_4$  en absence et en présence de 1 mM HOT seul et 1 mM HOT + 0,2% de KI

D'après la figure IV.2, la pente ( $-E_a / R$ ) de chaque ligne a été déterminée, et l'énergie d'activation a été calculée à l'aide de ( $E_a = -(\text{pente}) \times 2,303 \times R$ ) et les valeurs de  $E_a$  ont été résumés dans le tableau IV.4.

**TABLEAU IV. 4.** Paramètres d'activation thermodynamiques pour l'acier doux dans 0,5 M  $H_2SO_4$  et en présence de HOT seul et (HOT + KI) obtenues à partir des mesures de perte de masse.

	$E_a$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )	$\Delta H^*$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )	$\Delta S^*$ ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )
<b>0,5 M <math>H_2SO_4</math> (blanc)</b>	44,82	18,34	-40,53
<b>0,5 mM PTT</b>	88,60	35,04	9,96
<b>0,5 mM PTT + 0,2% KI</b>	89,49	37,74	16,15

D'après le tableau IV.4, il est évident que les valeurs d' $E_a$  sont plus élevées en présence de HOT seul et dans le mélange HOT + KI (88,60 et 89,49  $KJ\ mol^{-1}$ , respectivement) par rapport à la valeur du blanc (44,82  $KJ\ mol^{-1}$ ). Ceci est dû à une adsorption physique, où l'adsorption chimique est plus prononcée dans le cas opposé[4, 42, 43]. L'augmentation de la valeur d' $E_a$

dans la solution inhibée indique la formation de barrière à haute énergie contre le processus de corrosion due à la formation de film adsorbé sur la surface de l'acier doux[15, 45]. Comme l'adsorption diminue plus la désorption des molécules d'inhibiteur se produisent parce que ces deux processus opposés sont en équilibre. En raison de plus désorption de molécules d'inhibiteur à des températures plus élevées, une plus grande surface d'acier doux vient en contact avec l'environnement agressif entraînant une augmentation des taux de corrosion avec la température. L'augmentation des valeurs d'Ea confirme une physisorption plus forte des inhibiteurs sur la surface en acier doux. La physisorption est petite mais importante car elle est l'étape précédente de la chimisorption[45, 46].

Les valeurs d'enthalpie d'activation du  $\Delta H^*$  et d'entropie d'activation  $\Delta S^*$  peuvent être calculées en utilisant la formule suivante [4, 15, 42, 43, 47]:

$$CR = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (IV.23)$$

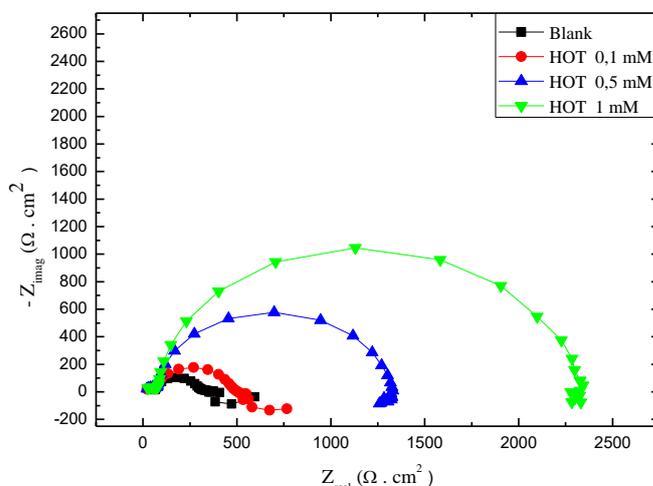
CR est le taux de corrosion,  $\Delta H^*$  est l'enthalpie d'activation,  $\Delta S^*$  est l'entropie d'activation, h est la constante de Planck, et N est le nombre d'Avogadro, respectivement. Un graphique de  $\log(CR / T)$  par rapport à  $1 / T$  (Figure IV.2) a des lignes droites avec une pente de  $(-\Delta H^*/R)$  et l'interception de  $(\log R / Nh + \Delta S^*/R)$  à partir de laquelle l'activation des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^*$  et  $\Delta S^*$ ) sont estimés et énumérés dans le tableau IV.4. Les résultats qui sont présentés dans le tableau IV.4 montrent que l'enthalpie d'activation est toute positive.

Le signe positif de l'enthalpie reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier doux[48]. Les signes positifs de  $\Delta H^*$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution en acier, en présence de HOT. La valeur de  $\Delta S^*$  est plus élevée pour la solution inhibée que celle de la solution non inhibée, ce qui suggère une augmentation du caractère aléatoire en cours à partir des réactifs au complexe activé. L'augmentation des valeurs de l'entropie par l'adsorption de molécules PTT sur la surface métallique de la solution acide peut être considérée comme une quasi-substitution entre l'inhibiteur dans la phase aqueuse et des molécules de H<sub>2</sub>O sur la surface de l'électrode. Dans ces conditions, l'adsorption de molécules HOT a été suivie de la désorption de molécules de H<sub>2</sub>O de la surface de l'électrode. Ainsi l'augmentation d'entropie d'activation est attribuée à l'entropie du solvant (H<sub>2</sub>O) [49, 50]. Dans le cas du mélange (HOT + KI), la valeur de  $\Delta S^*$  est la plus élevée. Ceci peut être attribué au remplacement progressif des molécules d'eau par les ions iodures et par l'adsorption des

molécules HOT sur la surface métallique, ce qui diminue l'étendue de la réaction de dissolution[50].

### IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les résultats des expériences de polarisation potentiodynamiques ont été confirmés par les mesures d'impédance, puisque la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), est une technique puissante dans l'étude des mécanismes de corrosion et des phénomènes d'adsorption. Les mesures relatives à la SIE ont été réalisées pour la corrosion d'acier doux dans 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence d'oxadiazole (HOT) à 298K. Les courbes de Nyquist pour l'acier doux, en absence et en présence d'oxadiazole (HOT) sont présentées sur la figure IV.3.



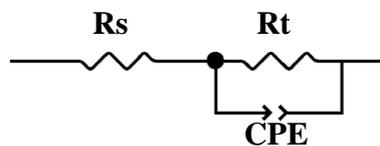
**FIGURE IV. 3.** Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant différentes concentrations de HOT

Le diagramme d'impédance (Nyquist) contient l'enfoncé demi-cercle avec le centre sous axe réel avec une boucle capacitive dans la zone d'haute fréquence (HF), qui peut être attribuée à l'effet de dispersion de fréquence à la suite de la rugosité et non homogène de la surface de l'électrode. Le demi-cercle de HF est attribué à la constante de temps de transfert de charge et de capacité CPE à double couche[51]. Le diamètre de la boucle capacitive en présence de HOT est plus grand que celle de la solution non inhibée et augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ceci indique que l'impédance de la corrosion de l'acier doux augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs[52, 53].

Les limites de fréquence élevée correspondent à la résistance R<sub>s</sub> de la solution (w),

tandis que les limites de fréquence inférieure correspondent à  $(R_{ct} + R)$ . La contribution basse fréquence a montré la réponse cinétique de la réaction de transfert de charge[54].

La capacité est modélisée par un élément de phase constante (CPE) et le modèle correspondant de l'interface par un circuit équivalent de la figure IV.4. Dans ce schéma équivalent, l'élément de phase constante (CPE) est parallèle à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). Quand il y a une réponse en fréquence non-idéale, il est courant d'utiliser des éléments de circuits répartis dans le circuit équivalent. Le plus largement utilisé est le CPE qui a une dépendance de puissance non entier de la fréquence. Dans la plupart des fois, CPE est requis pour la modélisation du comportement de dispersion de fréquence correspondant à différents phénomènes physiques tels que l'hétérogénéité de la surface qui résulte de la rugosité de surface, les impuretés, les dislocations, la distribution des sites actifs, l'adsorption de l'inhibiteur et la formation de couches poreuses.



**FIGURE IV. 4.** Circuit équivalent d'impédance obtenu pour HOT dans 0,5 M de  $H_2SO_4$

L'impédance du CPE est décrite comme suit [4, 39, 47, 55]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-\alpha} \quad (IV.24)$$

$Y_0$  est le coefficient de proportionnalité,  $\omega$  est la fréquence angulaire en  $rad\ s^{-1}$  ( $\omega = 2\pi f$ ) et  $j$  est le nombre imaginaire ( $j^2 = -1$ ), et  $\alpha$  est l'exposant de CPE qui peut être utilisé comme un indicateur de l'hétérogénéité ou la rugosité de la surface. La valeur de  $\alpha$  représente l'écart par rapport au comportement idéal et il se situe entre -1 et 1. Une valeur de -1 est une caractéristique d'une inductance, une valeur de 1 correspond à une résistance, et une valeur de 0,5 peut être affectée à la phénomène de diffusion[51].

Les valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) ont été données en soustrayant l'impédance réelle à haute fréquence à partir d'une basse fréquence de la façon suivante[56]:

$$R_{ct} = Z'_{re} (\text{à basse fréquence}) - Z'_{re} (\text{à haute fréquence}) \quad (IV.25)$$

Les valeurs de la capacité de double couche électrochimique ( $C_{dl}$ ) ont été calculées à la fréquence,  $f_{max}$ , à laquelle le composant imaginaire d'impédance est maximal ( $Z_{max}$ ) par l'équation suivante [39, 57, 58]:

$$C_{dl} = (2\pi f_{max} R_{ct})^{-1} \quad (IV.26)$$

L'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur HOT a été calculée à partir des valeurs de  $R_{ct}$  selon l'équation suivante[59]:

$$IE (\%) = 100 \times \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct(0)}}{R_{ct(inh)}} \quad (IV.27)$$

Lorsque  $R_{ct} (0)$  et  $R_{ct} (inh)$  sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteur, respectivement. Selon le circuit équivalent mentionné ci-dessus, les données expérimentales ont été ajustées très bien. Les paramètres d'impédance telle que la charge de résistance de transfert ( $R_{ct}$ ), la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) et l'efficacité d'inhibition (IE en %) ont été calculées et sont indiquées dans le tableau IV.5.

**TABLEAU IV. 5.** Paramètres électrochimiques d'acier doux en présence de HOT dans la solution 0,5M  $H_2SO_4$  déduisent à partir des données EIS

$C$ (mM)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\mu F$ )	$n$	$R_t$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F$ )	$E$ (%)
<b>Blanc</b>	60,65	4,122	0,8941	247,9	1,823	-
<b>0,1</b>	57,69	4,036	0,8745	451,6	1,632	45,11
<b>0,5</b>	71,8	1,805	0,9465	1256	1,279	80,26
<b>1</b>	77,72	1,505	0,9616	2238	1,199	88,92

On peut voir d'après le tableau IV.5 que les valeurs de  $R_{ct}$  et de  $C_{dl}$  obtenues à partir des mesures d'impédance sont représentées en fonction des concentrations d'inhibiteur HOT. Les valeurs  $R_{ct}$  augmentent et les valeurs  $C_{dl}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et, par conséquent, l'efficacité d'inhibition (IE%) augmente. La double couche entre la surface du métal chargé et la solution est considérée comme condensateur électrique et il est généralement admis que les inhibiteurs de corrosion adsorbés sur la surface métallique résultant en un changement structurel de la double couche et réduit le taux de réaction partielle

électrochimique.

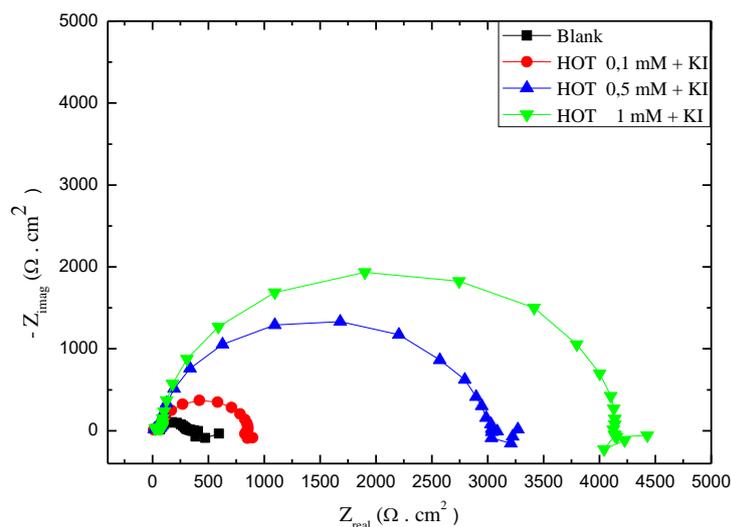
La diminution de la capacité électrique de la surface des électrodes de travail en présence de différents inhibiteurs pourrait être corrélée avec la diminution de la zone corrosive sur les électrodes en surface du fait de l'augmentation de la surface recouverte par les molécules d'inhibiteur adsorbé[60]. Ce qui a conduit à une augmentation de l'efficacité de l'inhibition. La diminution des valeurs  $C_{dl}$  peut être considéré en termes de modèle Helmholtz[61]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} A \quad (IV.28)$$

$\epsilon_0$  est la permittivité de l'air,  $\epsilon$ : la constante diélectrique locale,  $d$ : l'épaisseur de la pellicule et  $A$  est la surface de l'électrode.

En effet, la diminution des valeurs  $C_{dl}$  peut résulter d'une diminution de la constante diélectrique locale et / ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique [62]. La diminution de la  $C_{dl}$  sur l'introduction de HOT à la solution acide indique la présence d'une couche protectrice qui recouvre la surface de l'électrode. L'adsorption de HOT sur la surface de l'acier doux diminue  $C_{dl}$  parce qu'ils déplacent les molécules d'eau et d'autres ions qui ont été initialement adsorbés sur la surface. Avec une concentration plus élevée de chaud, soit l'épaisseur de la couche de protection ou de la couverture de surface par HOT augmenté en raison de plus HOT électrostatiquement adsorbé sur la surface d'électrode[47] [58]. IE% augmente avec la concentration de l'inhibiteur, l'efficacité de l'inhibition maximale a été obtenue pour la concentration à chaud à 1 mM. Les deux méthodes électrochimiques (mesure de la polarisation et l'étude de la SIE) offrent presque la même tendance.

Les diagrammes d'impédance pour l'acier doux dans 0,5 M de  $H_2SO_4$  avec et sans le mélange de 0,2% KI + 1 mM de HOT à 298 K sont représentés sur la Figure IV.5.



**FIGURE IV. 5.** Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant différentes concentrations de HOTA en présence de 0,2% KI

Comme il est montré dans le tableau IV.6, les valeurs de  $R_{ct}$  augmentent en la présence d'ions iodures indiquant l'inhibition du processus de corrosion alors que les valeurs de capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) diminuent, ce problème pourrait être lié au remplacement progressif des molécules de H<sub>2</sub>O et / ou les ions OH<sup>-</sup> par des ions I<sup>-</sup> sur la surface d'acier doux et par conséquent de réduire les sites actifs nécessaires à la réaction de dissolution couplée, impliquant des ions hydroxyle tel que proposé par Okafor et Yugui Zheng [63] pour le fer dans la solution de sulfate.

Une vue similaire a également lieu par Bartos et Hackerman pour le fer dans l'acide chlorhydrique. L'effet inhibiteur d'ions iodure est souvent attribué à son adsorption sur la surface du métal qui dépend de son grand rayon ionique et de sa haute hydrophobicité [58, 61, 62, 64].

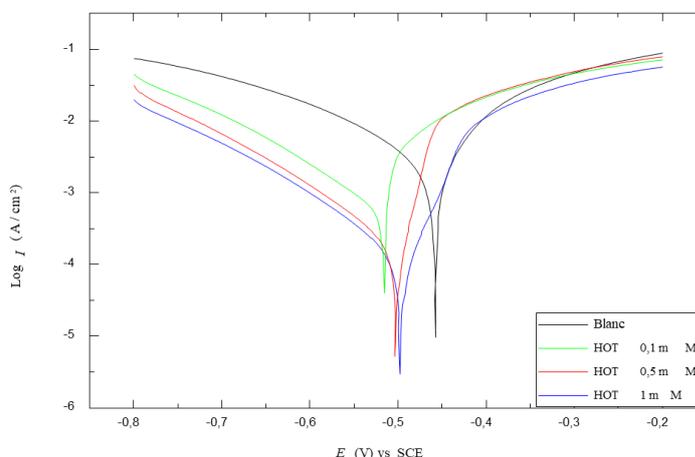
**TABLEAU IV. 6.** Paramètres d'impédance en courant alternatif pour l'acier doux pour des concentrations choisies de l'inhibiteur HOTA dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C$ (mM)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$Q$ ( $\mu F$ )	$n$	$R_t$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F$ )	$E$ (%)
<b>Blanc</b>	60,65	4,122	0,8941	247,9	1,823	-
<b>0,1</b>	59,34	2,11	0,9394	805,2	1,398	69,21
<b>0,5</b>	72	1,534	0,9616	2934	1,236	91,55

1	83,28	1,264	0,976	4081	1.11	94,93
---	-------	-------	-------	------	------	-------

### IV.3.4. Mesures de Polarisation

Les mesures de polarisation sont adaptées pour surveiller la progression et les mécanismes des réactions partielles anodiques et cathodiques. Les expériences de polarisation potentiodynamiques ont été entreprises pour déterminer l'effet des réactions partielles anodiques ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ) et cathodiques ( $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ ) du processus de corrosion[65]. Les courbes de polarisation potentiodynamiques anodiques et cathodiques en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HOT après une immersion de 30 min à 298 K sont représentées sur la figure IV.6.



**FIGURE IV. 6.** Courbes de polarisation potentiodynamiques d'acier doux dans 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour différentes concentrations de HOT à 298 K.

Le tableau IV.7 présente les valeurs des paramètres de corrosion électrochimique : le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , la densité du courant de la corrosion  $I_{\text{corr}}$ , la pente de Tafel  $b_c$ , et l'efficacité d'inhibition de la corrosion  $\text{IE}\%$  d'acier doux dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec différentes concentrations de HOT. Les densités du courant de la corrosion ont été estimées par l'extrapolation de Tafel à partir des courbes anodiques et cathodiques au potentiel de corrosion en circuit ouvert.

**TABLEAU IV. 7.** Paramètres de polarisation potentiodynamiques pour la corrosion d'acier doux dans 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec diverses concentrations de HOT en absence et en présence de 0,2% KI à 298 K.

Conc. (mM)	Conc. KI (%)	$E_{corr}$		$I_{corr}$ ( $\mu A / cm^2$ )	$b_c$ (mV / dec)	$b_a$ (mV / dec)	IE (%)
		(mV par rapport à SCE)					
<b>Blanc</b>	-	-464		6520	367	242,1	----
<b>0,1</b>	-	-507		2300	239,4	189,4	64,72
<b>0,1</b>	0,2	-517		1680	223,7	171,8	74,23
<b>0,5</b>	-	-494		690	160,6	124,7	89,42
<b>0,5</b>	0,2	-503		416	168,6	120,1	93,62
<b>1</b>	-	-495		367	138,8	107,4	94,37
<b>1</b>	0,2	-498		89	168,2	116,9	95,56

Le tableau IV.7 montre que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur a entraîné une augmentation de l'efficacité d'inhibition. Il ressort de ces résultats que les valeurs  $I_{corr}$  diminuent considérablement en présence de l'inhibiteur. Ainsi, IE (%) augmente avec la concentration en inhibiteur, pour atteindre une valeur de 94,37% à 1 mM. La présence de HOT provoque une diminution marquée du taux de corrosion décale les courbes anodiques et cathodiques des courbes de valeurs de densités de courant inférieures. Cela peut être attribué à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface corrodée[4, 39, 66]. Les courbes de polarisation cathodique sont sous la forme de lignes droites indiquant que la réaction de réduction à l'hydrogène sur la surface de l'acier se fait par un mécanisme d'activation pur. L'addition de HOT varie légèrement la valeur de la pente  $b_c$  de la cathode. Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction de protons est sensiblement non affecté par l'addition de l'inhibiteur.

Le léger changement à la fois  $b_c$  et  $b_a$  indique que le mécanisme de corrosion de l'acier ne change pas. L'action de HOT se traduit par une réduction des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition de HOT réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions  $H^+$ . Cependant, à des potentiels supérieurs à -300 mV, HOT ne montre aucun effet sur les courbes d'anode. Selon Li et al. [66] Si le déplacement dans  $E_{corr}$  est de plus de  $\pm 85$  mV / ECS relative à E (potentiel de corrosion de l'ébauche), l'inhibiteur peut être considéré comme un type cathodique ou anodique. Si le changement de  $E_{corr}$  est inférieure à 85 mV, l'inhibiteur de corrosion peut être considéré comme un type

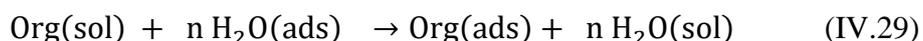
mixte[4, 39, 67, 68]. Mais le déplacement maximal dans le cas présent est inférieure à 53 mV / ECS, ce qui indique que HOT agit comme inhibiteur du type mixte. Toutefois, le décalage des valeurs  $E_{\text{corr}}$  vers le sens négatif sur l'augmentation de la concentration du dérivé oxadiazole suggère un contrôle cathodique sur la réaction.

#### IV.3.4.1. Courbes de polarisation pour l'inhibition synergique de HOT et KI

Tous les paramètres électrochimiques sont également présentés dans le tableau IV.7. Le mélange de HOT / KI ne se déplace pas en évidence le potentiel de corrosion, ce qui indique que le mélange HOT / KI agit également comme un inhibiteur de type mixte [69]. Les pentes de Tafel  $ba$  et  $bc$  changent lors de l'addition du mélange de HOT / 0,2% KI, ce qui signifie que les molécules d'inhibiteur sont adsorbées sur les deux sites anodiques et cathodiques résultant en une inhibition de dissolution anodique et des réactions de réduction cathodique. Lors de l'addition du mélange HOT / KI,  $I_{\text{corr}}$  diminue fortement en comparant soit avec HOT seul ou bien avec KI seul en solution de 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ce qui signifie que la corrosion d'acier est considérablement retardée, ce qui indique que le mélange HOT/ KI agit comme un bon inhibiteur en solution.

#### IV.3.5. Isotherme Adsorption et paramètres thermodynamiques

Il est bien reconnu que la première étape dans l'inhibition de la corrosion métallique est l'adsorption des molécules organiques d'inhibiteur à l'interface métal / solution et que l'adsorption dépend de la composition chimique de la molécule, la température et le potentiel électrochimique à l'interface métal / solution. En fait, les molécules du solvant  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent aussi adsorbées à l'interface métal / solution. Ainsi, l'adsorption des molécules organiques d'inhibiteur de la solution aqueuse peut être considérée comme un processus quasi-substitution entre les composés organiques dans la phase aqueuse [Org (sol)] et les molécules d'eau à la surface d'électrode [ $\text{H}_2\text{O}$  (ads)] telle que représentée dans Eq. (IV.29)[4, 18, 70]:



Org (sol) et Org (ads) sont les molécules organiques dans la solution aqueuse qui sont adsorbées à la surface du métal. Bien que  $\text{H}_2\text{O}$  (ads) est la molécule d'eau sur la surface métallique dans laquelle  $n$  est le coefficient qui représentent les molécules d'eau remplacées par une unité de dérivé oxadiazole.

Le comportement d'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface métallique qui explique leur mécanisme d'inhibition[71, 72]. Plusieurs isothermes d'adsorption peuvent être utilisées pour évaluer le comportement d'adsorption des inhibiteurs. L'isotherme Langmuir d'adsorption est la meilleure description du comportement d'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface en acier doux, qui obéit à l'équation (IV.31) suit que[73, 74]. La couverture de surface ( $\theta$ ) est souvent utilisée pour l'adsorption d'inhibiteur de caractère. Les valeurs de  $h$  ont été évaluées à partir de la mesure de la perte de poids. La couverture peut être obtenue à partir de la mesure de la perte de poids par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{CR_0 - CR}{CR_0} \quad (IV.30)$$

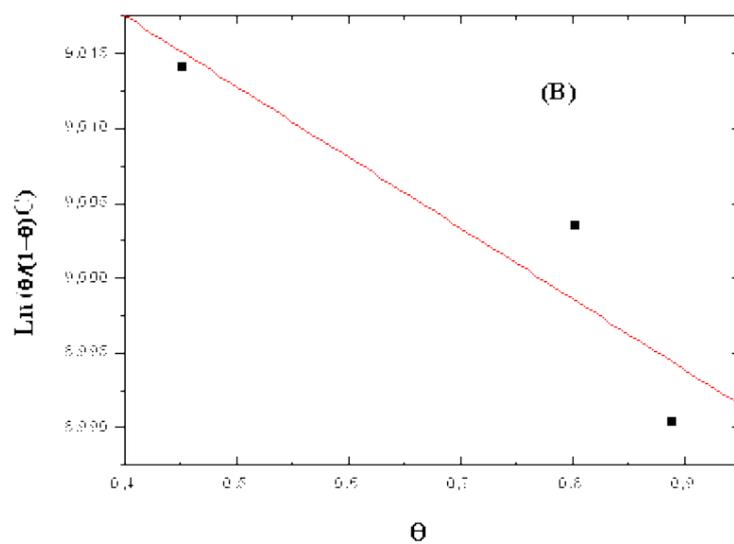
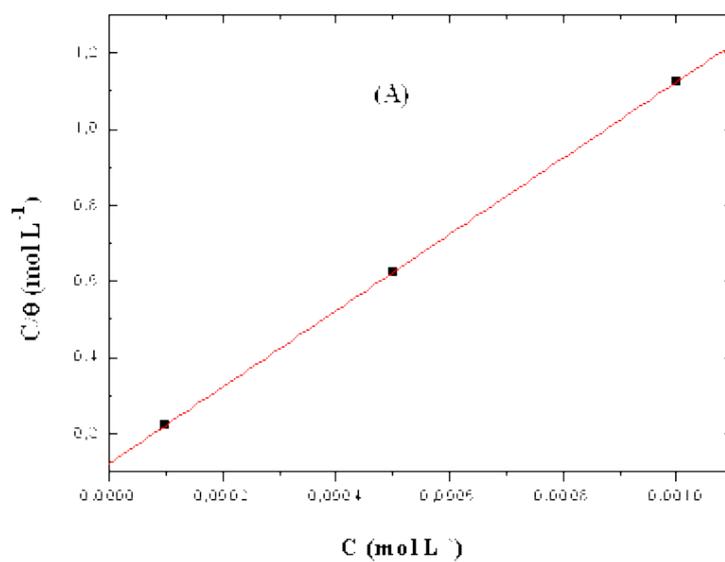
Des tentatives ont été faites aux valeurs de  $\theta$  selon diverses isothermes, y compris Langmuir, Frumkin, Freundlich et Temkin isothermes comme suit[4, 15, 18, 75]:

**Langmuir :**  $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (IV.31)$

**Frumkin :**  $\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2f\theta) = KC \quad (IV.32)$

**Temkin :**  $\exp(f\theta) = KC \quad (IV.33)$

$\theta$  est la couverture de surface,  $K$  est la constante d'équilibre d'adsorption-désorption,  $C$  est la concentration de l'inhibiteur et  $f$  est le facteur de inhomogénéité énergétique. Encore une fois, les mesures de perte de poids ont été utilisées dans cette expérience avec la gamme de concentrations 0.1-0.5-1 mM à 298 K.



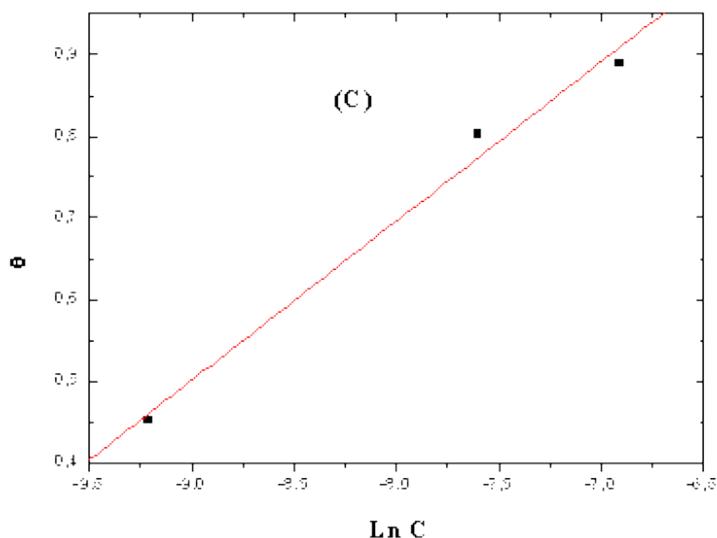


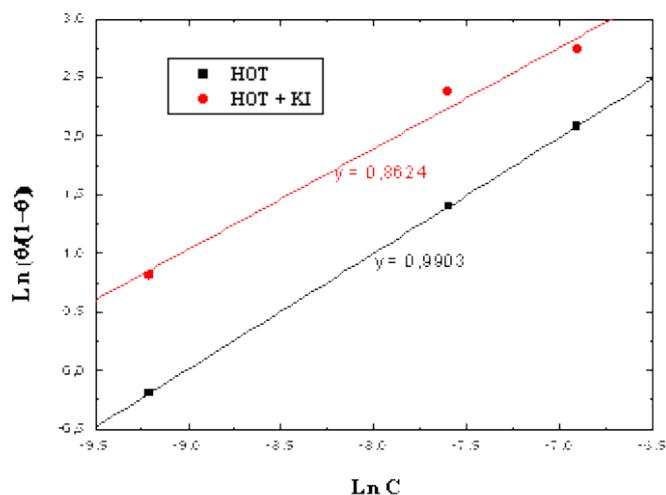
FIGURE IV. 7. Isothermes de (A) Langmuir, (B) Frumkin et (C) Temkin pour l'adsorption de HOT sur la surface d'acier doux dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure IV.7, où la valeur R<sup>2</sup> pour l'isotherme de Langmuir (Fig. IV.7A) est de 0,99983, pour l'isotherme de Frumkin (Fig. IV.7B) a été de 0,69855 et de 0,97588 pour l'isotherme de Temkin (Fig. IV.7C). De cette observation, il est conclu que l'isotherme de Langmuir montre la meilleure corrélation avec les données expérimentales.

L'isotherme du modèle thermodynamique cinétique [76] est donné par:

$$\ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) = \ln K' + y \ln C \quad (\text{IV.34})$$

K est une constante, et y est le nombre de molécules d'inhibiteur occupant un site actif. Une courbe de Ln ( $\theta/1-\theta$ ) par rapport à Ln C donne une ligne droite de décentration y et ordonnée à l'origine de Ln K, comme représenté sur la figure IV.8. L'équilibre constant correspondant à isotherme d'adsorption est donné par  $K = K'^{1/y}$ . La valeur de  $y > 1$  implique la formation de couches multiples de l'inhibiteur sur la surface du métal. Valeur de  $y < 1$ , on entend une molécule d'inhibiteur donné occupera plus d'un site actif. Le comportement des constantes d'équilibre obtenu à partir du modèle de Langmuir était similaire aux valeurs obtenues par le modèle cinétique thermodynamique.

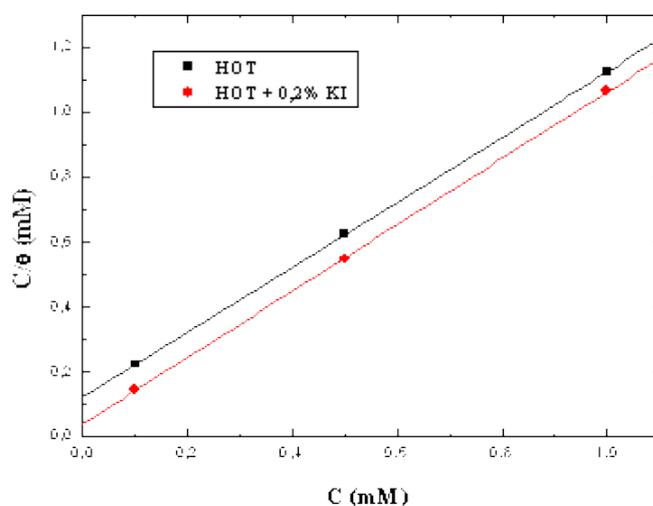


**FIGURE IV. 8.** Modèle cinétique-thermodynamique pour l'adsorption de HOT sur la surface d'acier doux dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'énergie libre de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  d'adsorption, peut également être calculée en utilisant l'équation suivante [4, 15, 18, 39, 75]:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = - RT \ln (55,5 K_{\text{ads}}) \quad (\text{IV.35})$$

55,5 est la concentration molaire de l'eau, R est la constante universelle des gaz et T est la température en K.



**FIGURE IV. 9.** Isotherme d'adsorption de Langmuir pour HOT et (HOT + KI) sur la surface d'acier doux dans 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à partir des mesures relatives à l'EIS

La valeur calculée de l'énergie libre de l'adsorption a été jugée  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -32,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $-35,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$  HOT seul et mélange HOT/KI respectivement, où l'équilibre d'adsorption-désorption valeur de K est constant obtenu à partir de la régression linéaire de Langmuir isotherme ( $8240,63 \text{ L.mol}^{-1}$  HOT seul et de  $25316,46$  pour le mélange HOT/KI). Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  indiquent la spontanéité de l'adsorption de molécules d'inhibiteur sur la surface MS. Il est bien connu que les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  environ  $-20 \text{ kJ/mol}$  ou plus faibles sont compatibles avec une adsorption physique de l'inhibiteur par une faible Van der Waals entre les molécules chargées et métal chargé considérant qu'une valeur plus négative que  $-40 \text{ kJ/mol}$  broche -Point la chimisorption par partage de charge ou le transfert de l'inhibiteur au métal atome pour former un type de liaison de coordination[77-79]. Cependant, dans la pratique adsorption des molécules organiques ne sont pas considérées comme un simple physique ou un procédé d'adsorption chimique[4, 39].

Les valeurs calculées de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  qui sont dans l'intervalle de  $-20$  à  $-40 \text{ kJ/mol}$  pour l'inhibiteur étudié suggèrent une adsorption mixte de chimisorption et physisorption[80]avec une nature physique prédominante. En raison des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'acier doux, on peut supposer que l'adsorption se produit d'abord en raison de l'interaction électrostatique, puis l'élimination des molécules d'eau de la surface est accompagnée par une interaction chimique entre la surface métallique et la adsorbat[49, 78, 81-83].

### IV.3.6. Effet synergique

Les halogénures ont été rapportés pour inhiber la corrosion de certains métaux dans des acides forts, et cet effet dépend de la taille ionique et de la charge, le champ électrostatique mis en place par la charge négative de l'anion sur les sites d'adsorption et de la nature et de la concentration de l'ion halogénure. Il a également été rapporté que l'effet augmente inhibitrices dans l'ordre  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , ce qui semble indiquer que le rayon d'ions halogénure peut avoir un rôle important à jouer. Par exemple, l'ion iodure (rayon :  $135 \text{ pm}$ ) est plus prédisposée à adsorption est que l'ion bromure (rayon:  $114 \text{ pm}$ ) ou l'ion chlorure (rayon:  $90 \text{ pm}$ )[63, 64, 84-97].

Les paramètres synergiques ont été calculés à l'aide de la relation navire initialement donnée par Aramaki et Hackerman et signalé d'autre, où [68, 86, 98-108]:

$$S = \frac{1 - IE_{1+2}}{1 - IE'_{1+2}} \quad (\text{IV.36})$$

Lorsque,  $IE_{1+2} = (IE_1 + IE_2) - (IE_1 \times IE_2)$ ;  $IE_1$  est l'efficacité d'inhibition (pas exprimée en pourcentage) de la substance 1 (HOT),  $IE_2$  est l'efficacité d'inhibition de la substance 2 (KI),  $IE_{1+2}$  est la carence d'inhibition mesurée pour la substance 2, en combinaison avec la substance 1.  $S$  approche 1 lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les composés inhibiteurs existe, tandis que  $S > 1$  points à un effet synergique. Dans le cas de  $S < 1$ , l'adsorption de chaque composé antagonise l'adsorption des autres [99-103, 107, 109]. Les valeurs de  $S$  sont données dans le Tableau IV.8.

**TABLEAU IV. 8.** Valeurs des paramètres de synergie ( $S$ ) pour différentes concentrations de HOT

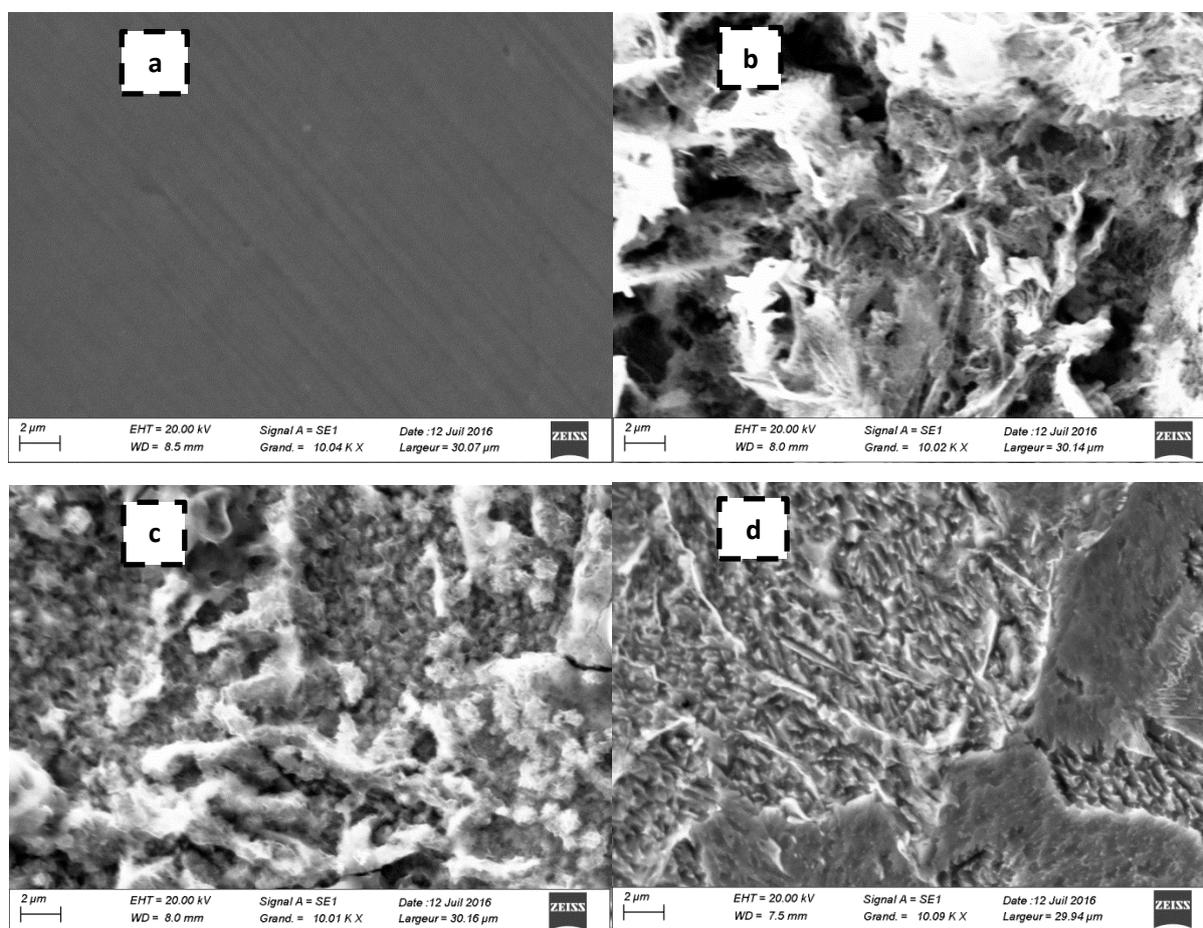
<i>Conc. PTT (mM)</i>	<i>S</i>
<i>0,1</i>	<i>0,89</i>
<i>0,5</i>	<i>1.17</i>
<i>1</i>	<i>1.09</i>

Les valeurs de  $S$  indiquées dans le Tableau IV.8 sont supérieures à l'unité, ce qui suggère que l'amélioration de l'efficacité inhibitrice provoquée par l'addition d'ions iodure à HOT est uniquement due à l'effet synergique. Cet effet synergique augmente avec l'augmentation de la concentration de HOT. L'effet inhibiteur synergique provoqué par les concentrations des ions iodure et de HOT sur la corrosion d'acier doux dans 0,5 M de  $H_2SO_4$  peut être expliqué comme suit ; Les fortes chemisorptions d'ions iodure sur la surface du métal est responsable de l'effet synergique de l'ion iodure, en combinaison avec HOT dans leurs formes cationiques. Les inhibiteurs sont ensuite absorbés par l'attraction de Coulomb sur la surface métallique où les ions iodure sont déjà absorbés par chemisorption.

#### **IV.3.7. Analyses par MEB**

Les morphologies de la surface de l'acier doux spécimens exposés à 0,5M  $H_2SO_4$  en l'absence et en présence de 0,5 mM de HOT sont présentées sur les figures IV.10 (a), IV.10 (b), IV.10 (c) et IV.10 (d). La figure IV.10 (a) montre l'image MEB de la surface de l'acier doux poli avant de placer l'échantillon dans 0,5 M de  $H_2SO_4$ . La figure IV.10 (b) montre que la surface est fortement corrodée, et il y a une formation de différentes formes des produits de corrosion (oxydes de fer) sur la surface en l'absence de l'inhibiteur, et la surface entière est

couverte par une échelle en forme de produit de corrosion noir. La caractéristique morphologique de la surface inhibée avec l'addition de 0,5 mM de HOT est représentée sur la figure IV.10 (c). En comparant ces micrographies, il semble, qu'en présence de l'inhibiteur, la surface du matériau d'essai est remarquablement améliorée par rapport à son sousesse. La surface lissante aurait été provoquée par l'adsorption des molécules inhibitrices sur elle. Mais le regard de plus près de ces sites révèle que les inhomogénéités sont dues aux défauts de structure du substrat métallique et que ces sites sont également couverts par le film inhibiteur. Cette observation explique également les valeurs d'efficacité élevée d'inhibitions obtenues au cours des études de perte de poids du système inhibiteur. Aucun dommage attendu lignes de polissage sont observées dans la micrographie après l'addition d'ions iodure dans la solution corrosive (Figure IV.10d).



**FIGURE IV. 10.** Image de MEB de la surface d'acier doux après l'immersion pendant 2 h dans une solution de 0,5 M de  $H_2SO_4$  (Blanc) à 298K : (a) Avant immersion (b) Après immersion et sans inhibiteur (c) avec l'inhibiteur (HOT) (d) avec l'inhibiteur et en présence de 0.2%

### IV.3.8. Calculs par DFT

Les études théoriques ont un rôle immense dans la conception et le développement d'inhibiteurs de corrosion puisque la plupart des indices chimiques quantiques dépendent des structures moléculaires qui, affectent à son tour l'efficacité d'inhibition. En vue d'effectuer les études théoriques sur l'inhibition des dérivés 1,3,4-oxadiazole donnés dans le tableau IV.9 sur la corrosion de l'acier doux, des calculs chimiques quantiques à l'aide de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) ont été utilisés. DFT est l'une des plus prometteuses théories utilisées qui peuvent jeter la lumière sur la réactivité et la stabilité des entités chimiques et ce qui convient à souligner l'interdépendance de la structure électronique et l'inhibition efficacité.

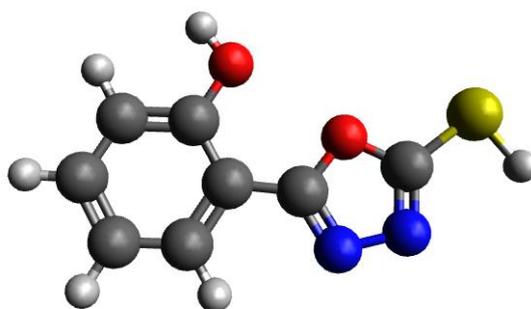
La figure IV.12 montre les distributions et les niveaux d'énergie de la HOMO et LUMO orbitales calculée en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie pour le composé du titre, les graphiques a été réalisés grâce à Gabedit. Les phases positives et négatives sont représentées dans la couleur bleue et rouge, respectivement. Les orbitales moléculaires frontalières jouent un rôle important dans les propriétés électriques et optiques[110]. La HOMO représente la capacité de donner un électron, LUMO comme un accepteur d'électrons. La différence entre l'HOMO énergétique et LUMO est appelée  $\Delta E$ , ce paramètre est très utile dans la chimie quantique et peut être utilisé pour prédire la stabilité du complexe formé, généralement la diminution de l'écart d'énergie est liée à une augmentation de l'efficacité de l'inhibition[111-117].

Selon la figure IV.12, HOMO est principalement localisé sur le centre métallique, la LUMO localisée sur le ligand. Les énergies HOMO et LUMO sont -6,0720 eV et -1,3750 eV en phase gazeuse, d'où l'écart est -4,6970, cet écart d'énergie indique que la structure du titre est stable. La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome Fe est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . L'orbitale incomplètement occupé 3p de Fe pourrait se lier avec HOMO de HOT, alors que l'orbitale 3s remplis pourrait interagir avec LUMO de HOT[118, 119].

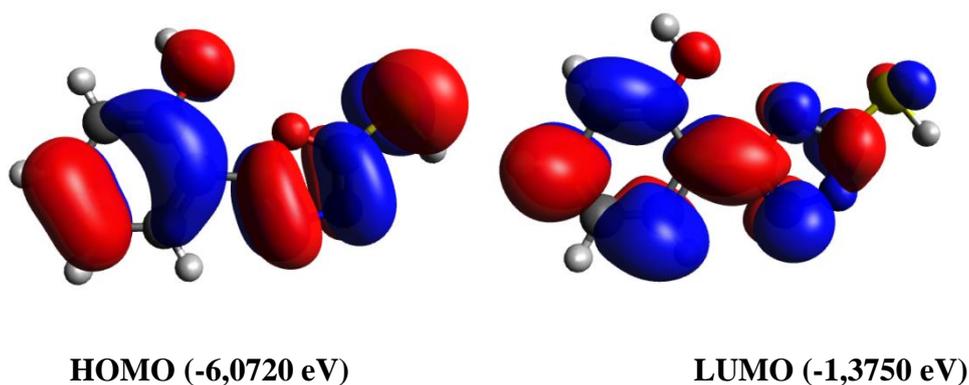
Selon certaines études[120], Le paramètre de  $\chi$  est lié au potentiel chimique et la valeur plus élevée des moyens  $\chi$  de performance mieux inhibitrices. Le paramètre de  $\sigma$  est réciproque à r, donc une grande valeur de  $\sigma$  est liée à une plus grande efficacité. Les valeurs de la performance présentent inhibitrices  $\Delta N$  résultat de dons d'électrons. Si  $\Delta N < 3,6$ , l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de donner des électrons à la surface du métal. L'écart énergétique  $\Delta E (E_{LUMO} - E_{HOMO})$  devrait être faible pour un inhibiteur pour

une bonne interaction avec la surface métallique. Il a également signalé que les mesures de valeur la capacité d' $\Delta N$  un composé chimique à transférer ses électrons au métal si  $\Delta N > 0$  et vice versa si  $\Delta N < 0$  [114, 117, 121-123]. Dans cette étude, la valeur positive de  $\Delta N = 0,1196$  présenté dans le tableau IV.9, suggèrent la grande capacité de HOT à électrons à la fait un don de surface MS.

Les charges Mulliken (MC) d'atomes définissent les centres d'adsorption dans la molécule d'inhibiteur, dans ce travail, MC des atomes HOT ont été calculées en utilisant la méthode DFT au B3LYP / Def2-SVP-def2 / niveau J de la théorie en phase gazeuse[124]. Il peut être observé dans le tableau IV.10 et la figure IV.13 que l'ensemble des hétéroatomes ont des densités de charge de haute négatives ce qui implique que le site réactif le plus probable pour l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier doux est situé sur ces atomes. Il est admis par plusieurs auteurs que l'hétéroatome chargé plus négativement est, plus est sa capacité à adsorber sur la surface métallique par un de type accepteur de donneur réaction. on souligne également que les atomes d'azote et d'oxygène ont les plus fortes densités de charge négative et pourrait former la centres d'adsorption[111, 117, 125, 126].



**FIGURE IV. 11.** Structure optimisée d'une molécule de HOT en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie.



**FIGURE IV. 12.** HOMO et LUMO orbitales pour HOT calculés en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie.

**TABLEAU IV. 9.** Valeurs d'énergies calculées, dureté chimique, électronégativité, le potentiel chimique, l'indice de électrophile pour HOT en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie.

$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-6,0720
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-1,3750
Gap = $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-4,6970
I	6,0720
A	1,3750
potentiel chimique ( $\mu$ )	-3,7235
Électronégativité ( $\chi$ )	3,7235
dureté chimique ( $\eta$ )	2,3485
produits chimiques (S)	0,4258
indice électrophile ( $\omega$ )	2,9518
( $\Delta N$ )	0,1196
( $\Delta E$ )	0,0137
Électrodonneurs ( $\omega^-$ )	5,1071
Electroaccepting ( $\omega^+$ )	1,3836
électrophilicité net ( $\Delta\omega \pm$ )	-3,7235
Rétrodonation ( $\Delta E_{\text{back-d}}$ )	-0,5871
Moment dipolaire (Debye)	3,8785
Polarisabilité	124,0671

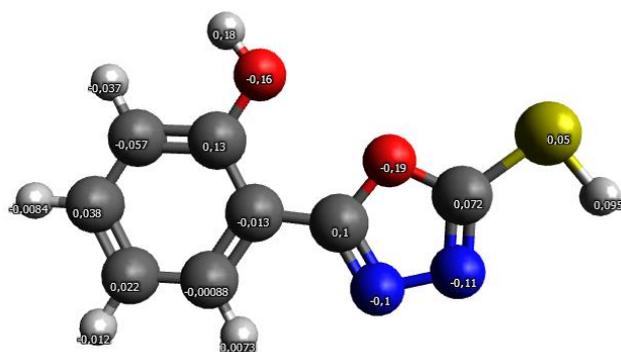


FIGURE IV. 13. Charges de Mulliken pour HOT en phase gazeuse à la B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie

TABLEAU IV. 10. Charges atomiques de Mulliken de la molécule HOT en phase gazeuse en utilisant la DFT au B3LYP / Def2-SVP-def2 / J niveau de la théorie.

Atomes	Mulliken charges	Atomes	Mulliken charges
0 C	-0,056648	10 C	0.103082
1 C	0.134274	11 O	-0,192627
2 C	-0,013076	12 C	0.071574
3 C	-0,000876	13 N	-0,103578
4 C	0.022407	14 N	-0,111342
5 C	0.037779	15 S	0.050027
6 H	-0,037214	16 H	0.095076
7 H	0.007310	17 O	-0,164711
8 H	-0,012048	18 H	0.179031
9 H	-0,008439		

#### IV.4. Conclusions

- L'oxadiazole synthétisé HOT montre une bonne efficacité inhibitrice via la corrosion d'acier doux dans une solution de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les vitesses de corrosion d'acier diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur HOT augmente. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et avec la diminution de la température, l'efficacité inhibitrice maximale

est d'environ de 91,65% pour 1 mM de HOT.

- L'étude de l'SIE montre que le dérivé oxadiazole étudié inhibe la corrosion par un mécanisme d'adsorption.
- L'adsorption de HOT sur la surface d'acier doux en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se trouve à obéir l'isotherme d'adsorption de Langmuir et que HOT agit comme un inhibiteur du type mixte en retardant les réactions de corrosion anodiques et cathodiques avec un effet prédominant sur la réaction cathodique.
- Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  obtenues à partir de cette étude indiquent que le HOT a été fortement adsorbé sur la surface d'acier et que le mécanisme d'adsorption de cet inhibiteur sur l'acier doux est à la fois chimisorption et physisorption.
- La présence de KI améliore fortement les performances d'inhibition de HOT et il y a une synergie entre le HOT et le KI. L'ajout du KI à la solution améliore l'efficacité inhibitrice de HOT. L'adsorption de HOT est stabilisée par la présence d'ions iodure dans 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Les études morphologiques de surface (MEB) ont montré qu'il a une formation d'un film protecteur de l'inhibiteur HOT sur la surface de l'électrode.
- L'approche mécanique quantique pourrait bien être en mesure de prévoir des structures moléculaires qui sont mieux pour l'inhibition de la corrosion.
- Les valeurs de l'efficacité d'inhibition obtenues à partir de la perte de masse et des mesures électrochimiques sont en bon accord et les calculs théoriques fournissent un bon soutien aux résultats expérimentaux.

---

***CONCLUSION GENERALE***

---

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'inhibition de la corrosion d'acier doux par quelques composés organiques en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Les composés étudiés sont deux composés synthétisés, à savoir le 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (PTT) et le 5-(2-hydroxyphenyl) - 1,3,4-oxadiazole-2-thiol (HOT).

Le travail mené sur le PTT et l'HOT a révélé que ces inhibiteurs sont de bons inhibiteurs contre la corrosion de l'acier doux en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. D'autre part, l'étude ayant trait aux dérivés de triazole nous a permis de remarquer que la PTT est plus efficace que l'autre composé dans le milieu considéré (HOT). Il a été constaté aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint les valeurs de 91.6% pour le PTT et 89.4% pour le HOT à 5x10<sup>-4</sup>M ; de 97.7% pour le PTT et 93.6% pour le HOT à 0.5 M en présence de 0,2% de KI.

En somme, la meilleure efficacité inhibitrice de dérivé triazole (PTT) par rapport à celle de la HOT peut être due principalement aux plus fortes interactions des électrons  $\pi$  du groupe aromatique et au doublet de l'hétéroatome supplémentaire avec la surface du métal. L'action de la densité électronique de l'atome de soufre présent dans les deux structures ne semble pas avoir un rôle privilégié dans la protection contre la corrosion.

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.

L'adsorption des différents composés testés sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. L'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  semble être un paramètre important dans la détermination de la nature de l'adsorption., ses valeurs ont permis de proposer que l'adsorption de ces derniers est de nature chimique avec une tendance à la physisorption.

## *Conclusion Générale*

---

Les manipulations effectuées à différentes températures ont montrés que tous les inhibiteurs sous investigation sont efficaces dans l'intervalle de température exploré. Par ailleurs, les valeurs des énergies apparentes d'activation ont permis de conclure que lorsque la température augmente les énergies d'activation en présence d'inhibiteur augmentent ce qui confirme la nature physi-sorptive de l'adsorption de ces composés sur la surface du matériau testé à haute température. Ce résultat nous laisse penser que l'élévation de la température est accompagnée par une diminution de la densité électronique autour des centres actifs des molécules inhibitrices.

Enfin, une corrélation entre l'efficacité inhibitrice issue de différentes méthodes 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.

L'étude réalisée a mis en relief les performances considérables des composés testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cependant il est intéressant que cette étude soit poursuivie en examinant entre autres :

- l'état des surfaces métalliques recouvertes de films protecteurs en faisant appel à la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).
- l'étude de l'inhibition de la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs par les mêmes composés.

---

***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

---

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### **CHAPITRE I**

- [1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, (1994).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs (1969).
- [3] A. Chetouani, B. Hamouti, A. Aouniti, T. Benhadda, Prog. Org. Coat., 45, 373 (2002).
- [4] O.Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [5] Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, chimie industrielle, 2<sup>ème</sup> édition, (1999) 240-241.
- [6] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, (1998).
- [7] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press, Oxford, (1993) 488.
- [8]L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New-York, p. 196 (1960).
- [9] I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, Werkst. Korros., 24, 702 (1973).
- [10] D.D.N. Singh, R. S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, Br. Corros. J., 14, 235 (1979).
- [11] E. S. Ivanov, Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy, Moscow (1986).
- [12] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci., 45, 33 (2003).
- [13] [C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, (2002).
- [14] Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79.
- [15] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [16] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford, (1993) 489.
- [17] R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [18] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe and corrosion, (1968) 407.

- [19] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Electrochimica Metallom*, 3, 407 (1968) 407.
- [20] N. Hackerman, A.C. Makrides, *J. of Ind. And Eng. Chem.* 46 (1954) 523.
- [21] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [22] I. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, Mc Graw-Hill, (1981).
- [23] C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [24] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [25] G. Trabanelli, V. Carassiti, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York (1970).
- [26] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent, 10179 (2002).
- [27] E. Schaschl. *NACE Corrosion Inhibitors, USA*, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [28] Pascale Bommersbach, thèse de doctorat "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [29] E. Mc Cafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [30] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [31] S. Bradford, *Corrosion and Protection*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [32] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1965) 736.
- [33] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N°: 02ISAL0103 (2002) 164.
- [34] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 74-82.

- [35] J. Aljourani, K. Raeissi, M. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.
- [36] H. Hassan, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1722-1730.
- [37] H. Hassan, E. Abdelghani, M. Amin, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6359-6366
- [38] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Mat. Chem. Phys.*, 105 (2007) 373-379.
- [39] T. Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 326-334.
- [40] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1670-1681.
- [41] M. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 528-533.
- [42] G. Achary, H. Sachin, Y. ArthobaNaik, T. Venkatesha, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 44-50.
- [43] V. Saliyan, A. Adhikari, *Corros. Sci.* 50 (2008) 55-61.
- [44] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mater ChemPhys* 105 (2007) 1-5.
- [45] S. Abd El-Maksoud, A. Fouada, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 84-90.
- [46] A. Silva, E. D'Elia, J.A.C.P. Gomes, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788-793.
- [47] N. Soltani, M. Behpour, S. Ghoreishi, H. Naeimi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1351-1361.
- [48] E. Ebenso, U. Ekpe, B. Ita, O. Offiong, U. Ibok, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 79 -90.
- [49] S. D. Shetty, P. Shetty, H. Sudhaker, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2347-2349.
- [50] A. Singh, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1373-1385.
- [51] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6865-6872.
- [52] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem.*

Phys. 106 (2007) 260-267.

[53] M. Amin, S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, R. Bayoumi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3588-3600.

[54] G. Avci, *Colloids Surf., A* 317 (2008) 730-736.

[55] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470-2479.

[56] K. Emregul, M. Hayvali, *Corros. Sci.* 48 (2006) 797-812.

[57] M. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 425-430

## **CHAPITRE II**

[1] J.J. Lamoureux, *Précis de Corrosion*, MASSON, (1994).

[2] Christian Fiaud. *Inhibiteur de corrosion. Techniques de l'ingénieur, traité métallurgie.* (1990), vol. MB3, n°M160, pp. M160.1-M160.16.

[3] J. Rindles, *Trans. Faraday. Soc* 44 (1948) 327.

[4] A. Sevic. *Chem. Com* 13 (1948) 349.

[5] P. Delahay. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1953.

[6] H. Matsuda, Y. Ayabe. *Electrochem.* 59 (1955) 494.

[7] R. Nicholson, I. Schain. *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.

[8] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. *Métallurgie générale*, édition MASSON (1969).

[9] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris, 1983.

[10] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, *Electrochromism: fundamentals and applications* s. 2008: Wiley-VCH.

[11] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Wiley & sons, Inc. 2001. 146

- [12] C. Ribaut, Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [13] C. Gabrielli, *Spectra 2000*, 19 (1991) 24–34.
- [14] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *Journal of the Japan Society of Corrosion Engineering*, (1978) 27, 573 .
- [15] J. Diard, B. Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Paris (1996).
- [16] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [17] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochim. Acta*, 46(2001) 3619-3625.
- [18] D. Lopez, S. Simison, S. Sanchez, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 845-854.
- [19] D. Browning. *Methodes spectroscopiques*, Edition Masson, Paris, (1974).

### **CHAPITRE III**

- [1] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3033-3041.
- [2] R.J. Aziz, Study of some drugs as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharm. Sci*, 3 (2016) 1-7.
- [3] L. Bammou, M. Belkhaouda, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, S. Al-Deyab, I. Warad, H. Zarrok, B. Hammouti, Effect of Harmal Extract on the Corrosion of C-steel in Hydrochloric Solution, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 1506-1521.
- [4] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 868-875.
- [5] M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, I.S. Kim, R. Karvembu, Chemical and physical interactions of 1-benzoyl-3, 3-disubstituted thiourea derivatives on mild steel surface:

corrosion inhibition in acidic media, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 7910-7922.

[6] A. James, N. Oforika, O.K. Abiola, Inhibition of acid corrosion of mild steel by pyridoxal and pyridoxol hydrochlorides, *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 278-284.

[7] M. Jeeva, G.V. Prabhu, M.S. Boobalan, C.M. Rajesh, Interactions and inhibition effect of urea-derived Mannich bases on a mild steel surface in HCl, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 22025-22043.

[8] P. Kamble, R. Dubey, Study of 1, 2, 4-Triazole As Effective Corrosion Inhibitor For Mild Steel Used In Oil And Gas Industries In 1M HCl, (2018).

[9] Y. Karzazi, M.E.A. Belghiti, A. Dafali, B. Hammouti, A theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by piperidine derivatives in hydrochloric acid solution, *J. Chem. Pharm. Res*, 6 (2014) 689-696.

[10] S. Kertit, B. Hammouti, Corrosion inhibition of iron in 1M HCl by 1-phenyl-5-mercapto-1, 2, 3, 4-tetrazole, *Applied Surface Science*, 93 (1996) 59-66.

[11] M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1684-1695.

[12] M. Dehdab, M. Shahraki, S.M. Habibi-Khorassani, Inhibitory effect of some benzothiazole derivatives on corrosion of mild steel: A computational study, *Iranian Journal of Science and Technology (Sciences)*, 39 (2015) 311-324.

[13] P.A. Schweitzer, *Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring*, CRC press, 2006.

[14] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 67 (2013) 281-291.

[15] A. Aouniti, H. Elmsellem, S. Tighadouini, M. Elazzouzi, S. Radi, A. Chetouani, B. Hammouti, A. Zarrouk, Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium, *Journal of Taibah University for Science*, 10 (2016) 774-785.

- [16] A. Yurt, B. Duran, H. Dal, An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface, *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (2014) 732-740.
- [17] J.O.M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, *Modern aspects of electrochemistry*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [18] P.A. Schweitzer, *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*, CRC Press, 2009.
- [19] E.A. Noor, The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form, *Corrosion Science*, 47 (2005) 33-55.
- [20] G. Avci, Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 234-238.
- [21] S.K. Shukla, M.A. Quraishi, Cefotaxime sodium: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1007-1011.
- [22] F.S. de Souza, A. Spinelli, Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, *Corrosion Science*, 51 (2009) 642-649.
- [23] Y. El Aoufir, J. Sebhaoui, H. Lgaz, Y. El Bakri, A. Zarrouk, F. Bentiss, H. Oudda, Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl by 1, 5-benzodiazepine derivative: Experimental and molecular modeling studies, *Journal of Materials and Environmental Science*, 8 (2017) 2161-2173.
- [24] N. Kovačević, A. Kokalj, Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces, *Materials Chemistry and Physics*, 137 (2012) 331-339.
- [25] M.A. Quraishi, R. Sardar, D. Jamal, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some aromatic hydrazides, *Materials Chemistry and Physics*, 71 (2001) 309-313.
- [26] E. Sadeghi Meresht, T. Shahrabi Farahani, J. Neshati, 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution, *Corrosion Science*, 54 (2012) 36-44.

- [27] M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, R. Karvembu, Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamothioyl)benzamide on mild steel in acidic medium, *Progress in Organic Coatings*, 73 (2012) 104-111.
- [28] B.D. Mert, M. Erman Mert, G. Kardaş, B. Yazıcı, Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium, *Corrosion Science*, 53 (2011) 4265-4272.
- [29] H.-L. Wang, R.-B. Liu, J. Xin, Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2455-2466.
- [30] L. Wang, Inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solution by triazole derivatives, *Corrosion Science*, 48 (2006) 608-616.
- [31] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhun, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, A.R. Daud, S.K. Kamarudin, On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol, *Corrosion Science*, 52 (2010) 526-533.
- [32] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corrosion Science*, 47 (2005) 3368-3383.
- [33] M.-J.Z. Lin Wang, Fa-Chang Yang, and Cheng-Wei Gao, Study of a Triazole Derivative as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Phosphoric Acid Solution, *International Journal of Corrosion*, 2012 (2012).
- [34] M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, F.F. Al-Blewi, M.R. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, I.-M. Chung, A new schiff base derivative as an effective corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: Experimental and computer simulations studies, *Journal of Molecular Structure*, 1168 (2018) 39-48.
- [35] Y. Elkhofri, I. Forsal, E. Rakib, B. Mernari, Optimization of the Inhibitor Efficiency of a Triazole on Corrosion of Mild Steel in 1M HCl, *Journal of Advanced Electrochemistry*, (2017) 141-143.
- [36] Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, G. Lu, 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies, *Corrosion Science*, 129 (2017) 91-101.

- [37] M. Tourabi, A. Sahibed-dine, A. Zarrouk, I.B. Obot, B. Hammouti, F. Bentiss, A. Nahlé, 3,5-Diaryl-4-amino-1,2,4-triazole derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution: Correlation between anti-corrosion activity and chemical structure, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53 (2017) 548-559.
- [38] M.E. Belghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, I.B. Obot, E.E. Ebenso, K.M. Emran, I. Bahadur, B. Hammouti, F. Bentiss, Anti-corrosive properties of 4-amino-3,5-bis(disubstituted)-1,2,4-triazole derivatives on mild steel corrosion in 2M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution: Experimental and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 874-886.
- [39] M. ElBelghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I.B. Obot, I. Bahadur, E.E. Ebenso, Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies of 3,5-disubstituted-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium, *Journal of Molecular Liquids*, 218 (2016) 281-293.
- [40] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media, *Corrosion Science*, 43 (2001) 2229-2238.
- [41] E.E. Oguzie, Y. Li, F.H. Wang, Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (2007) 90-98.
- [42] P.C. Okafor, Y. Zheng, Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corrosion Science*, 51 (2009) 850-859.
- [43] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Co-adsorption effect of polyaniline and halide ions on the corrosion of iron in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 583 (2005) 232-240.
- [44] S.S.A. Rehim, O.A. Hazzazi, M.A. Amin, K.F. Khaled, On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2258-2271.
- [45] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 4080-4088.

- [46] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenee, Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel by 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole in sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 671-678.
- [47] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, Synergistic and antagonistic effects existing among polyacrylamide, phenyl phosphonate and  $Zn^{2+}$  on the inhibition of corrosion of mild steel in a neutral aqueous environment, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 533-537.
- [48] E.E. Ebenso, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in  $H_2SO_4$  using 2-acetylphenothiazine, *Materials Chemistry and Physics*, 79 (2003) 58-70.
- [49] D. Turcio-Ortega, T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garcia-Ochoa, Interaction of Imidazoline Compounds with Fen ( $n = 1-4$  Atoms) as a Model for Corrosion Inhibition: DFT and Electrochemical Studies, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9853-9866.
- [50] H. Ju, X. Li, N. Cao, F. Wang, Y. Liu, Y. Li, Schiff-base derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel materials in acid media: quantum chemical calculations, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 53 (2018) 36-43.
- [51] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang, Q. He, W. Li, Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science*, 87 (2014) 366-375.
- [52] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 79 (2014) 5-15.
- [53] N. Yilmaz, A. Fitoz, İ. Ergun, K.C. Emregül, A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment, *Corrosion Science*, 111 (2016) 110-120.
- [54] J.W. MacDonald, D.M. McKinnon, 1,2,4-Dithiazole-3-thiones and derivatives, *Canadian Journal of Chemistry*, 45 (1967) 1225-1229.
- [55] M. Amir, K. Shikha, Synthesis and anti-inflammatory, analgesic, ulcerogenic and lipid peroxidation activities of some new 2-[(2,6-dichloroanilino) phenyl]acetic acid derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 39 (2004) 535-545.
- [56] R. Agrawal, S. Pancholi, Synthesis, characterization and evaluation of antimicrobial activity of a series of 1, 2, 4-triazoles, *Der Pharma Chemica*, 3 (2011) 32-40.

- [57] M. Amini, M. Aliofkhazraei, A.N. Kashani, A.S. Rouhaghdam, Mild Steel Corrosion Inhibition by Benzotriazole in 0.5 M Sulfuric Acid Solution on Rough and Smooth Surfaces, *Int. J. Electrochem. Sci*, 12 (2017) 8708-8732.
- [58] M. Prajila, A. Joseph, Controlling the Rate of Dissolution of Mild Steel in Sulfuric Acid Through the Adsorption and Inhibition Characteristics of (4-(4-Hydroxybenzylideneamino)-4H-1,2,4-Triazole-3,5-diyl)dimethanol (HATD), *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 3 (2017) 10.
- [59] A. Espinoza-Vázquez, G.E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltrán, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, Effect of Hydrodynamic Conditions, Temperature and Immersion Times on the Corrosion Inhibition Efficiency of API 5L X52 Steel in 1M HCl Containing 1H-1,2,4 or 1H-1,2,3-triazoles, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42 (2017) 163-174.
- [60] H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa, Electrochemical and Quantum Chemical Studies of Adsorption and Corrosion Inhibition of Two New Schiff Bases on Carbon Steel in Hydrochloric Acid Media, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 6958-6977.
- [61] S.E. Hachani, Z. Necira, D.E. Mazouzi, N. Nebbache, Understanding the Inhibition of Mild Steel Corrosion by dianiline Schiff bases: a DFT investigation, 2018, 65 (2018) 8.
- [62] R.A. Gaussian09, 1, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 121 (2009) 150-166.
- [63] A. Wagner, R. Flaig, D. Zobel, B. Dittrich, P. Bombicz, M. Strümpel, P. Luger, T. Koritsanszky, H.-G. Krane, Structure and Charge Density of a C<sub>60</sub>-Fullerene Derivative Based on a High Resolution Synchrotron Diffraction Experiment at 100 K, *The Journal of Physical Chemistry A*, 106 (2002) 6581-6590.
- [64] J.M. Bowman, B.J. Braams, S. Carter, C. Chen, G. Czako, B. Fu, X. Huang, E. Kamarchik, A.R. Sharma, B.C. Shepler, Y. Wang, Z. Xie, Ab-Initio-Based Potential Energy Surfaces for Complex Molecules and Molecular Complexes, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 1866-1874.

- [65] L. Boucherit, T. Douadi, N. Chafai, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, The inhibition Activity of 1, 10-bis (2-formylphenyl)-1, 4, 7, 10-tetraoxadecane (Ald) and its Schiff base (L) on the Corrosion of Carbon Steel in HCl: Experimental and Theoretical Studies, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 3997-4025.
- [66] Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, T. Linda, G. Sığircık, B. Riadh, A. Ourari, A New Inhibitor for Steel Rebar Corrosion in Concrete: Electrochemical and Theoretical Studies, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 7218-7245.
- [67] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 7512-7516.
- [68] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids*, 265 (2018) 668-678.
- [69] I. Belfilali, A. Chetouani, B. Hammouti, S. Louhibi, A. Aouniti, S.S. Al-Deyab, Quantum chemical study of inhibition of the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by newly synthesized benzamide derivatives, *Research on Chemical Intermediates*, 40 (2014) 1069-1088.
- [70] L.H. Madkour, S.K. Elroby, Inhibitive properties, thermodynamic, kinetics and quantum chemical calculations of polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic and alkaline media, *International Journal of Industrial Chemistry*, 6 (2015) 165-184.
- [71] 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, *Corrosion Science*, 94 (2015) 21-37.
- [72] F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements, *CORROSION*, 38 (1982) 478-485.
- [73] F. Mansfeld, Discussion: Electrochemical Techniques for Studying Corrosion of Reinforcing Steel: Limitations and Advantages, *CORROSION*, 61 (2005) 739-742.
- [74] X.Y. Wang, J. Yan, H.T. Yuan, Y.S. Zhang, D.Y. Song, Impedance studies of nickel hydroxide microencapsulated by cobalt, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24 (1999) 973-980.

- [75] M.S. Morad, Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 1509-1518.
- [76] E.A. Noor, Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 533-541.
- [77] P. Dohare, M. Quraishi, I. Obot, A combined electrochemical and theoretical study of pyridine-based Schiff bases as novel corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium, *Journal of Chemical Sciences*, 130 (2018) 8.
- [78] S. Deng, X. Li, Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corrosion Science*, 55 (2012) 407-415.
- [79] A.Y. Musa, R.T.T. Jalgham, A.B. Mohamad, Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1M HCl, *Corrosion Science*, 56 (2012) 176-183.
- [80] J. Zhao, G. Chen, The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO<sub>2</sub>-saturated brine solution, *Electrochimica Acta*, 69 (2012) 247-255.
- [81] K.F. Khaled, K. Babić-Samardžija, N. Hackerman, Cobalt(III) complexes of macrocyclic-bidentate type as a new group of corrosion inhibitors for iron in perchloric acid, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3014-3034.
- [82] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 42 (2000) 127-146.
- [83] I.B. Obot, Synergistic Effect of Nizoral and Iodide Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27 (2009) 539-553.
- [84] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2004) 129-134.
- [85] A.A. Farag, M.A. Hegazy, Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion Science*, 74 (2013) 168-177.

- [86] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, Influence of 1-methyl 2-mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52 (2005) 280-285.
- [87] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1371-1378.
- [88] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO<sub>4</sub>, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6130-6139.
- [89] S. Leelavathi, R. Rajalakshmi, *Dodonaea viscosa* (L.) Leaves extract as acid Corrosion inhibitor for mild Steel—A Green approach, *J Mater Environ Sci*, 4 (2013) 625-638.
- [90] H. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (2012) 2304-2319.
- [91] I. Ahamad, C. Gupta, R. Prasad, M.A. Quraishi, An experimental and theoretical investigation of adsorption characteristics of a Schiff base compound as corrosion inhibitor at mild steel/hydrochloric acid interface, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 2171-2183.
- [92] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1472-1481.
- [93] G.K. Gomma, Corrosion of low-carbon steel in sulphuric acid solution in presence of pyrazole—halides mixture, *Materials Chemistry and Physics*, 55 (1998) 241-246.
- [94] D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, G.-D. Zhou, Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 361-366.
- [95] A. Ridhwan, A. Rahim, A. Shah, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using mangrove tannin, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 8091-8104.

- [96] S. Umoren, M. Solomon, Effect of halide ions additives on the corrosion inhibition of aluminum in HCl by polyacrylamide, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 35 (2010) 115.
- [97] E.E. Oguzie, A.I. Onuchukwu, P.C. Okafor, E.E. Ebenso, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of *Ocimum basilicum* extract on aluminium, *Pigment & Resin Technology*, 35 (2006) 63-70.
- [98] S.A. Umoren, M.M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 81-100.
- [99] L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, A. Kareche, The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2018).
- [100] O. Hazazi, A. Fawzy, M. Awad, Synergistic effect of halides on the corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by a triazole derivative: kinetics and thermodynamic studies, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 4086-4103.
- [101] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, E. Jackson, O.K. Abiola, N.C. Oforka, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminum in acidic medium by some polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006) 2889-2894.
- [102] E.E. Oguzie, Influence of halide ions on the inhibitive effect of congo red dye on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 87 (2004) 212-217.
- [103] P.C. Okafor, V.I. Osabor, E.E. Ebenso, Eco-friendly corrosion inhibitors: inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia kola* for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Pigment & Resin Technology*, 36 (2007) 299-305.
- [104] U.M. Eduok, S.A. Umoren, A.P. Udoh, Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 325-337.
- [105] K. Aramaki, N. Hackerman, Inhibition Mechanism of Medium-Sized Polymethyleneimine, *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1969) 568-574.

- [106] S.S. Azim, S. Muralidharan, S.V. Iyer, B. Muralidharan, T. Vasudevan, Synergistic influence of iodide ions on inhibition of corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by N-phenyl thiourea, *British Corrosion Journal*, 33 (1998) 297-301.
- [107] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by ceftobiprole, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 (2011) 7-18.
- [108] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Investigation of the effect of disulfiram on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1288-1297.
- [109] P.N. Clark, E. Jackson, M. Robinson, Effect of Thiourea and Some of its Derivatives on the Corrosion Behaviour of Nickel in 50% v/v (5.6M) Hydrochloric Acid, *British Corrosion Journal*, 14 (1979) 33-39.
- [110] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1M HCl: An experimental and theoretical correlation, *Corrosion Science*, 55 (2012) 254-266.
- [111] S. Muralidharan, M.A. Quraishi, S.V.K. Iyer, The effect of molecular structure on hydrogen permeation and the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1739-1750.
- [112] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, R. Salghi, A. Dafali, L. Bazzi, L. Bammou, S. Al-Deyab, Electrochemical impedance spectroscopy and weight loss study for new pyridazine derivative as inhibitor for copper in nitric acid, *Der Pharm, Chem*, 4 (2012) 337-346.
- [113] B. Donnelly, T.C. Downie, R. Grzeskowiak, H.R. Hamburg, D. Short, The effect of electronic delocalization in organic groups R in substituted thiocarbamoyl RCSNH<sub>2</sub> and related compounds on inhibition efficiency, *Corrosion Science*, 18 (1978) 109-116.
- [114] J.D. Talati, D.K. Gandhi, N-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 23 (1983) 1315-1332.
- [115] F.M. Donahue, K. Nobe, Theory of Organic Corrosion Inhibitors: Adsorption and Linear Free Energy Relationships, *Journal of The Electrochemical Society*, 112 (1965) 886-891.

- [116] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 420-426.
- [117] A.K. Singh, M.A. Quraishi, The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1373-1385.
- [118] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Inhibitive effect of diethylcarbamazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1529-1535.
- [119] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine, *Int. J. Electrochem. Sci*, 5 (2010) 1060-1069.
- [120] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids*, (2018).
- [121] N. Zulfareen, T. Venugopal, K. Kannan, Experimental and Theoretical Studies on the Corrosion Inhibition of Brass in Hydrochloric Acid by N-(4-((4-Benzhydryl Piperazin-1-yl) Methyl Carbamoyl) Phenyl) Furan-2-Carboxamide, *International Journal of Corrosion*, 2018 (2018) 18.
- [122] D.B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, M.R. Aouad, O. Benali, H. Zarrok, M. Messali, B. Hammouti, M.M. Kabanda, M. Bouachrine, E.E. Ebenso, Weight Loss, Electrochemical, Quantum Chemical Calculation, and Molecular Dynamics Simulation Studies on 2-(Benzylthio)-1,4,5-triphenyl-1H-imidazole as an Inhibitor for Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 14315-14327.
- [123] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *Journal of Cheminformatics*, 4 (2012) 17.
- [124] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2 (2012) 73-78.
- [125] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8 (2018) e1327.

- [126] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [127] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *The Journal of Chemical Physics*, 84 (1986) 4524-4529.
- [128] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 3297-3305.
- [129] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2006) 1057-1065.
- [130] A.-R. Allouche, Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares, *Journal of Computational Chemistry*, 32 (2011) 174-182.
- [131] I. Belfilali, A. Chetouani, B. Hammouti, S. Louhibi, A. Aouniti, S.S. Al-Deyab, Quantum chemical study of inhibition of the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by newly synthesized benzamide derivatives, *Research on Chemical Intermediates*, 40 (2014) 1069-1088.
- [132] M.A. Bedair, M.M.B. El-Sabbah, A.S. Fouda, H.M. Elaryian, Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium, *Corrosion Science*, 128 (2017) 54-72.
- [133] R.K. Gupta, M. Malviya, C. Verma, M.A. Quraishi, Aminoazobenzene and diaminoazobenzene functionalized graphene oxides as novel class of corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and DFT studies, *Materials Chemistry and Physics*, 198 (2017) 360-373.
- [134] H.F. Finley, N. Hackerman, Effect of Adsorption of Polar Organic Compounds on the Reactivity of Steel, *Journal of The Electrochemical Society*, 107 (1960) 259-263.
- [135] A.S. Fouda, G.Y. Elewady, K. Shalabi, H.K. Abd El-Aziz, Alcamines as corrosion inhibitors for reinforced steel and their effect on cement based materials and mortar performance, *RSC Advances*, 5 (2015) 36957-36968.
- [136] A. Aouniti, M. El Azzouzi, I. Belfilali, I.K. Warad, H. Elmsellem, B. Hammouti, C. Jama, F. Bentiss, A. Zarrouk, Anticorrosion Potential of New Synthesized Naphtamide on Mild Steel

in Hydrochloric Acid Solution: Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphological, UV-Visible and Theoretical Investigations, *ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY*, 10 (2018) 1193-1210.

[137] G. Bereket, E. Hür, C. Öğretir, Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 578 (2002) 79-88.

[138] K.F. Khaled, K. Babić-Samardžija, N. Hackerman, Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2515-2520.

[139] K. Babić-Samardžija, K.F. Khaled, N. Hackerman, Investigation of the inhibiting action of O-, S- and N-dithiocarbamate(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO<sub>4</sub> acid, *Applied Surface Science*, 240 (2005) 327-340.

[140] L.H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68 (2016) 461-480.

[141] S.K. Saha, P. Ghosh, A.R. Chowdhury, P. Samanta, N. Murmu, A.K. Lohar, P. Banerjee, Corrosion control of chrome steel ball in nitric acid medium using schiff base ligand and corresponding metal complexes: a combined experimental and theoretical study, *Can Chem Trans*, 2 (2014) 381-402.

[142] M. ElBelghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I. Obot, I. Bahadur, E. Ebenso, Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies of 3, 5-disubstituted-4-amino-1, 2, 4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium, *Journal of Molecular Liquids*, 218 (2016) 281-293.

[143] G. Gao, C. Liang, Electrochemical and DFT studies of  $\beta$ -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 4554-4559.

## **CHAPITRE IV**

- [1] T.K. Chaitra, K.N. Mohana, H.C. Tandon, Experimental and Theoretical Studies on the Corrosion Inhibition Performance of Molecules Containing Tert-Butyl Benzyl Group on Mild Steel in Acid Media, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 4 (2018) 25.
- [2] D.S. Shetty, P. Shetty, S.H. Nayak, The inhibition action of N-(furfuryl)-N'-phenyl thiourea on the corrosion of mild steel in acid media, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 71 (2006) 1073-1082.
- [3] Y. Yan, L. Dai, L. Zhang, S. Zhong, H. Zhou, L. Wu, L. Cai, Investigation on the corrosion inhibition of two newly-synthesized thioureas to mild steel in 1 mol/L HCl solution, *Research on Chemical Intermediates*, 44 (2018) 3437-3454.
- [4] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, A. Joseph, Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 1072-1085.
- [5] A. Boutouil, A new insight into corrosion inhibition process of mild steel in sulfuric acid medium: a combined experimental and theoretical study, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 66 (2019) 835-852.
- [6] P. Udhayakala, A.M. Samuel, T. Rajendiran, S. Gunasekaran, Quantum chemical study on inhibitory action of some substituted 1, 3, 4-oxadiazoles on mild steel, *Der Pharmacia Lettre*, 5 (2013) 272-283.
- [7] M. Bahrami, S. Hosseini, P. Pilvar, Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corrosion science*, 52 (2010) 2793-2803.
- [8] E. Romano, N.A.J. Soria, R. Rudyk, S.A. Brandán, Theoretical study of the infrared spectrum of 5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol by using DFT calculations, *Molecular Simulation*, 38 (2012) 561-566.
- [9] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu, Z. Cao, Z. Wu, W. Jing, Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies, *Corrosion science*, 74 (2013) 271-282.
- [10] D.M. Gurudatt, K.N. Mohana, Synthesis of New Pyridine Based 1,3,4-Oxadiazole Derivatives and their Corrosion Inhibition Performance on Mild Steel in 0.5 M Hydrochloric Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 2092-2105.
- [11] A.S.N. Formagio, L.T.D. Tonin, M.A. Foglio, C. Madjarof, J.E. de Carvalho, W.F. da Costa, F.P. Cardoso, M.H. Sarragiotto, Synthesis and antitumoral activity of novel 3-(2-

substituted-1,3,4-oxadiazol-5-yl) and 3-(5-substituted-1,2,4-triazol-3-yl)  $\beta$ -carboline derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16 (2008) 9660-9667.

[12] M.S.R. Murty, B. Ramalingeswara Rao, M.R. Katiki, L.R. Nath, R.J. Anto, Synthesis of piperazinyl benzothiazole/benzoxazole derivatives coupled with 1,3,4-oxadiazole-2-thiol: novel hybrid heterocycles as anticancer agents, *Medicinal Chemistry Research*, 22 (2013) 4980-4991.

[13] R.V. Patel, P.K. Patel, P. Kumari, D.P. Rajani, K.H. Chikhaliya, Synthesis of benzimidazolyl-1,3,4-oxadiazol-2ylthio-N-phenyl (benzothiazolyl) acetamides as antibacterial, antifungal and antituberculosis agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 53 (2012) 41-51.

[14] M. Amini, M. Aliofkhaezai, A.N. Kashani, A.S. Rouhaghdam, Mild Steel Corrosion Inhibition by Benzotriazole in 0.5 M Sulfuric Acid Solution on Rough and Smooth Surfaces, *Int. J. Electrochem. Sci*, 12 (2017) 8708-8732.

[15] M. Prajila, A. Joseph, Controlling the Rate of Dissolution of Mild Steel in Sulfuric Acid Through the Adsorption and Inhibition Characteristics of (4-(4-Hydroxybenzylideneamino)-4H-1,2,4-Triazole-3,5-diyl)dimethanol (HATD), *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 3 (2017) 10.

[16] L. Larabi, Y. Harek, S. Merah, O. Benali, Synergistic effect of methyl red dye and potassium iodide on inhibition of corrosion of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Pigment & Resin Technology*, 37 (2008) 291-298.

[17] O. Benali, H. Benmehdi, O. Hasnaoui, C. Selles, R. Salghi, Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of *Chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Mater. Environ. Sci*, 4 (2013) 127-138.

[18] A. Espinoza-Vázquez, G.E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltrán, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, Effect of Hydrodynamic Conditions, Temperature and Immersion Times on the Corrosion Inhibition Efficiency of API 5L X52 Steel in 1M HCl Containing 1H-1,2,4 or 1H-1,2,3-triazoles, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42 (2017) 163-174.

[19] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *Journal of Cheminformatics*, 4 (2012) 17.

[20] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2 (2012) 73-78.

- [21] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 8 (2018) e1327.
- [22] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, The Journal of Chemical Physics, 98 (1993) 5648-5652.
- [23] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, The Journal of Chemical Physics, 84 (1986) 4524-4529.
- [24] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, Physical Chemistry Chemical Physics, 7 (2005) 3297-3305.
- [25] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 1057-1065.
- [26] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms, Physica, 1 (1934) 104-113.
- [27] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, Journal of the American Chemical Society, 105 (1983) 7512-7516.
- [28] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: The density functional viewpoint, The Journal of Chemical Physics, 68 (1978) 3801-3807.
- [29] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, Chemical Reviews, 103 (2003) 1793-1874.
- [30] A. Kokalj, N. Kovačević, On the consistent use of electrophilicity index and HSAB-based electron transfer and its associated change of energy parameters, Chemical Physics Letters, 507 (2011) 181-184.
- [31] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces, Chemical Physics, 393 (2012) 1-12.
- [32] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, Inorganic Chemistry, 27 (1988) 734-740.
- [33] J.L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and Electroaccepting Powers, The Journal of Physical Chemistry A, 111 (2007) 1966-1970.
- [34] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri, Net Electrophilicity, The Journal of Physical Chemistry A, 113 (2009) 10068-10074.
- [35] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 8928-8934.

- [36] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3033-3041.
- [37] A. Popova, Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2144-2158.
- [38] A.Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (2007) 578-583.
- [39] W. Chen, H.Q. Luo, N.B. Li, Inhibition effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3356-3365.
- [40] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1472-1481.
- [41] B. Omar, O. Mokhtar, Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Time and temperature effects treatments, *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (2011) 443-448.
- [42] 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, *Corrosion Science*, 94 (2015) 21-37.
- [43] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenée, F. Bentiss, Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corrosion Science*, 48 (2006) 2831-2842.
- [44] N. Zhuk, Course on corrosion and metal protection, *Metallurgy*, Moscow, 24 (1976).
- [45] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3042-3051.
- [46] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by ceftobiprole, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 (2011) 7-18.
- [47] P. Dohare, M. Quraishi, I. Obot, A combined electrochemical and theoretical study of pyridine-based Schiff bases as novel corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium, *Journal of Chemical Sciences*, 130 (2018) 8.

- [48] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales, Pitting corrosion behavior of superferritic stainless steel in waters containing chloride, *Materials and Corrosion*, 44 (1993) 24-30.
- [49] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2004) 129-134.
- [50] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1M HCl: An experimental and theoretical correlation, *Corrosion Science*, 55 (2012) 254-266.
- [51] A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, F. Bentiss, R. Tourir, M. Bouachrine, Evaluation of N-containing organic compound as corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid, *J Mater Environ Sci*, 4 (2013) 177-192.
- [52] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2254-2269.
- [53] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.-E. Chihib, S.E. Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 330-336.
- [54] F. Mansfeld, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1533-1544.
- [55] H. Fan, S. Li, Z. Zhao, H. Wang, Z. Shi, L. Zhang, Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films, *Corrosion Science*, 53 (2011) 4273-4281.
- [56] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1881-1887.
- [57] A.M. Abdel-Gaber, M.S. Masoud, E.A. Khalil, E.E. Shehata, Electrochemical study on the effect of Schiff base and its cobalt complex on the acid corrosion of steel, *Corrosion Science*, 51 (2009) 3021-3024.
- [58] J. Zhao, G. Chen, The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO<sub>2</sub>-saturated brine solution, *Electrochimica Acta*, 69 (2012) 247-255.
- [59] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, A. Gandomi-Niasar, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 2444-2453.

- [60] S. Mahmoud, M. Ahmed, R. El-Kasaby, Corrosion Inhibition of some Copper Alloys in Acidic Medium by Pyrimidine and its Derivatives, *Advances in Materials and Corrosion*, 2 (2013) 36-45.
- [61] S. Deng, X. Li, Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corrosion Science*, 55 (2012) 407-415.
- [62] A.Y. Musa, R.T.T. Jalgham, A.B. Mohamad, Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1M HCl, *Corrosion Science*, 56 (2012) 176-183.
- [63] P.C. Okafor, Y. Zheng, Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corrosion Science*, 51 (2009) 850-859.
- [64] I.B. Obot, Synergistic Effect of Nizoral and Iodide Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27 (2009) 539-553.
- [65] I. Obot, S. Umoren, A. Johnson, Sunlight-mediated synthesis of silver nanoparticles using honey and its promising anticorrosion potentials for mild steel in acidic environments, *J. Mater. Environ. Sci*, 4 (2013) 1013-1018.
- [66] W.-h. Li, Q. He, S.-t. Zhang, C.-l. Pei, B.-r. Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 289-295.
- [67] N. Anusuya, P. Sounthari, J. Saranya, K. Parameswari, S. Chitra, Corrosion inhibition effect of hydroxy pyrazoline derivatives on mild steel in sulphuric acid solution together with Quantum chemical studies, *J. Mater. Environ. Sci.*, 6 (2015) 1606-1623.
- [68] A.A. Farag, M.A. Hegazy, Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion Science*, 74 (2013) 168-177.
- [69] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.-E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 330-336.
- [70] L. Narváez, E. Cano, D.M. Bastidas, 3-Hydroxybenzoic acid as AISI 316L stainless steel corrosion inhibitor in a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pickling solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 499-506.
- [71] Y.-M. Tang, W.-Z. Yang, X.-S. Yin, Y. Liu, R. Wan, J.-T. Wang, Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, 116 (2009) 479-483.

- [72] W.H. Durnie, B.J. Kinsella, R. de Marco, A. Jefferson, A study of the adsorption properties of commercial carbon dioxide corrosion inhibitor formulations, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 1221-1226.
- [73] M.S. Morad, Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 1509-1518.
- [74] M.A. Quraishi, D. Jamal, Corrosion inhibition of N-80 steel and mild steel in 15% boiling hydrochloric acid by a triazole compound — SAHMT, *Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001) 283-287.
- [75] A.E. Guerraf, A. Titi, K. Cherrak, N. Mechbal, M.E. Azzouzi, R. Touzani, B. Hammouti, H. Lgaz, The Synergistic Effect of Chloride Ion and 1,5-Diaminonaphthalene on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M Sulfuric Acid: Experimental and Theoretical Insights, *Surfaces and Interfaces*, 13 (2018) 168-177.
- [76] F.M. Donahue, K. Nobe, Theory of Organic Corrosion Inhibitors: Adsorption and Linear Free Energy Relationships, *Journal of The Electrochemical Society*, 112 (1965) 886-891.
- [77] A.K. Singh, M.A. Quraishi, The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1373-1385.
- [78] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Inhibitive effect of diethylcarbamide on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1529-1535.
- [79] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, A. Joseph, Electroanalytical and Kinetic Studies on PBIMOT, a Benzimidazole Motif of 1,3,4-Oxadiazole as a Powerful Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Nitric Acid, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 3 (2017) 47.
- [80] A. Joseph, R. Mohan, Electroanalytical and computational studies on the corrosion inhibition behavior of ethyl (2-methylbenzimidazolyl) acetate (EMBA) on mild steel in hydrochloric acid, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 4795-4823.
- [81] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine, *Int. J. Electrochem. Sci*, 5 (2010) 1060-1069.
- [82] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO<sub>4</sub>, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6130-6139.
- [83] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, Influence of 1-methyl 2-mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52 (2005) 280-285.

- [84] M.K. Pavithra, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, K.O. Nayana, Synergistic effect of halide ions on improving corrosion inhibition behaviour of benisothiozole-3-piperazine hydrochloride on mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3811-3819.
- [85] E.E. Ebenso, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using 2-acetylphenothiazine, *Materials Chemistry and Physics*, 79 (2003) 58-70.
- [86] D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, G.-D. Zhou, Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 361-366.
- [87] S. Jyothi, J. Ravichandran, Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid using *Luffa Aegyptiaca* leaves extract, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27 (2014) 969-980.
- [88] F. Ojo, I. Adejoro, K. Akpomie, B. Ogunyemi, E. Oyeka, Effect of Iodide Ions on the Inhibitive Performance of O-, M-, P-Nitroaniline on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 22 (2018) 775-782.
- [89] S. Umoren, M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 81-100.
- [90] U. Eduok, U. Etim, A. Akpakpan, S. Umoren, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of *Cocos nucifera* L. coir dust for mild steel in 1 M HCl: synergistic effect of iodide ions, *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 1 (2012) 338-360.
- [91] A. Musa, A. Kadhum, A.B. Mohamad, M. Takriff, E. Chee, Inhibition of aluminum corrosion by phthalazinone and synergistic effect of halide ion in 1.0M HCl, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 325-330.
- [92] G. Elewady, I. El-Said, A. Fouda, Effect of Anions on the Corrosion Inhibition of Aluminum in HCl using Ethyl Trimethyl Ammonium Bromide as Cationic Inhibitor, *International Journal of Electrochemical Science*, 3 (2008).
- [93] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, S.A. Umoren, *Spondias mombin* L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 361-373.
- [94] A. Khamis, M.M. Saleh, M.I. Awad, B. El-Anadouli, Inhibitory action of quaternary ammonium bromide on mild steel and synergistic effect with other halide ions in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of advanced research*, 5 (2014) 637-646.
- [95] T. Peme, L. Olasunkanmi, I. Bahadur, A. Adekunle, M. Kabanda, E. Ebenso, Adsorption and corrosion inhibition studies of some selected dyes as corrosion inhibitors for mild steel in

acidic medium: gravimetric, electrochemical, quantum chemical studies and synergistic effect with iodide ions, *Molecules*, 20 (2015) 16004-16029.

[96] X. Li, S. Deng, H. Fu, Synergistic inhibition effect of 6-benzylaminopurine and iodide ion on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution, *Corrosion science*, 53 (2011) 3704-3711.

[97] B. Qian, J. Wang, M. Zheng, B. Hou, Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion science*, 75 (2013) 184-192.

[98] A. Ridhwan, A. Rahim, A. Shah, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using mangrove tannin, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 8091-8104.

[99] S. Umoren, M. Solomon, Effect of halide ions additives on the corrosion inhibition of aluminum in HCl by polyacrylamide, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 35 (2010) 115.

[100] E.E. Oguzie, A.I. Onuchukwu, P.C. Okafor, E.E. Ebenso, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of *Ocimum basilicum* extract on aluminium, *Pigment & Resin Technology*, 35 (2006) 63-70.

[101] S.A. Umoren, M.M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 81-100.

[102] L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, A. Kareche, The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2018).

[103] O. Hazazi, A. Fawzy, M. Awad, Synergistic effect of halides on the corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by a triazole derivative: kinetics and thermodynamic studies, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 4086-4103.

[104] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, E. Jackson, O.K. Abiola, N.C. Oforika, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminum in acidic medium by some polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006) 2889-2894.

[105] E.E. Oguzie, Influence of halide ions on the inhibitive effect of congo red dye on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 87 (2004) 212-217.

[106] P.C. Okafor, V.I. Osabor, E.E. Ebenso, Eco-friendly corrosion inhibitors: inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia kola* for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Pigment & Resin Technology*, 36 (2007) 299-305.

- [107] U.M. Eduok, S.A. Umoren, A.P. Udoh, Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 325-337.
- [108] S.S. Azim, S. Muralidharan, S.V. Iyer, B. Muralidharan, T. Vasudevan, Synergistic influence of iodide ions on inhibition of corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by N-phenyl thiourea, *British Corrosion Journal*, 33 (1998) 297-301.
- [109] K. Aramaki, N. Hackerman, Inhibition Mechanism of Medium-Sized Polymethyleneimine, *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1969) 568-574.
- [110] I. Fleming, *Frontier orbitals and organic reactions*, J. Wiley & Sons, (1976).
- [111] N. Zulfareen, T. Venugopal, K. Kannan, Experimental and Theoretical Studies on the Corrosion Inhibition of Brass in Hydrochloric Acid by N-(4-((4-Benzhydryl Piperazin-1-yl) Methyl Carbamoyl) Phenyl) Furan-2-Carboxamide, *International Journal of Corrosion*, 2018 (2018) 18.
- [112] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang, Q. He, W. Li, Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science*, 87 (2014) 366-375.
- [113] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids*, (2018).
- [114] L. Boucherit, T. Douadi, N. Chafai, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, The inhibition Activity of 1, 10-bis (2-formylphenyl)-1, 4, 7, 10-tetraoxadecane (Ald) and its Schiff base (L) on the Corrosion of Carbon Steel in HCl: Experimental and Theoretical Studies, *Int. J. Electrochem. Sci*, 13 (2018) 3997-4025.
- [115] H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa, Electrochemical and Quantum Chemical Studies of Adsorption and Corrosion Inhibition of Two New Schiff Bases on Carbon Steel in Hydrochloric Acid Media, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 6958-6977.
- [116] H. Lgaz, K. Subrahmanya Bhat, R. Salghi, Shubhalaxmi, S. Jodeh, M. Algarra, B. Hammouti, I.H. Ali, A. Essamri, Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution, *Journal of Molecular Liquids*, 238 (2017) 71-83.
- [117] S.E. Hachani, Z. Necira, D.E. Mazouzi, N. Nebbache, Understanding the Inhibition of Mild Steel Corrosion by dianiline Schiff bases: a DFT investigation, 2018, 65 (2018) 8.
- [118] M.A. Bedair, M.M.B. El-Sabbah, A.S. Fouda, H.M. Elaryian, Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium, *Corrosion Science*, 128 (2017) 54-72.

- [119] R.K. Gupta, M. Malviya, C. Verma, M.A. Quraishi, Aminoazobenzene and diaminoazobenzene functionalized graphene oxides as novel class of corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and DFT studies, *Materials Chemistry and Physics*, 198 (2017) 360-373.
- [120] L.M. Rodríguez-Valdez, W. Villamizar, M. Casales, J.G. González-Rodríguez, A. Martínez-Villafañe, L. Martínez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4053-4064.
- [121] A.S. Fouda, G.Y. Elewady, K. Shalabi, H.K. Abd El-Aziz, Alcamines as corrosion inhibitors for reinforced steel and their effect on cement based materials and mortar performance, *RSC Advances*, 5 (2015) 36957-36968.
- [122] L.H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68 (2016) 461-480.
- [123] L.H. Madkour, S.K. Elroby, Inhibitive properties, thermodynamic, kinetics and quantum chemical calculations of polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic and alkaline media, *International Journal of Industrial Chemistry*, 6 (2015) 165-184.
- [124] I. Belfilali, A. Chetouani, B. Hammouti, S. Louhibi, A. Aouniti, S.S. Al-Deyab, Quantum chemical study of inhibition of the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by newly synthesized benzamide derivatives, *Research on Chemical Intermediates*, 40 (2014) 1069-1088.
- [125] M. ElBelghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I. Obot, I. Bahadur, E. Ebenso, Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies of 3, 5-disubstituted-4-amino-1, 2, 4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium, *Journal of Molecular Liquids*, 218 (2016) 281-293.
- [126] S.K. Saha, P. Ghosh, A.R. Chowdhury, P. Samanta, N. Murmu, A.K. Lohar, P. Banerjee, Corrosion control of chrome steel ball in nitric acid medium using schiff base ligand and corresponding metal complexes: a combined experimental and theoretical study, *Can Chem Trans*, 2 (2014) 381-402.

## ABSTRACT

The corrosion inhibitions of mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by synthesized 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (5-PTT) and 5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (5-HOT) inhibitors have been investigated by different methods (weight loss, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques...) at various concentrations and temperatures. The results obtained revealed that these compounds performed excellently as corrosion inhibitors for mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. It was found that the inhibition efficiencies increased with inhibitor's concentration to reach efficiencies up to 91 % at 0.5 mM. The addition of potassium iodide to PTT in solution increased the inhibition efficiencies of these latter. A synergistic effect was observed between KI and inhibitor with optimum of concentration of 0.5 mM / inhibitor + 0.2% potassium iodide. Potentiodynamic polarization studies have shown these inhibitors act as mixed-type inhibitors retarding the anodic and cathodic corrosion reactions with predominant effect on the cathodic reaction.

The effect of temperature on the inhibition efficiency was also determinate in the range from 25°C to 50°C; some thermodynamic parameters such as apparent activation energy and adsorption free energy have been calculated and discussed. Adsorption of inhibitors alone or in combination with potassium iodide on the metal surface obeyed the Langmuir adsorption isotherm. The values of free energy of adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) indicated that adsorption of inhibitors derivatives is a spontaneous process and they are adsorbed chemically as well as physically in the absence and presence of KI and inhibited the corrosion of mild steel by blocking the active site of the metal.

Scanning electron microscopy (SEM) study confirmed that the inhibition of corrosion of mild steel by these inhibitors is through adsorption of the extract molecules on surface of metal. Quantum chemical parameters were also calculated to characterize adsorption mechanisms. Acceptable correlations were obtained between experimental (inhibition efficiencies,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $E_a$ ) and quantum calculation parameters (dipole moment,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ). Results obtained with different methods are in good agreement.

**Originality/value** – Electrochemical techniques have been used for the first time to study synergistic effect of studied inhibitors and potassium iodide KI on the inhibition corrosion of mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The results suggest that the mixture (inhibitor + KI) could find practical application in corrosion control in aqueous acidic environment.

---

**KEYWORDS:** Mild steel, Weight loss, Corrosion inhibition, 1,2,4-triazole, Oxadiazoles, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, Electrochemical studies, EIS, Tafel polarization, SEM, DFT.

## الملخص

تم فحص تثبيط التآكل بالمصنّع (5-PTT) (5-Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (5- و -2) hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (5-HOT) على الفولاذ الطري في محلول 0.5 مولار  $H_2SO_4$  عن طريق فقدان الوزن ، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) وتقنيات الاستقطاب الديناميكي الديناميكي بتركيزات ودرجات حرارة مختلفة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذا المركب يعمل بشكل ممتاز كمثبط للتآكل بالنسبة للفولاذ الطري في محلول 0.5 مولار  $H_2SO_4$ . وجد أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبطات لتصل إلى كفاءات تصل إلى 91% عند 0.5 ملي مولار. أدت إضافة يوديد البوتاسيوم إلى PTT في المحلول إلى زيادة كفاءة تثبيط هذه الأخيرة. لوحظ وجود تأثير تآزري بين KI والمثبط مع التركيز الأمثل 0.5 ملي مولار / مثبط + 0.2% يوديد البوتاسيوم. تشير النتائج التجريبية إلى أن وجود أيونات اليوديد في المحاليل قد أدى إلى استقرار امتصاص جزيئات المثبط على الأسطح المعدنية، وبالتالي تحسين كفاءة التثبيط للمثبط الذي تم فحصه. وقد أظهرت دراسات الاستقطاب الديناميكي الفعال أن هذه المثبطات تعمل كمثبطات من النوع المختلط، تثبط تفاعلات التآكل الأنودي والكاثودي ذات التأثير السائد على التفاعل الكاثودي. كانت التغييرات في معاملات الممانعة تدل على امتصاص مثبطات على سطح المعدن، مما أدى إلى تكوين ميكرومتر واقية.

تم تحديد تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط أيضًا في النطاق من 25 إلى 50 درجة مئوية؛ تم حساب ومناقشة بعض المعلمات الديناميكية الحرارية مثل طاقة التنشيط الظاهرة والطاقة الخالية من الامتصاص. امتزاز المثبطات وحدها أو بالاشتراك مع يوديد البوتاسيوم على السطح المعدني يخضع لانجمير الامتزاز متساوي الحرارة. أشارت قيم الطاقة الحرة للامتصاص ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) إلى أن امتزاز مشتقات المثبطات هو عملية تلقائية ويتم امتصاصها كيميائياً وكذلك فيزيائياً في غياب ووجود KI وتثبيط تآكل الفولاذ الطري عن طريق منع النشاط. موقع المعدن. النتائج التي تم الحصول عليها بطرق مختلفة في اتفاق جيد.

أكدت دراسة الفحص المجهر الإلكتروني (MEB) أن تثبيط تآكل الفولاذ الطري بواسطة هذه المثبطات يتم من خلال امتزاز جزيئات المستخلص على سطح المعدن. كما تم حساب المعلمات الكيميائية الكمية لتوصيف آليات الامتزاز. تم الحصول على الارتباطات المقبولة بين كفاءات التثبيط التجريبية كفاءات التثبيط ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ،  $E_a$ ) ومعلمات الحساب الكمي (العزم ثنائي القطب ،  $E_{HOMO}$  ،  $E_{LUMO}$ ). انخفضت كفاءة التثبيط العالية من حيث الامتصاص الشديد لجزيئات مثبطات البروتونات على سطح المعدن وتشكيل طبقة واقية.

**الأصالة / القيمة** - تم استخدام التقنيات الكهروكيميائية لأول مرة لدراسة التأثير التآزري للمثبطات المدروسة ويوديد البوتاسيوم KI على التآكل المثبط للفولاذ الطري في محلول 0.5 مولار  $H_2SO_4$  ، تشير النتائج إلى أن الخليط (المانع + KI) يمكن أن يجد تطبيقاً عملياً في التحكم في التآكل في البيئة الحمضية المائية.

تمت دراسة تأثير التركيب الجزيئي على كفاءة التثبيط بواسطة الحسابات الكمومية. تم حساب الخصائص الإلكترونية للمثبط ومناقشتها. تم العثور على النتائج النظرية لتكون متوافقة مع البيانات التجريبية المبلغ عنها.

---

**الكلمات الرئيسية:** الفولاذ الطري ؛ مثبط التآكل 1،2،4-تريازول. أو كساديازول. محلول  $H_2SO_4$  ، EIS ، استقطاب التآكل SEM ؛ نظرية الكثافة الوظيفية.

## **RESUME**

Les inhibitions de la corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif 0,5 M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par les inhibiteurs synthétisés: 5-(phényl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (5-PTT) et le 5-(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (5-HOT) ont été étudiées par différentes méthodes d'évaluation (la gravimétrie, La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par les techniques de polarisation potentiodynamique, ...) à différentes concentrations et températures. Les résultats obtenus ont révélé que ces composés fonctionnaient parfaitement comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il a été constaté que les efficacités d'inhibition augmentaient avec la concentration des inhibiteurs pour atteindre des efficacités allant jusqu'à 91 % à 0,5 mM. L'ajout d'iodure de potassium KI à l'inhibiteur en solution a augmenté les efficacités d'inhibition de ces derniers. Un effet synergique a été observé entre le KI et l'inhibiteur avec un optimum de concentration de 0,5 mM/inhibiteur + 0,2 % KI. Les études de polarisation potentiodynamique ont montré que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs de type mixte retardant les réactions de corrosion anodique et cathodique avec un effet prédominant sur la réaction cathodique.

L'effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition a également été déterminé dans la plage de 25°C à 50°C ; certains paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation apparente et l'énergie libre d'adsorption ont été calculés et discutés. L'adsorption des inhibiteurs seuls ou en combinaison avec l'iodure de potassium sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs d'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) indiquent que l'adsorption des dérivés inhibiteurs est un processus spontané et qu'ils sont adsorbés aussi bien chimiquement que physiquement en l'absence et en présence de KI et inhibent la corrosion de l'acier doux en bloquant les sites actifs du métal.

L'étude au microscope électronique à balayage (MEB) a confirmé que l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par ces inhibiteurs se fait par l'adsorption des molécules d'extrait sur la surface du métal. Des corrélations acceptables ont été obtenues entre les paramètres expérimentaux (efficacités d'inhibition,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $E_a$ ) et quantiques (moment dipolaire,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ). Les résultats obtenus avec différentes méthodes sont en bon accord.

**Originalité/valeur** – Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour la première fois pour étudier l'effet synergique des inhibiteurs étudiés avec l'iodure de potassium KI sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en solution 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les résultats suggèrent que le mélange (inhibiteur + KI) pourrait trouver une application pratique dans le contrôle de la corrosion en milieu aqueux acide.

---

**MOTS CLÉS** : Acier doux ; Inhibiteur de corrosion ; 1,2,4-triazole; Oxadiazoles; Solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; SIE ; polarisation de Tafel ; MEB ; DFT.