REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA**



**F**aculté de la **T**echnologie

# Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

---

# Etude de l'effet anti corrosive de nouveaux Hétérocycles

---


Présenté par :

**MAKHLOUF Mohamed Islam**

**TANDJAOUI Ahlem**

Proposé et Dirigé par :

**Mr LETTREUCH Hichem**

Président du jury:

Dr. Belaissa yahia
Dr.Fergani zayneb


**Promotion 2019/2020**

# REMERCIEMENTS

*Nous remercions en premier lieu, Dieu qui nous a donné la volonté et la force pour effectuer ce travail.*

*Nous adressons vivement nous remerciement à notre promoteur Mr* ***LETTREUCH HICHEM****, qui nous a extrêmement aidé et encouragé tout au long de ce travail. Nous lui adressons nos remerciements les plus sincères.*

*Nous exprimons aussi nos plus sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. (Dr.BELAISSA YAHIA.MCB à université yahia fares de medéa).*

*Nous tenons à remercier* ***M$^{me}$ H.HAMITOUCHE*** *et* ***M$^{me}$ CHEURFA ZAHIA*** *enseignants à l'université* ***Saad Dahleb à Blida*** *pour leurs aides et leurs conseilles pour qu'on peut réaliser ce travail.*

*Nous remercions tous les enseignants de l'université yahia faresde medéa et l'université saad dahleb de blida qui nous ont guidés tout au long de notre vie universitaire.*

*A tous nos collègues et amies qui nous ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail et à toute la promotion Master 2019-2020.*

## *Dédicace*

*Tout d'abord, je remercie ALLAH, le tout puissant de m'avoir donnée le foie et de m'avoir permis d'en arrivé là ; et m'avoir donnée la violenté et le courage pour terminer ce travail.*

*Je dédie mon travail à :*

***M**on chère père et mon adorable mère.*

***M**on chère frère Oussama.*

*Qu'ils ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donnée un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouvent toute ma reconnaissance et tout mon amour dans ce mémoire.*

***M**es oncles et **M**es tantes, et tous restes de ma famille.*

***A M**on binôme Ahlem et toute sa famille.*

*Mes amis : yanis Meklout, Nencib ,kherbach, abbass aissa…..*

*Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

.

***Makhlouf Islam***



***Dédicace***

*Tout d'abord, je remercie ALLAH, le tout puissant de m'avoir donnée le foie et de m'avoir permis d'en arrivé là ; et m'avoir donnée la violenté et le courage pour terminer ce travail.*

*Je dédie mon travail à :*

***M**on chére pére et mon adorable mére.*

***M**a chère sœur Imane et **M**on chère frère Ahmed.*

*Qu'ils ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donnée un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouvent toute ma reconnaissance et tout mon amour dans ce mémoire.*

***M**a grand-mère, et **Ma** chère tante Rania.*

***M**es oncles et **M**es tantes, et tous restes de ma famille.*

***A M**on binôme Islam et toute sa famille.*

*Mes amis : Ali mebarek Farida, Talbi Ali, Sara , Rassoul Siham**,** Tahtah Wafaa , Asmaa…*

*Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ,de près ou loin, ont contribué à la réalisation de ce trava*

***Tandjaoui Ahlem***



## Résumé

L’activité anticorrosion des hétérocycles azotés occupe un intérêt particulier pour les chimistes.

Le (E)-chloro-2-nitrophénylhydrazono oxalo acétate de diéthyle est obtenu facilement par condensation de 5-chloro-2-nitrophénylhydrazine et d’acétyléne dicarboxylatr de diéthyle.

La réduction de ce composé par hydrogénation catalytique à mesurer à un nouveau dérive pyrazolique.

Les composés synthétisés ont été caractérisé par différent méthodes physiques d’analyse.

L’activité anti corrosion à été précéder par une étude mathématique dans le but d’optimiser les facteurs à étudier.

## Abstract

The anticorrosion activity of nitrogenous heterocycles is of particular interest to chemists.

Diethyl (E) -chloro-2-nitrophenylhydrazono oxaloacetate is readily obtained by condensation of 5-chloro-2-nitrophenylhydrazine and diethyl acetylene dicarboxylate.

The reduction of this compound by catalytic hydrogenation to be measured at a new pyrazole drift.

The synthesized compounds were characterized by different physical methods of analysis.

The anti-corrosion activity was preceded by a mathematical study in order to optimize the factors to be studied.

## ملخص

النشاط المضاد للتآكل للدورات النيتروجينية غير المتجانسة له أهمية خاصة للكيميائيين.

يمكن الحصول بسهولة على دكلورو - 2 - نيتروفينيل هيدرازونو أوكسي أسيتات عن طريق تكثيف 5-كلورو-2-نيتروفينيل هيدرازين وثنائي إيثيل أسيتيلين ديكاربوكسيلات.

يتم قياس اختزال هذا المركب عن طريق الهدرجة التحفيزية عند انجراف البيرازول الجديد.

تميزت المركبات المحضرة بطرق التحليل الفيزيائية المختلفة.

النشاط المضاد للتآكل سبقه دراسة رياضية لتحسين العوامل المراد دراستها.

## *Sommaire*

Remerciement.

Dédicace.

Résumés.

Liste des Abréviations.

Liste des figures.

Liste des schémas.

Liste des tableaux.

Sommaire

Introduction.....1

## *Chapitre I : Partie bibliographie*

I. 1. Introduction: Corrosion et protection.....3

I. 1.1. Les facteurs influent surcorrosion.....4

I. 1.2. Différentes expressions de la Vitesse de corrosion.....4

I. 1.3. Amplitude de la vitesse de corrosion.....4

I.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....5

I. 2.1.Définition.....5

I. 2.2. Conditions d'utilisation.....5

I. 2.2.1. Fonctions essentielles.....6

I. 2.2.2. Utilisations industrielles courantes ……...……....6

I. 2.3. Les classes d'inhibiteurs …….…….……....6

I. 2.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur …….……....7

I. 2. 3. 2. Classement selon le mécanisme d'action ……..…….……..8

I. 2. 3.3 Classement selon le domaine d'application ……..……..9

I. 2. 3.4.Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide ……...9

I.2.4. Effet de température sur l'inhibition de la corrosion…….....14

I.2.5 Inhibiteurs amis de l'environnement.....……...16

I.3Génialités sur les composés aminés.....17

I.3.1 Définition……. 17

I.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion…….. 18

I.4.1 Méthode par perte de masse……...18

I.4.2Méthode électrochimique……... 18

I.5Etude statistique……20

I.5.1Définition…….20

I.5.2Procedure expérimontale……...20

## *Chapitre II. partie expérimentale*

II.1.1. Synthèse de 2-nitrophénylhydrazine.....23

II.1.2. Synthèse de 5-chloro-2-nitrophénylhydrazin.....24

II.1.3 Préparation de la 2-nitrophénylhydrazine.....26

II.1.4 Synthèse de(E)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazonooxaloacétate de diéthyles.....27

II.1.5 Préparation de (E)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazono oxaloacétate de diéthyle.....28

II.1.6 Préparation de 1-(2-aminophényl)-5-hydroxypyrazol-3-carboxylate de diéthyle.....29

Conclusion Générale.....30

Annexes

Référence bibliographique

## *Liste des Abréviations*

**$P_f$ :** point de fusion.

**RMN :** La résonance magnétique nucléaire.

**IR :** spectre infrarouge.

**g :** gramme.

**SM :** spectre de masse.

**C° :** degré celsius.

**ml :** millilitre.

**R:** rendement.

**$R_d$:** radical.

**Ɵ :** Le taux de recouvrement.

**$C_{inh}$ :** La concentration d'inhibiteur dans l'électrolyte.

**t :** Temps en heure.

**$V_{corr}$ :** La vitesse de corrosion.

**E(%) :** Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage.

**T :** Température.

**$E_a$ :** Energie d'activation du processus de dissolution du métal.

**I :** Intensité.

**$I_{corr}$:** densité de courant de corrosion.

**λ :** facteur pré exponentiel.

**$\Delta G°_{ads}$ :** Enthalpie libre d'adsorption.

**$\Delta H°_{ads}$ :** Enthalpie d'adsorption.

**$\Delta S°_{ads}$ :** Entropie d'adsorption.

*Liste des figures*

## Chapitre II: PARTIE EXPERIMENTALE


| | |
|---|---|
| **Figure II.1 :** Spectre IR de 2-nitrophénylhydrazine | **24** |
| **Figure II.2 :** Spectre IR de 5-Chloro-2-nitrophénylhydrazine | **25** |
| **Figure II.3 :** SpectreIR de1-(2-aminophényl)-5-hydroxypyrazol-3-carboxylate de diéthyle | **29** |

*Liste Des schémas*

## Chapitre I : PARTIE BIBLIOGRAPHIE


| | |
|---|---|
| **Schéma I.1 :** Classement des inhibiteurs de corrosion. | **6** |


## Chapitre II: PARTIE EXPERIMENTALE


| | |
|---|---|
| **Schéma II.1 :** Synthèse de 2-nitrophénylhydrazine | **24** |
| **Schéma II.2 :** Synthèse de 5-chloro-2-nitrophénylhydrazine | **25** |
| **Schéma II.3 :** Préparation de 2-nitrophénylhydrazine | **26** |
| **Schéma II.4 :** Synthèse de(*E*)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazonooxaloacétate de diéthyles | **27** |
| **Schéma II.5 :** Préparation de(*E*)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazonooxaloacétate de diéthyle | **28** |

*Liste Des Tableaux*

## Chapitre I : PARTIE BIBLIOGRAPHIE


| | |
|---|---|
| **Tableau I.1:** Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion | **4** |
| **Tableau I.2:** Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion | **5** |


## Chapitre II: PARTIE EXPERIMENTALE


| | |
|---|---|
| **Tableau II.1 :** Produits utilises | **22** |

# *Introduction Générale*

L'importance énorme de la corrosion et de la technologie de surfaces pour notre société n'est plus à démontrer. La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites : production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés les couts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel. De nouveaux défis se présentent aujourd'hui : le développement de technologies de protection plus sures, non nuisibles à l'environnement et économiquement supportables [1].

Les méthodes de production ont été mises au point par les chercheurs, qui doivent prendre en considération les nouveaux défis qui présentent aujourd'hui. Parmi ces méthodes l'utilisation des inhibiteurs organique comme (N, $NH_2$, S et OH) [2-5] prend de plus en plus de l'ampleur.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S et les groupements fonctionnels tels que : -NH, -N = N-, -C = N-,-CHO, R-OH sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide [6-10]. Mach [11] a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Ainsi les hétérocycles ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action à fait l'objet de plusieurs travaux [12-15]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons «π» de la double liaison et les orbitales «d» du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire. 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.…). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique.

L'objectif de notre travail était d'étudier l'activité anti-corrosion d'un nouveau hétérocycle azoté synthétisé. Sur un acier en milieux d'acide, a l'aide de la méthode de perte de masse (gravimétrie),tout en étudions les paramètres suivantes : la concentration ;la température et le pH.

Notre mémoire est subdivisé en deux chapitres essentiels qui se terminent par une conclusion. Dans le premier chapitre, nous essayons de dresser un état des connaissances relatif à : La corrosion ; Les inhibiteurs de la corrosion ; Les différentes méthodes d'étude ; Des généralités sur les acides aminés ont été présentées ; Le plan d'expérience.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie synthèse de notre composé à synthèse ainsi qu'aux conditions opératoires maintenues pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu $H_2SO_4$ (1M), et les résultats expérimentaux et ses discussions.

# *Partie Bibliographie*

## I.1 Introduction: Corrosion et protection :

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 [16].

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.1.1 Les facteurs influent sur corrosion :

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

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés [17,18] en quatre groupes principaux.

- Facteurs du milieu corrosif (concentration des réactifs, teneur en oxygène, PH de milieu, température, pression).
- Facteurs métallurgiques (composition de l'alliage, procédés d'élaboration, impuretés, traitement thermique, traitement mécanique).
- Factures définissant les conditions (état de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur, procèdes d'assemblages).

- Factures dépendant du temps (Vieillissement, tension mécaniques, modification des revêtements protecteurs)

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 $CO_2$ [17.18].

## I.1.2 Différentes expressions de la Vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion peut être exprimée [19]:

En perte de masse $mg.dm^{-2}.j^{-1}$ ; En perte d'épaisseur$mm.an^{-1}$ ;En densité de courant :$\mu A.cm^{-2}$

Le tableau ci-dessous, montre les expressions d'équivalences des unités de la vitesse de corrosion [20].

**Tableau I.1 : Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion, [20]**

| | $mg.dm^{-2}.j^{-1}$ | $mm.an^{-1}$ | $\mu A.cm^{-2}$ | *L'unité de la colonne s'obtient à partir de l'unité de la ligne en la multipliant par le facteur correspondant* |
|---|---|---|---|---|
| $mg.dm^{-2}.j^{-1}$ | 1 | $3.65.10^{-2}/\rho$ | $11.2.n/M$ | |
| $mm.an^{-1}$ | $27.4.\rho$ | 1 | $306.\ n.\rho/M$ | |
| $\mu A.cm^{-2}$ | $8.96.10^{-2}\ M/n$ | $3.27.10^{-3.}\ M/n.\rho$ | 1 | |

$\rho$: masse volumique en $g.cm^{-3}$ ; M : masse molaire en $g.mol^{-1}$ ; n : nombre d'électrons.

## I.1.3 Amplitude de la vitesse de corrosion :

Le tableau suivant indique le comportement du métal en fonction des valeurs de la vitesse de corrosion, exprimées en $mm.an^{-1}$[20].

**Tableau I.2 : Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion**.

| ***Vitesse*** *(mm.an$^{-1}$)* | ***Comportement du métal*** |
|---|---|
| Inferieur à 0.05 | Très résistant Résistant Peu résistant |
| Inferieur à 0.5 | |
| De 0.5 à 1.0 | Non resistant |
| Supérieur à 1.0 | |

En pratique, la masse des pertes du poids ne pose pas de problème si ce n'est le temps long d'exposition aux conditions corrosives.

## I.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion :

### I.2.1 Définition :

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 " [18].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "association internationale des ingénieurs en corrosion (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration " [21].

### I.2.2 Conditions d'utilisation :

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

-Soit comme protection permanente [22]

-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.2.2.1 Fonctions essentielles :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

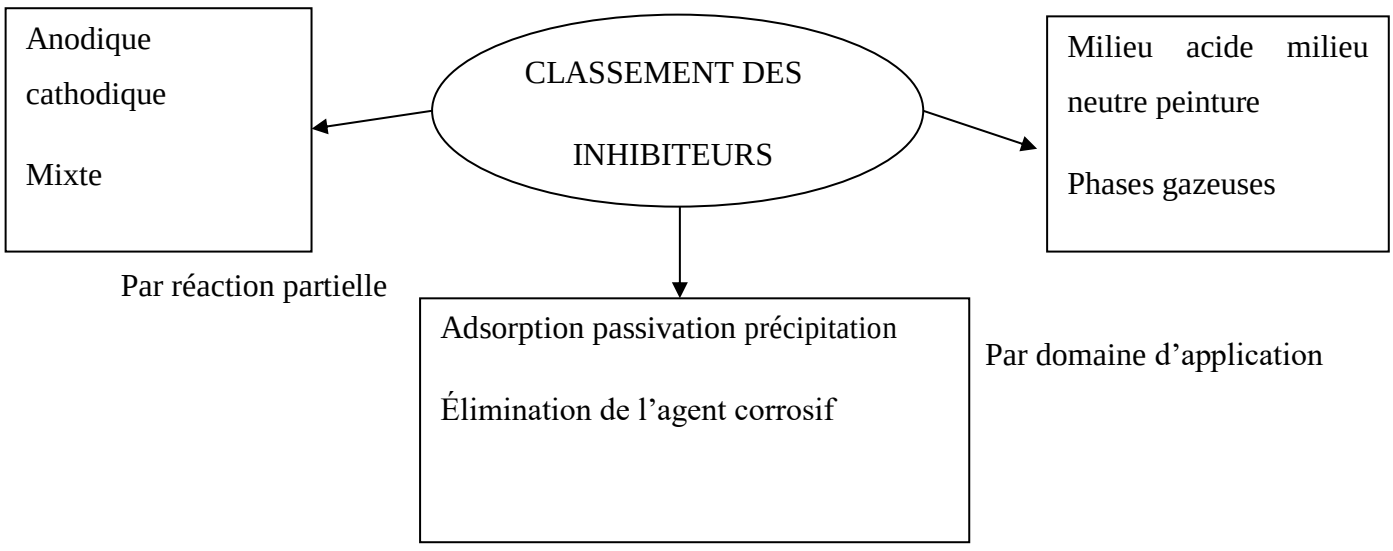
Il doit diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ou bien stabilisé aux températures d'utilisation ;efficacité à faible concentration et compatibilité avec les normes de nou-toxicité ;et doit Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

## I. 2.2.2 Utilisations industrielles courantes :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application en traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ; l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport et l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

## I.2.3 Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [18] [23-25]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.




**<u>Schéma.1</u> : Classement des inhibiteurs de corrosion.**

## I.2.3.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur:

### I.2.3.1.1. Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion.

L'efficacité de ces inhibiteurs est liée principalement à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur le métal. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. La plupart de ces inhibiteurs ont des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure.

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficace que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : amine ($NH_2$), mercapto (-SH), hydroxyde (-OH) et le carboxyle (-COOH).

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. [17].

### I.2.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement $Ca^{2+}$ et $Zn^{2+}$ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO4n- tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, …. [17.18].

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.

## I.2.3.2 Classement selon le mécanisme d'action :

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel, et les solutions acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier 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 t'employés.

Leur choix dépend du type d'acier, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action da la solution acide [19,20], tandis que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S , sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion de fer en milieu acide chlorhydrique [26,27].Aussi ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés[28,29] et les aminoacides[30] sont efficace dans le même milieu.

## I.2. 3. 2.1 Inhibiteurs anodiques :

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal). Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas-là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. [31,35].

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

## I.2. 3. 2.2 Inhibiteurs cathodiques :

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton $H^+$ en milieu acide. Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. [37].

## I.2.3.2.3 Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [33], [35], [38].

## I.2.3.3 Classement selon le domaine d'application :

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une

attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. [33].

### I.2.3.4 Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide :

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

Changement de la structure de double couche à l'interface métal/électrolyte ;les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées[34,36].

Formation d'une véritable barrière physique.

Diminution de la réactivité du métal.

La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. [37].

### I.2. 3.4.1 Types d'adsorption :

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et l'adsorption chimique.

❖ **Adsorption physique :**

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type de forces de van der Waal (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

L'adsorption des cations d'inhibiteur peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures [39]. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, les ions du composé organique déplacent les molécules d'eau adsorbées et les remplacent avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendant de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

❖ **Adsorption chimique (chimisorption)**

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [40]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [40] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement(cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc

l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [41].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :O < N < S < Se < P

Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

❖ **Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de [35,43]: Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, El awardy…etc.

Parmi les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a :

**a) Isotherme de Langmuir :**

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme [35] :

$$\theta/1-\theta = k\,C \qquad (1.1)$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [35,49] :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

**b) Isotherme de Temkin :**

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante [35,49] :

$$\mathrm{Exp}(-2a\theta) = KC_{inb} \qquad (1.2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation du taux de recouvrement Ɵ en fonction de ln $C_{inb}$. Cette variation doit être linéaire.

Les constantes chimiques de vitesse sont fonction de Ɵ, il ya attraction ou répulsion entre espèce adsorbées à la surface. Ou a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et $C_{inb}$ la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. [35].

**c) Isotherme de Frumkinm :**

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante[36] :

$$\text{Ln } [ɵ / C(ɵ-1)] = \text{Ln } K + 2aɵ \qquad (1.3)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/cm3, 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 a→0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir. [36,50].

**d) isotherme de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante [37,51] :

$$Ɵ = KC^{1/n}$$

Après réarrangement donne l'expression suivante [37,51]:

$$\text{Ln } Ɵ = \text{Ln } K + 1/n \text{Ln} C_{inb} \qquad (1.4)$$

L'isotherme de Freundlich peut représenter par la variation linéaire de Ln θ en fonction

de Ln $C_{inb}$ et n la constante qui prend en compte de l'énergie de liaison. [37].

**e) Isotherme d'ElAwardy**

Cette isotherme est représentée par l'équation suivante [37,52]

$$\frac{Ɵ}{(1-Ɵ)} = KC \qquad (1.5)$$

Après le réarrangement voici cette équation [37,52] :

$$\text{Ln}(Ɵ/1-Ɵ) = \text{Ln}K + \text{Ln}C_{inb} \qquad (1.6)$$

On trace linéairement Ln (Θ/1-Θ) en fonction de Ln $C_{inb}$, et k la constante d'équilibre d'adsorption. Ce modèle utilisé pour étudie la force d'adsorption de la molécule adsorbée sur la surface d'aluminium et possibilité de formation de multimoléculaire couche d'adsorption.[37,52].

**f) Isotherme de Flory-Huggins :**

L'isotherme de Flory-Huggins est représentée par équation suivante [52]:

$$\frac{8}{(1-8)n} = K\,C \qquad (1.7)$$

Après réarrangement en trouve cette relation :

$$Ln\,(\theta / C_{inb}) = Ln\,k + n\,Ln\,(1-\theta)\,; \qquad (1.8)$$

Cette variation doit être aussi linéaire : (Ln ($\theta/C_{Inb}$)=f (Ln (1-θ)), et la valeur de n représente le nombre de sites d'adsorption.

## I.2. 3.4.2 Energie d'adsorption :

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°ads) peut être estimée, en connaissant la valeur de La constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (1.5).

$$\Delta G°_{ads} = R\,T\,\ln(55.5K) \qquad (1.9)$$

Les paramètres thermodynamiques ΔH°ads et ΔS°ads pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [45,53]:

$$\Delta G°_{ads} = \Delta H°_{ads} - T\Delta S°_{ads} \qquad (1.10)$$

Avec ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du Processus d'adsorption. [53,54].

## I.2.4. Effet de température sur l'inhibition de la corrosion :

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

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. Dans la plus part des cas, une élévation de température favoriserait la

désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [42,45]

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles ; lors de décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides. [42,45]

Gomma [42,45], a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartrique et / ou malique en présence ou non de cations fer dans l'intervalle (35-55°C)**,** soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle(30- 65°C)**.**[49,55]

Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température.

Chetouani et al .ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer pur en milieu acide dans l'intervalle de température (20-80°C).

Dans ces études, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation [56] :

$$i_{Corr} = \lambda \exp(-E_a/RT). \quad (1.11)$$

Avec:

$i_{Corr}$: densité de courant de corrosion (A .cm$^{-2}$).

$\lambda$ : facteur pré exponentiel.

$E_a$ : énergie d'activation (KJ .mol$^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits (J .mol$^{-1}$ .K$^{-1}$) T : température absolue (K)

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence ($E_a^{i)}$ ou non ($E_{a)}$ d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.[56]

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

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) .ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$**.** Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que, pour Machu les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. putilova et al considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteuravec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température. [57].

3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$ cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Les études portant sur l'influence de la température sur les films inhibiteurs par spectroscopie d'impédance sont peu nombreuses.

Seul popova [47,48] a réellement exploité cette technique lors de ses essais sur des dérivés du ben imidazole .Il a, en particulier, mis en évidence que la diminution du pouvoir protecteur avec la température était liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption /désorption. Néanmoins malgré cette évolution, il montra qu'un pouvoir protecteur satisfaisant pouvait être atteint à température élevée (60°C) si la concentration en inhibiteur était suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

## I.2.5 Inhibiteurs amis de l'environnement :

La plus part des produits inhibiteurs de corrosions telles que les amines, les imidazoles, les oxadiazoles, les triazoles, etc. actuellement utilisés dans les différents domaines, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène. [54,58].

La substitution progressive de ces produits par des substances non-toxiques, biodégradables et potentiellement inhibitrices revêt un intérêt croissant et représente un objectif très recherché.

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « eco-friendly » ou produits amis de l'environnement sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ou de composés organiques. Ainsi, certains extraits de plantes naturelles ont suscité un intérêt particulier entant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages. [58].

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base d'acide aminés, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables, appelés parfois inhibiteurs verts. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre ainsi que le fer et l'acier, a donné beaucoup de satisfaction [58].

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier l'efficacité inhibitrice d'un produit appartenant aux acides aminés (L-Valine) dans la lutte contre la corrosion acide d'un acier ordinaire.

## I.3 Génialités sur les composés aminés :

### I.3.1 Définition :

Les composés aminés, unités structurales de base des protéines, sont constitués en général d'une fonction amine primaire ($-NH_2$), de groupement carboxyle pour les acides (-COOH), d'atome hydrogène (H) et de radical (R) caractéristique. Le tout est lié à un atome de carbone en position alpha [59,43]. Le radical R est une chaîne latérale variable [59], dont la nature fait la disparité des acides aminés. Il peut être une chaîne linéaire ou cyclique, renfermant une fonction amine, acide, cycle aromatique ou parfois des hétéros atomes tels que le soufre [59].

Le caractère fonctionnel original des acides aminés est la présence simultanée des deux fonctions ionisables de natures chimiques opposées : groupe amine (-NH2) à propriété basique et groupe carboxyle (-COOH) à propriété acide. Ce caractère amphotère leur permet de former des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases [59], Les formes ionisées des acides aminés sont fonction du pH du milieu.

## I.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser.

- Sur une surface métallique propre.
- Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

Certains essais électrochimiques de laboratoire sont difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels, par suite de la formation d'une couche de produits, identique à celle formée dans les milieux naturels. Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes. [60,61, 62].

### I.4.1 Méthode par perte de masse :

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [63], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. [54].

### I.4.2 Méthode électrochimique :

La technique de perte de poids, ne permet pas 1'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...). [55].

**a) Mesure du potentiel de corrosion**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par apport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. Si l'inhibiteur à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel. [28].

**b) Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel**

Elle 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, il peut également en utilisant la partie linéaire des transformations semi- logarithmique E=f (log i), qui permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois rappeler que : [61].

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut résorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe I= f (E) doit être faite en tenant compte de ces Possibilités ;

- Le courant mesuré en présence d'inhibiteur dépend de la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution varie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ). [28,56].

**c) Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe I = f(E) au voisinage du potentiel de corrosion**

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécule dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion. [53,57].

**d) La spectroscopie d'impédance électrochimique**

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.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution. [55].

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 Ø par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

## I.5 Etude statistique:

### I.5.1 Définition :

Dans cette partie, nous allons présenter une méthodologie de recherche qui basé sur plan d'expérience afin d'optimisée les différentes facteurs à étudier.

### I.5.2 Procedure experimentale :

Nous nous servirons des plans d'expérience pour quantifier les influences des paramètres de traitement sur le durcissement du revêtement. Toutes les planifications des expériences et l'analyse statistique des résultats sont conduites avec le logiciel JMP (version 8) [64]. C'est un logiciel spécialisé pour la planification et l'analyse des expériences. Pour chaque type d'étude, nous adopterons la démarche suivante :

Etablissement du but et des objectifs des essais ;

Sélection des variables d'entrées (facteurs) et de sortie (réponses) ;

- Choix du type de plan d'expérience ;
- Conduite des essais ;
- Détermination des facteurs influents ;
- Modélisation rapide des réponses ;
- Recherche des paramètres optimaux ;
- Validation des résultats.

Cette méthode offre de nombreux avantages parmi lesquels:

Diminution du nombre des essais, donc du coût des essais; détection des interactions entre les facteurs; détection des conditions optimales et meilleure précision des résultats en plus Modélisation et optimisation des résultats.

La différence capitale entre la méthode d'un facteur à la fois et la méthode des plans d'expérience tient au fait qu'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience.

# *Partie Experimental*

PRODUITS UTILISES

| Réactifs | Formule chimique | Pureté | Firme |
|---|---|---|---|
| 2-nitroaniline | $C_6H_6N_2O_2$ | 99% | FLUKA |
| Nitrite de sodium | $NaNO_2$ | 99% | PROLABO |
| Chlorured'ethandihydraté | $SnCl_2.2H2O$ | 98% | FLUKA |
| Acidechlorhydrique | HCl | 37% | Riedel-de Haën |
| Méthanol | $CH_3OH$ | 99% | Aldrich |
| Ethanol | $C_2H_5OH$ | 99,8% | Aldrich |
| Acétone | $C_3H_6O$ | pur | Sigma Aldrich |
| Acétate de sodium | $C_2H_3NaO_2$ | / | FLUKA |
| Catalyseurpd/c | | 10% | / |

**Tableau II.1 : produits utilises**

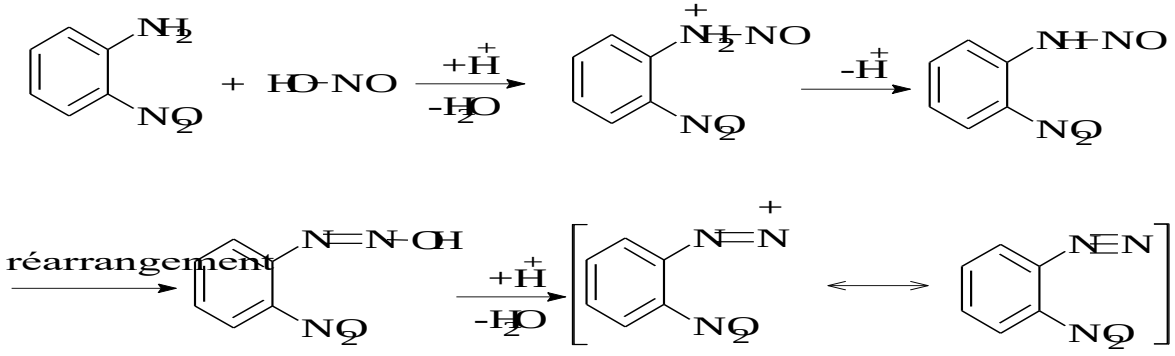
## Appareillages

- Les pointes de fusion $\mathbf{P_f}$ sont déterminées à l'aide d'un appareil à plaque chauffante **FICHER-JONES** (à lamelles).
- Les spectres infrarouges (**IR**) sont enregistrés sur un spectromètre à transformer de Fourier, de marque **PARAGON 1000pc.**
- Les spectres de résonance magnétique nucléaire (**RMN**) sont enregistrés sur un spectromètre de marque **BRUKER AVANCE 300 et 400MHz.**
- Evaporateur rotatif de marque **SLUART.**

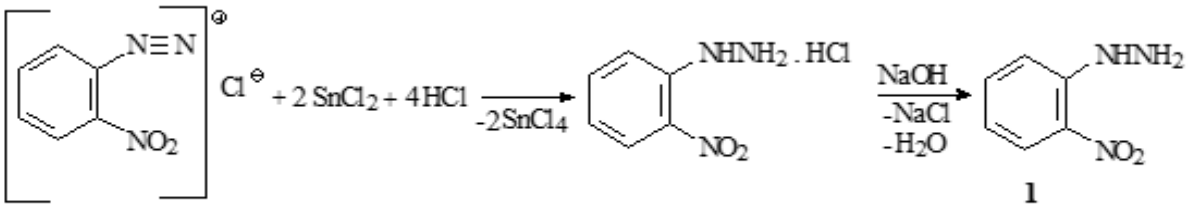
Partie synthèse : La première partie comporte la synthèse d'hétérocycles à étudier

## II. 1.1 Synthèse de 2-nitrophénylhydrazine :

La 2-nitrophénylhydrazine est obtenue à partir de la 2-nitroaniline par la réaction bien connue de diazotation suivie par une réduction sélective du sel de diazonium. Conformément au mode opératoire décrit dans la littérature.La 2-nitroaniline est dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré et elle est diazotée avec une solution aqueuse de nitrite de sodium. Le chlorure de 2-nitrophényldiazonium obtenu est ensuite réduit par le chlorure d'étain au 2-nitrophenylhydrazine (schéma II.1).



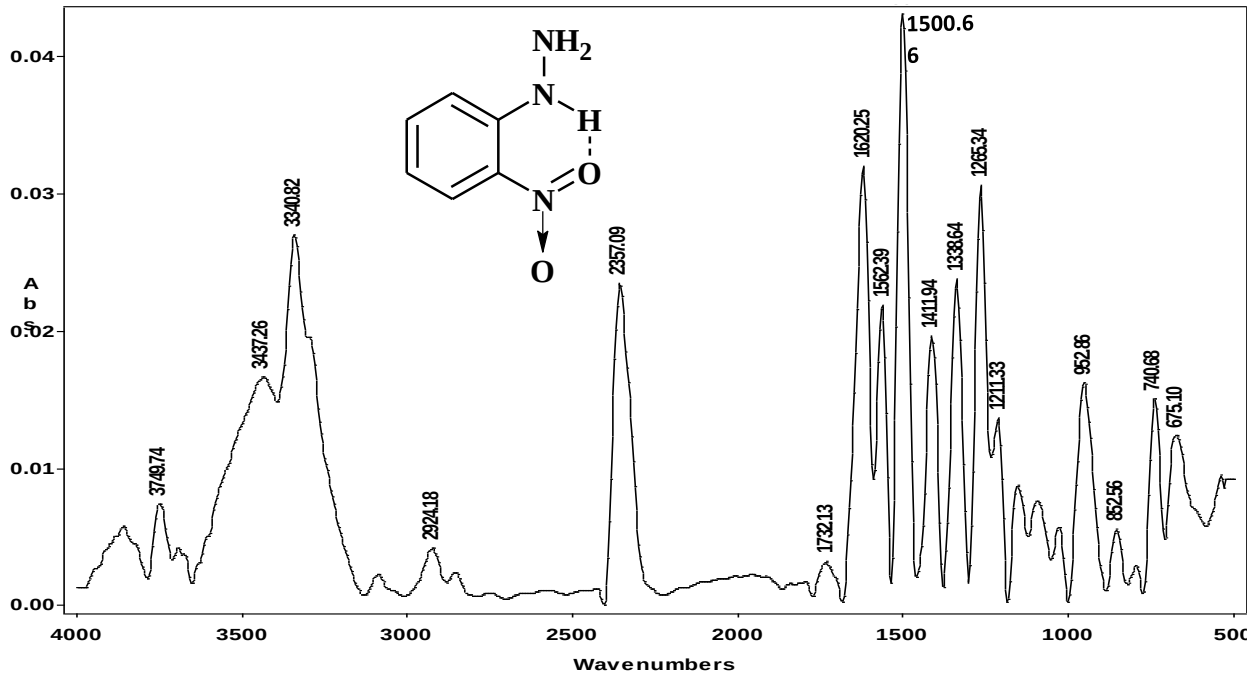

Mécanisme de diazotation




Mécanisme de réduction

**<u>Schéma II.1</u> : Synthèse de 2-nitrophénylhydrazine**

Le spectre IR montre les vibrations caractéristiques des groupements NH et $NH_2$ à 3437,26 et 3340,82 $cm^{-1}$. Les bandes d'absorption du groupement ($NO_2$) apparaissent à 1500,66 $cm^{-1}$ (Figure 1).




**<u>Figure II.1</u>: Spectre IR de 2-nitrophénylhydrazine**.

## II.1.2. Synthèse de 5-chloro-2-nitrophénylhydrazine :

La 5-chloro-2-nitrophénylhydrazine est obtenue facilement à partir de 1-chloro-3,4-dinitrobenzène. Les groupements nitro étant des attracteurs d'électrons appauvrissent le noyau

benzénique en densité électronique. Ceci rend une substitution nucléophile facile du groupement nitro en position 3 par l'hydrazine (schéma II.2).

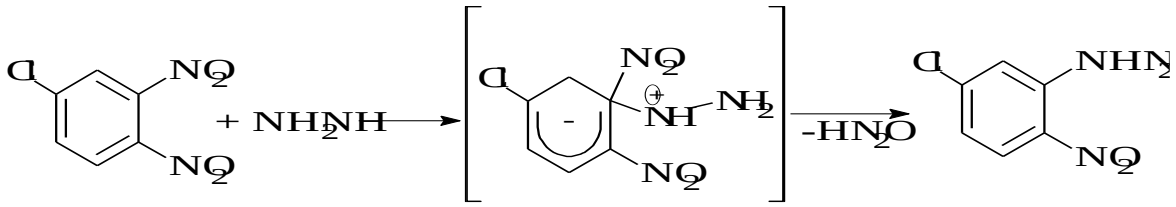


**Schéma II.2 : Synthèse de 5-chloro-2-nitrophénylhydrazine**

D'après le mode opératoire [48]**,** le 1-chloro-3,4-dinitrobenzène est mélangé à froid en quantité équimolaire avec l'hydrazine monohydrate dans l'éthanol. Le mélange réactionnel est porté sous reflux pendant quelques instants. La 5-chloro-2-nitrophénylhydrazine est obtenue avec un haut rendement.

Le spectre IR montre les bandes d'absorption caractéristiques des groupements ($NH_2$) et (NH) à 3369,03 et 3335,28 $cm^{-1}$. La bande d'absorption caractéristique du groupement ($NO_2$) apparaît à 1509,98 $cm^{-1}$.La bande d'absorption caractéristique du groupement (C-Cl) apparaît à 747,28 $cm^{-1}$(Figure 2).

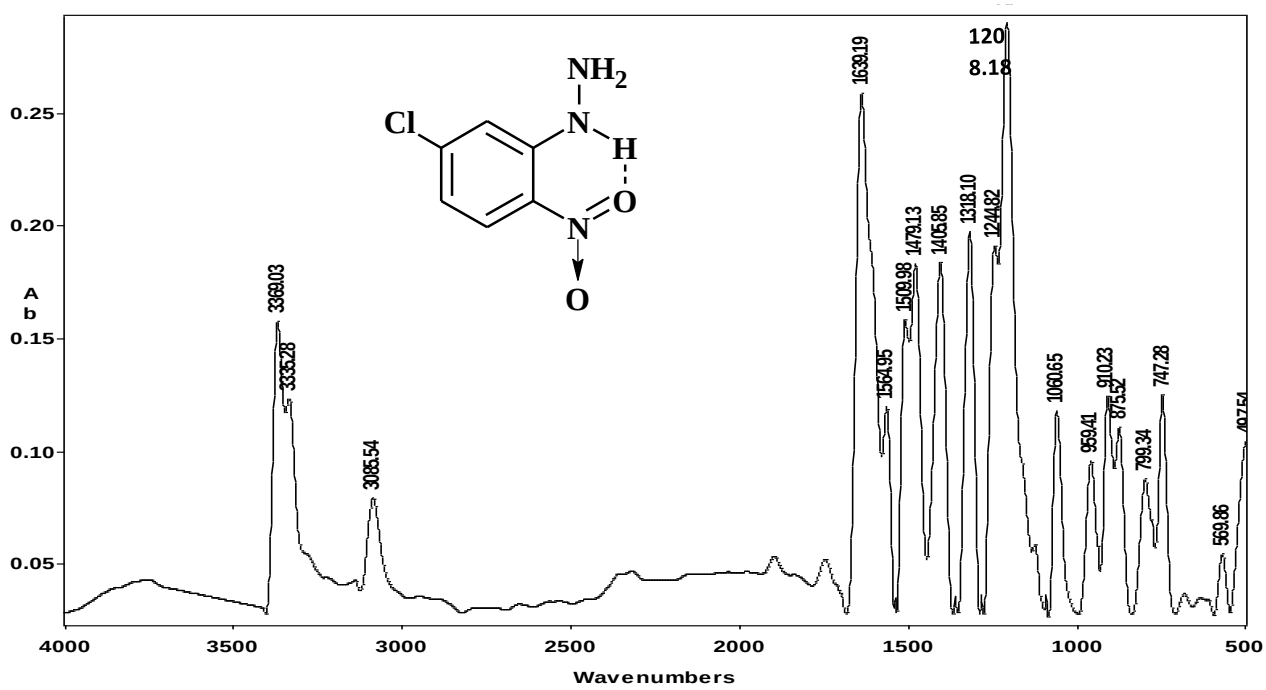



**Figure II.2 : Spectre IR de 5-Chloro-2-nitrophénylhydrazine.**

## II.1.3 Préparation de la 2-nitrophénylhydrazine :

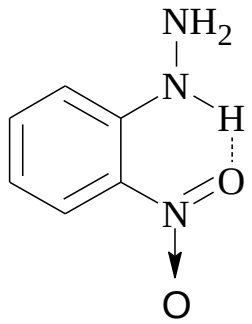



**Schéma II.3 : préparation de 2-nitrophénylhydrazine**

**1ére méthode**

Dans un bécher de 250 mL on dissout 10 g de 2-nitroaniline dans 90 mL d'acide chlorhydrique concentré (37%) et on refroidit la solution jusqu'à 0°C. Ensuite sous agitation on égoutte une solution de 5 g de nitrite de sodium dissous dans 15 mL d'eau distilleé tout en gardant la température à 0°C. A cette solution on égoutte lentement 32 g de chlorure d'etaindihydrate dissous dans 32 g d'acide chlorhydrique concenté. La température ne doit pas dépasser 8°C. Le précipité jaune obtenu est filtré et lavé avec de l'eau froide puis dissous dans l'eau bouillante et filtré à chaud.

A ce filtrat on ajoute 10 mL d'acétone, un produit rouge se forme : le 2-nitrophénylhydrazine d'acétone. Ce dernier est filtré, lavé puis dissous à chaud dans une solution à 10% d'acide chlorhydrique. Après refoidissement à l'air libre un précipité rouge se forme qui est filtré. Ce filtrat est disssous dans de l'eau disstillée auquel on ajoute sous agitation une quantité d'acétate de sodium.Le précipité rouge formé est filtré puis retrecristallisé dans le benzène.

$C_6H_7N_3O_2$ (153,14 g/mol) ; cristaux rouges.
$P_f$= 90°C ($C_6H_6$).
Rendement = 80%
IR = 3340,82 et 3437,26 $cm^{-1}$ ($NH_2$ , NH); 1500,66 $cm^{-1}$ ($NO_2$) .

**2$^{éme}$Méthode**

Dans un bécher de 100 ml on dissout 2,58g de 2-nitroaniline dans 7ml d'acide chlorhydrique concentré à 37% et on refroidit la solution jusqu'à 0°C.Ensuite sous agitation on

égoutte une solution de 1,7g de nitrite de sodium dissous dans 3,1ml d'eau distillée. La température ne doit pas dépasser -7°C. Le précipité rouge brique obtenu est filtré à lequel on ajoute sous agitation rigoureuse 31 ml d'une solution aqueuse qui contient 5.94g de sulfite de sodium et 1,25g d'hydroxyde de sodium à une température qui ne dépasse pas -5°C.Le filtrat obtenue est dissout dans 5ml d'acide chlorhydrique concentré et chauffé sous agitation pendant 30minutes à une température de 50°C. On laisse reposer toute une nuit ensuite et après filtration on dissous le précipité formé dans une solution aqueuse saturé d'acétate de sodium. Le précipité rouge formé est filtré puis recristallisé.

$C_6H_7N_3O_2$ (153,14 g/mol) ; cristaux rouges.

$P_f$= 90°C ($C_6H_6$)

Rendement = 80%

IR = 3340,82 et 3437,26 $cm^{-1}$ ($NH_2$ , NH); 1500,66 $cm^{-1}$ ($NO_2$)

## II.1.4 Synthèse de (*E*)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazonooxaloacétate de diéthyles :

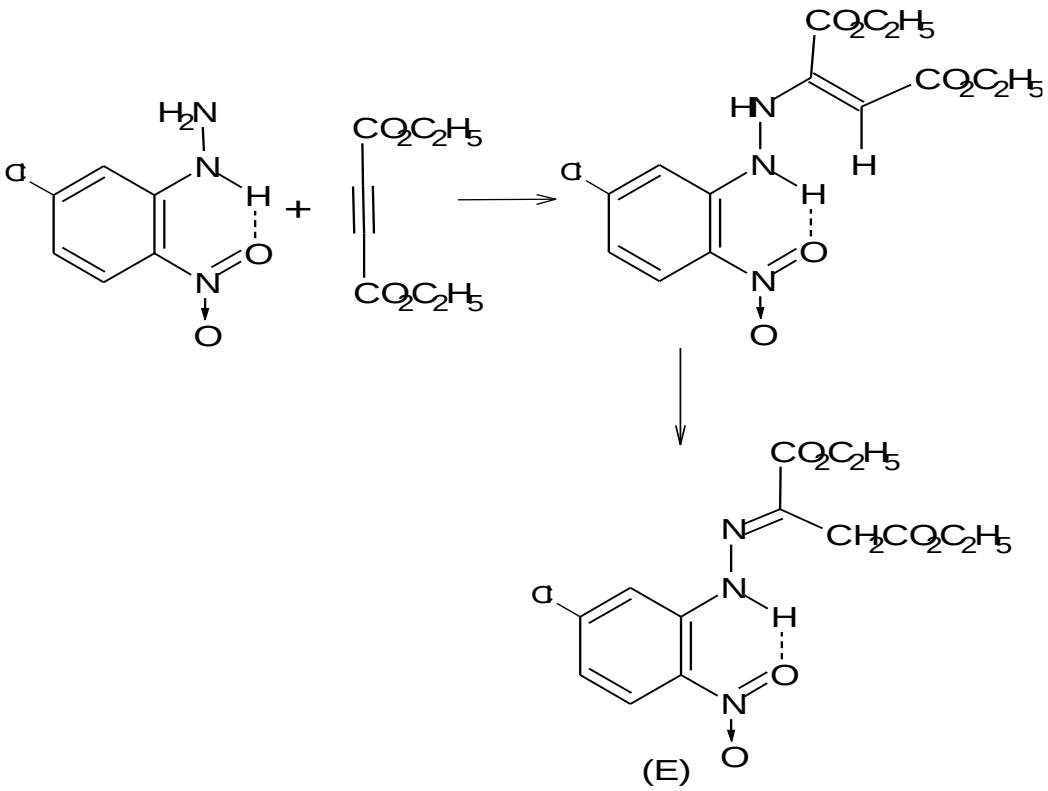
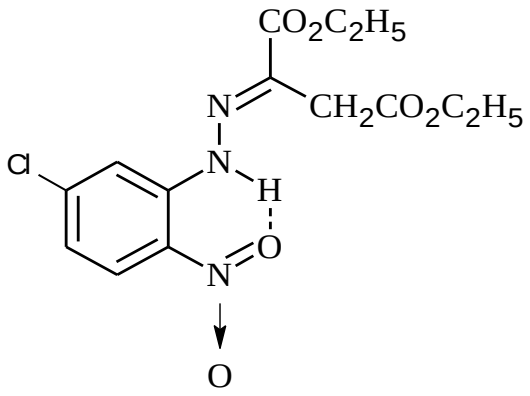



**Schéma II.4 : Synthèse de(*E*)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazonooxaloacétate de diéthyles**

Dans une première étape une hydrazine substituée se forme qui par tautomérie se transforme en hydrazone. Les 2-nitrophéhylhydrazono oxaloacétates de diméthyle, à travers la formation de la double liaison C=N, peuvent exister sous deux configurations diastéréoisomères de la forme (*E*) et de la forme (*Z*). A température ambiante dans l'alcool correspondant il se forme exclusivement les isomères(*E*).

## II.1.5 Préparation de (E)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazono oxaloacétate de diéthyle :




**<u>Schéma II.5</u> : préparation de(*E*)-5-chloro-2-nitrophénylhydrazonooxaloacétate de diéthyle**

Dans un erlenmeyer on dissout 1,47 g (0,01 mole) de 5-chloro-2-nitrophénylhydrazine dans 20 ml de méthanol respectivement d'éthanol et sous agitation on égoutte 1,50 g (0,011 mol) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10 ml de méthanol et on laisse sous agitation jusqu'à formation d'un précipité (environ 30 minutes). Ce dernier est filtré sous vide et recristallisé dans le méthanol.

$C_{14}H_{16}N_3O_6Cl$ (357,5g/mol); cristaux jaune marron.

$P_f$ = 78°C

Rendement = 76%

**IR** (KBr) : 3317,67$cm^{-1}$ (NH); $cm^{-1}$ 1720,56 ($COOC_2H_5$) ; 1600,97$cm^{-1}$ ($NO_2$); 752,26 $cm^{-1}$ (C-Cl).

**$^1$H-RMN** ($CDCl_3$) : 3,84 ppm (s,2H,$CH_2$); 1,19 ppm (t,3H,$OCH_2\underline{CH_3}$); 1,31 ppm (t, 3H,$OCH_2\underline{CH_3}$);4,13 ppm (q,2H,$O\underline{CH_2}CH_3$) ; 4,31 ppm (q,2H,$O\underline{CH_2}CH_3$); 8,20 ppm (d, $H_{arom}$); 7,75 ppm (s, $H_{arom}$); 7,19 ppm (d, $H_{arom}$); 10,90 ppm (s,1H,NH).

**$^{13}$C-RMN** ($CDCl_3$) : 13,72 et 13,90ppm ($OCH_2\underline{C_2H_5}$); 60,63 et 61,47 ppm ($OCH_2$) ;32,03 ppm ($CH_2$); 115,36 ; 132,08 ; 120,74 et 127,95 ppm ($C_{arom}$); 141,12 ppm (CN); 136,32 ppm ($CNO_2$); 141,38 ppm (N=C) et161,34 et 169,68 ppm ($CO_2$).

## II.1.6 Préparation de 1-(2-aminophényl)-5-hydroxypyrazol-3-carboxylate de diéthyle:

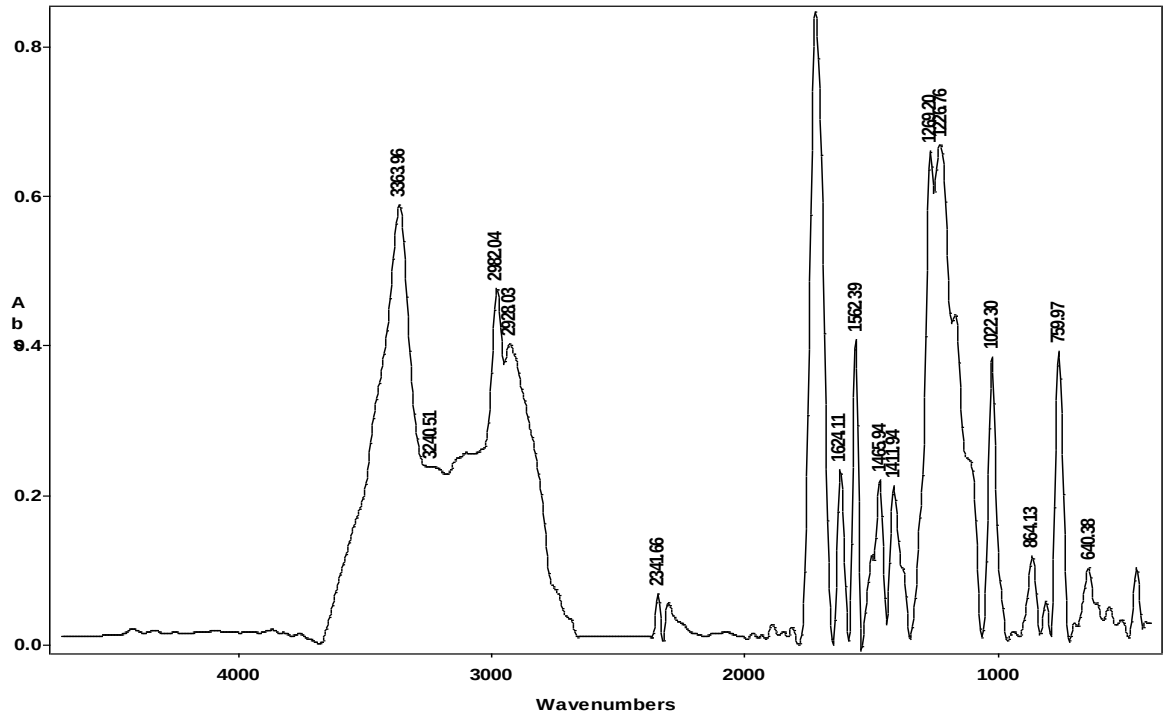
0,003 mole de (E)-2-nitrophéhylhydrazono oxaloacétate de diéthyle est suspendue dans 50 ml d'alcool correspondant et après ajout de 0,01 g environ de Pd/C comme catalyseur est hydrogénée sous agitation à température ambiante et à pression atmosphérique jusqu'à la fin d'absorption d'hydrogène (202 ml environ). Après filtration du catalyseur et évaporation du solvant sous vide dans un évaporateur rotatif, le produit huileux restant dans le ballon se cristallise après quelques instants. Ce dernier est recristallisé dans un peu d'alcool correspondant.

$C_{12}H_{12}O_3N_3Cl$ (281,5 g/mol); Cristaux vert.

$P_f$=118-120°C($C_2H_5OH$).

Rendement=70%.

**IR** (KBr) : 3240,51 et 3363,96 $cm^{-1}$ ($NH_2$) ; 1720,56 $cm^{-1}$ ($COOC_2H_5$) ; 759,97 $cm^{-1}$ (C-Cl).




**FigureII.3 : SpectreIR de1-(2-aminophényl)-5-hydroxypyrazol-3-carboxylate de diéthyle**

# *Conclusion générale*

Les hétérocycles azotés occupent une place très importante comme étant des composés qui peuvent inhibé la corrosion. nous sommes intéressés à l'étude de l'activité anti corrosion d'un dérivé pyrazolyque.

Le 5-chloro-2-nitrophénylhydrazineest obtenu à partir de 5-chloro-2-nitro-1,3-dinitrobenzéne.

Le (E)- 5-chloro- 2-nitrophénylhydrazonooxaloacétate de diéthyle est obtenu par condensation de 5-chloro- 2-nitrophénylhydrazine et l'acétylénedicarboxylate de diéthyle.

La Cyclisation réductive de (E)-2-nitrophénylhydrazono oxaloacétate de dialkyle se fait par hydrogénation catalytique de (E)-2-nitrophénylhydrazones.

Les structures ont été élucidées grâce à la spectroscopie RMN $^{1}H$, $^{13}C$, et pour certains par le rayonnement électromagnétique (IR).

# *Annexes*

Généralités sur les méthodes spectroscopiques de caractérisation :

**FTIR :** La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

**Pf :** Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide.

# *Références bibliographique*

[1] Dieter landolt ;Corrosion et chimie de surfaces ; **1993**

[2] S. Granese; B. Rosales; 10th International Congress on Mettalic Corrosion; Madras,India ; **198** ;3 ; 2733.

[3] I. Obot; N. Obi-Egbedi; Corros. Sci ; **2010** ; 52; 198 -204.

[4] E. Meresht, T. Farahani, J. Neshati, Corros. Sci ; **2012**; 54 ; 36-44.

[5] E. Machnikova, K. Whitmire, N. Hackerman, Electrochim. Acta. 2008 ;53 ;6024-6032.

[6] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Appl. Surf. Sci. **2014**; 316;**582**–589.

[7] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Corros. Sci. **2013**;53 1484–1488.

[8] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci.**2014**;79; 50–58.

[9] R. Yıldız, A. Doner, T. Doguan, I.Dehri, Corros. Sci.**2014**;82; 125–132.

[10] Q. Zhang, Y. Hua, Electrochim. Acta, **2009**;54; 1881-1887.

[11] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy,**1971** ;107.

[12] I. El Ouali, B. Hammouti, A Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M. Bouachrine, J. Mater. Envir. Sci. **2001**;1; 1-8.

[13] A. Zarrouk, A. Dafali, B. Hammouti, H. Zarrok, S. Boukhris, M. Zertoubi, Int. J. Electrochem. Sci.,**2010**;5; 46-55.

[14] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. Elkadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, Phys. Chem. News, **2007**;37; 63-69.

[15] I. Ahamad, R. Prasad, A. Quraishi, Corros. Sci ;**2010**;52;3033–3041.

[16] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs **1969**.

[17] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX, **1996**.

[18] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris **2002**

[19] U.R.EVANS An introduction to metallic corrosion Handbook of chemistry and physics, 73rd ARNOLD Edition London **1992**.

[20] E.Aragon « corrosiona aspects cinétique de la corrosion chapIII » Institut des sciences de l'ingénieurede Toulon et de Ver, France **2006**.

[21] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection,**1956**, 4, 79.

[22] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara,Italy, N.S., Sez. V, Suppl. **1975**;6 432.

[23] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne,Vol. **1997**;12.

[24] G. Trabanelli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York **1970**.

[25] S. Bradford, Corrosion and Protection,Van Nostrand Reinhold, New York **1992**.

[26] J.Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan **1990**

[27] I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, **1970**.

[28] F. Bentiss, Thèse HDR, Université de Lille, **2006**.

[29]F. Khoukhi, Mémoire Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie **2008**.

[30] J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion **2004**, paper n° 04412, Houston, TX ,**2004**.

[31] H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris,**1970**; pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100- 04191-6.

[32] P. Bommersbash, INSA Lyon, Décembre **2005**, pp 15 – 24.

[33] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **1993**.

[34] C.Fiaud, Inhibiteur de Corrosion, Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion, Vieillissement, Vol.Cor. **2006**,1008 ; pp 1-14

[35] J.L.Crolet, G.Beranger, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage, Techniques del'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, **2006**, VolM153,pp 6-12.

[36] Boutemtam.w.**2013/2014** ;effet de synergie sur le pouvoir inhibiteur des acides amines. Université de khemi smiliana.

[37] A.Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems, **1996**; Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX.

[38] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) **15-20 mai 2005**.

[39]:R. Driver,R. J. Meakins, "TafelSlopes and Chemical Structure of Inhibitors of the Acid Corrosion of Steel", J. Brit. Corros.Sci. **1974**; 9; 233-243.

[40] N.Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. **1954;** 46;523.

[41]E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., **1979** ; 279.

[42]G. WRANGLEN, Corrosion and protection of metals, Chap. and Hall, London **1985**.

[43]A. Begum, Enhancement of the Inhibitor Efficiency of Atropine Methochloride in Corrosion Control of Mild Steel in SulphuricAcid ; E -Journal of Chemistry, October **2008**.Vol. **5**, No.4, pp. 774-781.

[44]S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, Biochemistry, **1986** ;25 ;6611.

[45]K. Aramaki, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**; **1896**; 134 .

[46]I.A. Ammar, S. Darwish, Corros. Sci.,**1967**; 7, 579 ,I.A. Ammar, S. Darwish, Corros. Sci., **1967**;7, 579.

[47] Monnimlebrini, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, **17mai 1995**, pp 34-38.

[48] M.Bounoughaz, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, **17mai 1995**, pp 34-38.

[49] L.Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud mammeri de tizi-ouzou, algérie**2010**.

[50]W. Rossiter et F. Hamilton, Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, vol.2, New- York: John Wiley & sons, Inc, **1986**; 904 p.

[51] L.Touafri, A.Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim, J. Eng. App. Sci.,**2008**; 3,9, 688.

[52] Abdelali FIALA Thèse de DOCTORAT. UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE. **2007**.

[53] J. Bard et R.Faulkner "Electrochimie ", Edition Masson, Paris,**1983**, P101.

[54]V. Levich, Physicochem hydrodynamics, prentice hall, New Jersey, **1962**.

[55]M. Stren et A. L. Geary. J. Electrochem. Soc.**1957**; 104,56.

[56] Izumi, Y.; Chibata, I.; Itoh, T., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1978**, 17, 176.

[57]W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S.Kida, Bull. Chem. Soc.**1982**; Jpn, 5 ; 471

[58]H.HAMANI. Synthése et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff, Universite farhat abbas Setif ,Setif,ALGERIE, **2015**.

[59] Chetouani , A., A. Aouniti, et al. 2003. "Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives." Corrosion Science 45(8): 1675-1684.

[60] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem*. **2002** ;32 ; 671.

[61] B. E. Conway, Transaction of the symposium on electrode process, John Wiley, New York **1961**.

[62] J. M. Kolotyrkin, J. Electrochem. Soc.**1961**, 108, 209.

[63] L. Larabi and Y Harek .PortugaliaeElectrochimica Acta 22.**2004** ; pp.227-247.

[64] Stat-Ease, Inc, Design Expert version;**2009**;8.