



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

UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT ES-SCIENCES

Spécialité : CHIMIE

Par :

M^{me} Imane ICHCHOU

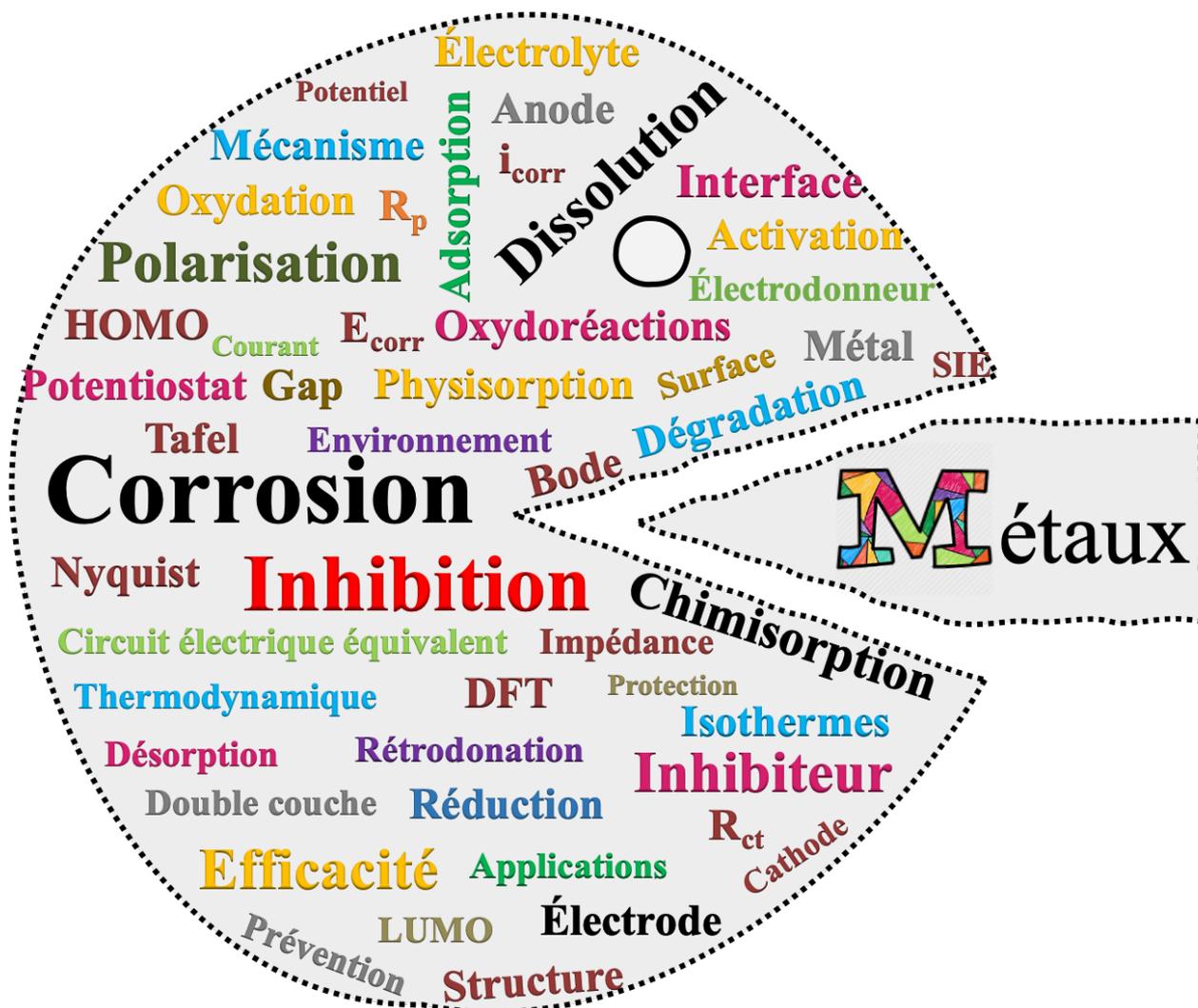
Sur le thème :

**Contribution à la compréhension des
phénomènes d'inhibition de la corrosion d'un
acier au carbone par des dérivés hydrazides :
Approche théorique et expérimentale**

Soutenue publiquement le 07 mars 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| M. Zoheir ARRAR | Professeur | UAB-Tlemcen, Algérie | Président |
| M. Lahcène LARABI | Professeur | UAB-Tlemcen, Algérie | Directeur de thèse |
| M. Omar BENALI | Professeur | UTM-Saida, Algérie | Examineur |
| M. Boumediene HADDOU | Professeur | UST-Oran, Algérie | Examineur |
| M. Yahia HAREK | Professeur | UAB-Tlemcen, Algérie | Examineur |
| M ^{me} Hafida CHEMOURI | Maître de Conférences A | ESSA-Tlemcen, Algérie | Examinatrice |

La thèse en quelques mots ...



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et d'Électrochimie (LCAE) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. En le terminant, il m'est très agréable de remercier toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation soit par leur enseignement, soit par leurs conseils, soit encore par leurs encouragements.

Ma première pensée va tout naturellement à Monsieur Lahcène LARABI, Professeur à l'Université de Tlemcen, que je remercie vivement d'avoir accepté de diriger cette thèse. Je garderai à vie le souvenir d'un homme de science, d'une extrême bienveillance, et surtout d'un calme et zénitude légendaires.

Je tiens également à rendre un hommage particulier à Monsieur Yahia HAREK, Professeur à l'UABT et directeur du LCAE, pour la confiance qu'il m'a toujours accordée, les conseils qu'il m'a prodigués et l'attention soutenue avec laquelle il a suivi de très près mes travaux. Il a toujours répondu présent quand c'était nécessaire. Pour tout cela, mais aussi pour sa grande ouverture d'esprit et son écoute, je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je suis également extrêmement sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur Zoheir ARRAR, doyen de la Faculté des Sciences à l'UABT en acceptant de juger ce travail et de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma très respectueuse considération.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Omar BENALI, Professeur à l'Université de Saida et Monsieur Boumedienne HADDOU, Professeur à l'UST d'Oran qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse et de faire partie du jury.

Je ne saurais enfin terminer ces remerciements sans une pensée toute particulière pour toutes les personnes qui sont chères à mon cœur et qui se reconnaîtront, et pour tous mes enseignants de partout dans le monde qui m'ont insufflé leur rigueur et surtout leur passion pour la science et pour la recherche.

Puisse Allah, le Tout Miséricordieux, vous bénir tous et vous combler de Ses bienfaits dans cette vie d'ici-bas et dans l'au-delà.

RÉSUMÉ

Le présent travail est consacré à l'étude électrochimique et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique molaire, par quatre dérivés sulfonohydrazides commercialisés ou nouvellement synthétisés. Les techniques électrochimiques utilisées sont la polarisation linéaire, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude théorique a été effectuée au moyen de la DFT ou théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats obtenus montrent que les sulfonohydrazides commercialisés stimulent la corrosion de l'acier alors que les dérivés synthétisés l'inhibent efficacement. L'efficacité inhibitrice de ces derniers augmente avec leur concentration et avec le temps d'immersion, mais diminue avec l'augmentation de la température du milieu agressif. La substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle améliore également leur efficacité. Ces inhibiteurs présentent un caractère d'inhibition mixte et agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a montré que leur adsorption est spontanée. Elle est de nature mixte à prédominance physique et suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. L'étude théorique par DFT a montré une très bonne corrélation entre les performances anticorrosion de ces composés donneurs-accepteurs et leurs propriétés moléculaires.

Mots clés : Corrosion acide, acier, dérivés hydrazides, étude électrochimique, DFT.

ABSTRACT

Four sulfonohydrazide derivatives, which are either commercially available or newly synthesized, were investigated as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in 1 M HCl using electrochemical measurements (potentiodynamic polarization, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy) and theoretical calculations by Density Functional Theory or DFT. Results obtained show that the synthesized derivatives are good corrosion inhibitors for carbon steel in molar HCl, unlike commercial products that stimulate the metal corrosion in this media. The inhibition efficiency of the synthesized hydrazides increases with their concentration and with the immersion time, but decreases with increasing temperature. Substituting a methyl group for a hydrogen atom improves the effectiveness. These inhibitors display a mixed-type. They adsorb onto the metal surface and block its active sites for steel dissolution and/or hydrogen evolution, which thereby hinders the overall metal corrosion in the aggressive environment. The thermodynamic study shows that their adsorption on the steel surface is spontaneous. This adsorption proceeds via physisorption (main mechanism) and chemisorption modes and obeys the Langmuir adsorption isotherm. Good correlations were obtained between the anti-corrosion performances of these donor-acceptor compounds and their molecular properties.

Key words: Acid corrosion, carbon steel, hydrazide derivatives, electrochemical study, DFT

ملخص

من الأساليب العلمية الحديثة لمكافحة مشكلة تآكل المواد المعدنية استعمال المركبات العضوية كمنبطات لهذه الآفة. في عملنا هذا، اهتمنا بالدراسة الكهروكيميائية والنظرية لتثبيت تآكل الصلب الكربوني XC38 في محلول حمض الهيدروكلوريك المولي باستعمال أربع مركبات عضوية مشتقة من السلفونوهيدرازيد، مسوقة أو تم تصنيعها حديثاً بمختبرنا. تتمثل التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة في تقنية الاستقطاب عند جهد ديناميكي و قياس كل من المقاومة الاستقطابية للتآكل و المعاوقة الكهروكيميائية أما الدراسة النظرية فتتم باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الهيدرازيدات التجارية تحفز تآكل الصلب في حمض الهيدروكلوريك المولي بينما تقاومه المشتقات الحديثة الصنع بشكل فعال. تزداد فعالية التثبيت لهذه الأخيرة بزيادة تركيزها و بزيادة مدة الغمر، لكنها تنخفض بارتفاع درجة حرارة الوسط الحمضي. أفادت النتائج أيضاً أن استبدال ذرة الهيدروجين بمجموعة ميثيل يؤدي إلى تحسين كفاءة تثبيطها و أظهر تحليل منحنيات الاستقطاب أن المنبطات الحديثة الصنع من النوع الخليط (أنودي- كاثودي)، حيث تمتاز بتغطية المساحات المصعدية والمهبطية النشطة على سطح المعدن، مشكلة بذلك طبقة واقية تحد من سرعة التآكل. وبينت دراسة الديناميكا الحرارية أن ادمصاصها التلقائي على السطح المعدني يتم عن طريق الامتزاز الفيزيائي (الآلية الرئيسية) و الكيميائي و يخضع لنموذج لانجمير. أما الدراسة النظرية فأكدت وجود علاقة جيدة جداً بين الأداء المثبط للتآكل الحمضي لهذه المركبات المستقبلية المانحة وخصائصها الجزيئية.

الكلمات المفتاحية: تآكل حمضي، صلب كربوني، مشتقات الهيدرازيد، دراسة كهروكيميائية، DFT.

Liste des figures

| N° | Légende | Page |
|------|--|------|
| 1.1 | Cycle de la corrosion de l'acier. | 4 |
| 1.2 | Représentation schématique de la corrosion de l'acier en milieu acide. | 5 |
| 1.3 | Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide. | 6 |
| 1.4 | Impact économique de la corrosion : quelques exemples. | 7 |
| 1.5 | Synoptique des moyens usuels de lutte anticorrosion. | 8 |
| 1.6 | Schéma de principe du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. | 11 |
| 1.7 | Inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl par adsorption physique et / ou chimique par donation ou rétrodonation. | 12 |
| 1.8 | Exemples de formes des courbes de variation du potentiel libre en fonction du temps : a- passivation, b- dissolution. | 15 |
| 1.9 | Courbe Intensité-potentiel relative au Fe dans une solution acide. En pointillé : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique (cinétique d'activation). | 17 |
| 1.10 | Courbe Intensité-potentiel en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel d'une électrode mixte (l'acier dans l'acide par exemple) (cinétique d'activation). | 17 |
| 1.11 | Influence d'un inhibiteur anodique (a), cathodique (b) et mixte (c) sur les courbes de polarisation et le potentiel de corrosion (cinétique d'activation). | 18 |
| 1.12 | Schéma du domaine de validité de la simplification linéaire de l'équation de Butler-Volmer (a) et courbe expérimentale de mesure de R_p (b). | 19 |
| 1.13 | Représentations schématiques des diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (en module (b) et en phase (c)) de l'impédance du circuit électrique équivalent de Randles (d) (cas idéal d'une réaction redox contrôlée par le transfert de charges). | 21 |
| 2.1 | Structure générale des hydrazides. | 29 |
| 2.2 | Structure générale des hydrazones. | 30 |
| 2.3 | Structure générale des hydrazones dérivées de l'hydrazide ; E = C, S ou P. | 30 |
| 2.4 | Structure générale du paratoluène sulfonohydrazide. | 31 |
| 2.5 | Structure chimique de certains dérivés hydrazides à usage pharmaceutique ou phytopharmaceutique. | 34 |
| 3.1 | Structure moléculaire, noms IUPAC et voie de synthèse des sulfonohydrazides MBSH et MpTSH à partir du BSH et du pTSH. | 71 |
| 3.2 | Représentation schématique du banc de mesures électrochimiques. | 73 |
| 3.3 | Schéma de la cellule électrochimique équipée du montage à trois électrodes. | 74 |
| 3.4 | Évolution temporelle du potentiel d'abandon pour l'acier XC38 immergé dans une solution HCl 1 M en présence et en l'absence de différentes concentrations des sulfonohydrazides : (A) MBSH et (B) MpTSH à 30°C. | 76 |
| 3.5 | Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenues à 30°C sans et avec addition des sulfonohydrazides BSH (A) et pTSH (B) à différentes concentrations. | 78 |
| | Suite : Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenues à 30°C sans et avec addition des sulfonohydrazides MBSH (C) et MpTSH (D) à différentes concentrations. | 79 |
| 3.6 | Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M, en présence et en l'absence du BSH (A) et pTSH (B) à différentes concentrations, et à 30°C. | 86 |
| | Suite : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M, en présence et en l'absence du MBSH (C) et du MpTSH (D) à différentes concentrations, et à 30°C. | 87 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.7 | Diagrammes de Bode (module et phase) de l'acier XC38, obtenus à 30°C dans HCl 1 M, en l'absence et en présence du MBSH (A) et du MpTSH (B) | 88 |
| 3.8 | Représentation schématique du circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface acier XC38-milieu acide inhibé ou non inhibé. | 90 |
| 3.9 | Diagramme de Nyquist, expérimental et ajusté, relatif à la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M contenant l'hydrazide BSH 1 mM ; T = 30°C. | 91 |
| 3.10 | Diagrammes de Bode en module (A) et en phase (B) relatifs à la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M contenant l'hydrazide BSH 1 mM ; T = 30°C. | 91 |
| 3.11 | Évolution, avec la concentration du MBSH (A) et du MpTSH (B), du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenu par PL, PPD et SIE. | 94 |
| 3.12 | Évolution temporelle de la résistance R_{tc} de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du MBSH et du MpTSH à 0,75 mM et à 30°C. | 96 |
| 3.13 | Évolution temporelle du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du MBSH et du MpTSH à 0,75 mM et à 30°C. | 96 |
| 3.14 | Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en l'absence (A) et en présence du MBSH 1 mM (B) et du MpTSH 1 mM (C). | 98 |
| 3.15 | Influence de la température sur les diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en l'absence (A) et en présence du MBSH 1 mM (B) et du MpTSH 1 mM (C). | 99 |
| 3.16 | Évolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion acide de l'acier XC38 par le MBSH 1 mM, obtenu par PL, PPD et SIE. | 102 |
| 3.17 | Évolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion acide de l'acier XC38 par le MpTSH 1 mM, obtenu par PL, PPD et SIE. | 103 |
| 3.18 | Droites d'Arrhenius correspondant à la dissolution de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH 1 mM et du MpTSH 1 mM. | 105 |
| 3.19 | Variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH et du MpTSH 1mM. | 106 |
| 3.20 | Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface. | 109 |
| 3.21 | Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1 M en présence du MBSH (A) et du MpTSH (B), obtenu à 30 °C par PL et par SIE. | 111 |
| 4.1 | Évolution du nombre de publications portant sur la DFT ou sur la DFT et la corrosion durant les cinquante dernières années. | 121 |
| 4.2 | Diagramme énergétique montrant les principaux indices quantiques et les descripteurs de réactivité dérivés dans un système d'orbitales moléculaires. | 124 |
| 4.3 | Structures optimisées des hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, obtenues par DFT B3LYP/6-31G(d,p). | 125 |
| 4.4 | Répartition des surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du BSH et du pTSH, obtenue par DFT B3LYP/6-31G(d,p). | 126 |
| 4.5 | Répartition des surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du MBSH et du MpTSH, obtenue par DFT B3LYP/6-31G(d,p). | 127 |
| 4.6 | Distribution des charges atomiques des molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, obtenues par DFT B3LYP/6-31G(d,p). | 131 |
| 4.7 | Diagramme énergétique des sulfonhydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, obtenues par DFT B3LYP/6-31G(d,p). | 135 |
| 4.8 | Structures optimisées et distribution des charges atomiques des hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, sous leur forme protonée, obtenues par DFT B3LYP/6-31G(d,p). | 140 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.9 | Distribution des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, sous leur forme protonée, obtenue par DFT B3LYP/6-31G(d,p). | 141 |
| 4.10 | Représentation schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M par les hydrazides MBSH (R=H) et MpTSH (R=CH ₃) : A : physisorption ; B : chimisorption. | 149 |

Liste des tableaux

| N° | Légende | Page |
|-----|---|------|
| 2.1 | Exemples illustrant la problématique de la nomenclature des dérivés hydrazides comportant le groupement fonctionnel hydrazide-hydrazone. | 32 |
| 2.2 | Synoptique des performances inhibitrices de dérivés hydrazides vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl. | 41 |
| 3.1 | Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier XC38. | 72 |
| 3.2 | Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 immergé durant 60 minutes dans HCl 1M à 30°C, en l'absence et en présence des dérivés sulfonhydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH à différentes concentrations. | 81 |
| 3.3 | Paramètres impédancemétriques relatifs à la corrosion de l'acier XC38 immergé pendant 60 minutes dans HCl 1M à 30°C en l'absence et en présence des hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH à différentes concentrations. | 92 |
| 3.4 | Effet du temps d'immersion sur R_{tc} de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition du MBSH et MpTSH à 0,75 mM et à 30°C. | 95 |
| 3.5 | Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH et du MpTSH 1mM à différentes températures. | 100 |
| 3.6 | Efficacités inhibitrices et paramètres impédancemétriques relatifs à la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en l'absence et en présence du MBSH et du MpTSH 1mM à différentes températures. | 101 |
| 3.7 | Valeurs de E_a , du facteur A et de l'enthalpie d'activation ΔH_a° de l'acier XC38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH ou du MpTSH 1 mM. | 107 |
| 3.8 | Valeurs comparatives de l'énergie d'activation E_a rapportées dans le cas de l'acier dans HCl 1 M. | 107 |
| 3.9 | Coefficients d'adsorption et paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBSH et du MpTSH sur l'acier XC38 dans HCl 1 M à 30°C, obtenus par PPD, PL et SIE. | 112 |
| 4.1 | Charges atomiques de Mulliken calculées par DFT B3LYP/6-31G(d,p) pour les molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH. | 130 |
| 4.2 | Efficacités inhibitrices obtenues par SIE, pour l'acier XC38 en milieu HCl 1 M à 30°C, en présence de 5 mM en BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, et valeurs des indices quantiques (E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_T , et ΔE) obtenus par DFT B3LYP/6-31G(d,p) et des indices de réactivité globaux dérivés (μ , η , σ , I , A , χ , ω et N). | 132 |
| 4.3 | Charges atomiques de Mulliken calculées par DFT B3LYP/6-31G(d,p) pour les molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH sous leur forme protonée. | 142 |
| 4.4 | Efficacités inhibitrices obtenues par SIE, pour l'acier XC38 en milieu HCl 1 M à 30°C, en présence de 5 mM en BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, et valeurs des indices quantiques obtenus par DFT B3LYP/6-31G(d,p) et des indices de réactivité globaux dérivés correspondant à la forme protonée des molécules étudiées. | 143 |

Liste des abréviations et symboles

| | |
|------------------------|--|
| BSH | Benzènesulfonohydrazide |
| pTSH | Paratoluènesulfonohydrazide |
| MBSH | N'-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl]méthylidène} benzènesulfonylhydrazide |
| MpTSH | N'-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl]méthylidène}-4-méthylbenzènesulfonylhydrazide |
| PL | Polarisation linéaire |
| PPD | Polarisation potentiodynamique |
| SIE | Spectroscopie d'impédance électrochimique |
| DFT | Théorie de la fonctionnelle de la densité |
| HZ | Hydrazide |
| ECS | Électrode au calomel saturé |
| CPE | Élément à phase constante |
| PCN | Potentiel de charge nulle |
| $EI\%$ | Efficacité inhibitrice |
| $EI_{i_{corr}}\%$ | Efficacité inhibitrice obtenue par PPD |
| $EI_{R_p}\%$ | Efficacité inhibitrice obtenue par PL |
| $EI_{R_{tc}}\%$ | Efficacité inhibitrice obtenue par SIE |
| i_{corr} | Densité du courant de corrosion |
| E_{corr} | Potentiel de corrosion |
| b_a | Pente de Tafel anodique |
| b_c | Pente de Tafel cathodique |
| R_p | Résistance de polarisation |
| R_{tc} | Résistance de transfert de charges |
| C_{dc} | Capacité de double couche |
| E_a | Énergie d'activation du processus de corrosion |
| ΔH_a° | Enthalpie d'activation de la dissolution de l'acier |
| θ | Taux de recouvrement de la surface du métal |
| K_{ads} | Coefficient d'adsorption |
| ΔG_{ads}° | Énergie libre standard d'adsorption |
| E_{LUMO} | Énergie de l'orbitales moléculaire la plus basse inoccupée |
| E_{HOMO} | Énergie de l'orbitales moléculaire la plus haute occupée |
| ΔE | Énergie du gap |
| E_T | Énergie totale |
| μ | Moment dipolaire |
| η | Dureté |
| s | Mollesse |
| I | Énergie d'ionisation |
| A | Affinité électronique |
| χ | Électronégativité |
| ω | Indice d'électrophilie |
| ΔN | Nombre d'électrons transférés |

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1. Lutte contre la corrosion par l'emploi d'inhibiteurs | 4 |
| 1.1. Généralité sur la corrosion | 4 |
| 1.1.1. Aspects fondamentaux | 4 |
| 1.1.2. Importance de la corrosion | 6 |
| 1.1.3. Moyens de lutte anticorrosion | 8 |
| 1.2. Les inhibiteurs de corrosion | 9 |
| 1.2.1. Généralités | 9 |
| 1.2.2. Comportement en milieu acide | 10 |
| 1.3. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion | 14 |
| 1.3.1. Méthodes électrochimiques | 14 |
| 1.3.1.1. Suivi temporel du potentiel de corrosion | 14 |
| 1.3.1.2. Tracé des courbes de polarisation | 15 |
| 1.3.1.3. Mesure de la résistance de polarisation | 18 |
| 1.3.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique | 20 |
| 1.3.2. Calculs théoriques par DFT | 22 |
| 1.4. Conclusion | 26 |
| Références bibliographiques | 27 |
| | |
| Chapitre 2. Hydrazides et inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl : Revue de la littérature | 29 |
| 2.1. Généralités sur les hydrazides | 29 |
| 2.1.1. Structure et terminologie | 29 |
| 2.1.2. Domaines d'application des hydrazides | 33 |
| 2.2. Les hydrazides en tant qu'inhibiteurs de corrosion | 35 |
| 2.3. Conclusion | 62 |
| Références bibliographiques | 62 |
| | |
| Chapitre 3. Étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl molaire par des dérivés sulfonhydrazides | 69 |
| 3.1. Introduction | 69 |
| 3.2. Matériel et méthodes | 71 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.1. Inhibiteurs testés | 71 |
| 3.2.2. Matériau utilisé | 72 |
| 3.2.3. Milieu d'étude | 73 |
| 3.2.4. Mesures électrochimiques | 73 |
| 3.3. Résultats et discussion | 75 |
| 3.3.1. Mesure du potentiel d'abandon | 75 |
| 3.3.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur | 77 |
| 3.3.2.1. Mesures par polarisations potentiodynamique et linéaire | 77 |
| 3.3.2.2. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique | 85 |
| 3.3.3. Influence du temps d'immersion | 95 |
| 3.3.4. Influence de la température | 97 |
| 3.3.5. Aspects thermodynamiques : les isothermes d'adsorption | 108 |
| 3.3.6. Mécanisme d'action | 113 |
| 3.4. Conclusion | 114 |
| Références bibliographiques | 115 |
| | |
| Chapitre 4. Étude théorique par DFT de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M par des dérivés hydrazides | 121 |
| 4.1. Introduction | 121 |
| 4.2. Méthode de calcul | 122 |
| 4.3. Résultats et discussion | 124 |
| 4.3.1. Géométries optimisées des inhibiteurs étudiés | 124 |
| 4.3.2. Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO | 126 |
| 4.3.3. Charges atomiques de Mulliken | 129 |
| 4.3.4. Paramètres chimiques quantiques et descripteurs de réactivité dérivant de la DFT | 132 |
| 4.3.5. Effet de la charge des molécules d'inhibiteurs | 139 |
| 4.3.6. Mécanisme d'action des inhibiteurs MBSH et MpTSH | 146 |
| 4.4. Conclusion | 150 |
| Références bibliographiques | 150 |
| | |
| Conclusion générale | 153 |
| Annexe | 156 |

Introduction générale

Introduction

La corrosion des aciers au carbone dans les solutions acides est une préoccupation majeure, tant pour les scientifiques que pour les industriels et, à ce titre, a été largement étudiée ces dernières années.

Les aciers au carbone sont en effet des matériaux polyvalents très appréciés pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leur faible coût. Leurs domaines d'application s'étendent des installations off-shore aux pales de turbines, en passant par les ouvrages métalliques de génie civil, les ossatures de bâtiments industriels ou de navires et les outils de coupe ou boîtes de conserves. Ces matériaux présentent toutefois une faible tenue à la corrosion lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations particulières (hydrodynamiques, thermiques, etc.) et / ou exposés à des environnements agressifs comme les solutions acides qui sont utilisées dans les bains de décapage des métaux, lors de l'acidification ou stimulation des puits de pétrole ou pour le nettoyage des installations industrielles.

La corrosion de ces matériaux représente un enjeu économique, sécuritaire et environnemental substantiel au regard des conséquences qu'elle entraîne. En effet, l'utilisation de matériaux corrodés, et par là non fiables, affecte les performances et la durabilité des équipements en fonctionnement et peut compromettre la sécurité, occasionnant des préjudices importants en termes de coûts (réparation, remplacement, pertes de matière et d'énergie, etc.), d'environnement (pollution aquatique ou atmosphérique et son impact sur les écosystèmes) et de sécurité (contaminations, accidents suite à une défaillance soudaine par corrosion de pièces critiques, risques sanitaires (implants médicaux)). En tout état de cause, les coûts de la corrosion représentent, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion (OMC), 3 à 4 % du produit national brut des pays industrialisés. 25 à 30% de ce total pourrait être évité, selon les dernières estimations, si des mesures de prévention et de contrôle de la corrosion sont appliquées efficacement. Ces mesures comprennent une panoplie de traitements qui vont de la protection cathodique aux différentes techniques de traitement de surface, en passant par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion, en particulier organiques, au milieu corrosif.

Au niveau industriel, l'expansion du marché mondial des inhibiteurs de corrosion organiques témoigne de leur intérêt économique certain et de l'engouement suscité par leur utilisation en tant que moyen pratique et efficace de lutte anticorrosion. La demande en ces composés a en effet augmenté rapidement ces dernières années et devrait connaître une croissance importante

au cours des prochaines années, particulièrement dans les domaines traditionnels d'utilisation tels que l'industrie chimique et métallurgique, la production d'énergie, l'industrie papetière, le traitement de l'eau et l'exploration et la production du pétrole et du gaz.

Ce contexte industriel favorable a eu aussi un effet d'entraînement en ce qui concerne les études consacrées à l'inhibition de la corrosion. La littérature abonde en effet de différents inhibiteurs organiques qui appartiennent à différentes classes chimiques. Ces inhibiteurs réduisent la vitesse de corrosion des matériaux métalliques dans les milieux acides principalement par un mécanisme de blocage géométrique des sites actifs de dissolution du métal et / ou de dégagement du dihydrogène par les espèces inhibitrices adsorbées à la surface du métal. Ils contiennent généralement des hétéroatomes et des systèmes conjugués qui facilitent leur adsorption sur la surface métallique et augmentent leur potentiel d'inhibition.

Les performances de ces inhibiteurs se jugent à l'aune de critères tels que l'efficacité inhibitrice, la facilité de mise en œuvre et le coût. En outre, dans un contexte normatif et réglementaire de plus en plus exigeant, et à l'instar de tous les domaines industriels, la tendance actuelle en matière d'inhibition de la corrosion s'oriente vers le développement de formulations de plus en plus respectueuses de l'environnement. Parmi ces composés, les hydrazides et leurs dérivés ont prouvé leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de la corrosion des aciers en milieu acide. Ces composés sont largement utilisés comme précurseurs ou intermédiaires pour la synthèse de molécules importantes en chimie organique ou médicinale, et présentent un grand intérêt en raison de leurs diverses applications biologiques.

Le présent travail de recherche s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire d'accueil pour développer des inhibiteurs de corrosion prometteurs. Il est consacré à l'étude électrochimique et théorique de l'efficacité inhibitrice de quatre dérivés sulfonohydrazides, commercialisés ou nouvellement synthétisés au laboratoire, vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans l'acide chlorhydrique molaire. Ce travail se décline en quatre chapitres :

Le premier chapitre a pour objectif de situer le sujet de recherche dans son contexte général. Il présente des rappels de quelques notions fondamentales sur la corrosion, les inhibiteurs de corrosion et les méthodes d'évaluation de ces derniers, qu'elles soient expérimentales ou théoriques.

Le deuxième chapitre est consacré à une revue critique de la littérature sur les résultats expérimentaux et théoriques des travaux antérieurs concernant l'inhibition de la corrosion des aciers par les hydrazides et leurs dérivés.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices des dérivés hydrazides sous investigation, s'est ensuite articulée autour de deux axes de recherche qui font l'objet du troisième et quatrième chapitre. Le premier volet traité porte sur l'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M par les quatre dérivés hydrazides. Il a pour objectif d'étudier l'influence de chaque inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de corrosion. Cette étude permettra en particulier de comprendre l'effet de la concentration en inhibiteur, du temps d'immersion, de la température mais aussi de la substitution sur l'efficacité inhibitrice de ces dérivés. Elle mettra par ailleurs en évidence le processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur et les mécanismes anticorrosion mis en jeu.

Des calculs de chimie quantique, utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont finalement été effectués pour étudier la corrélation entre les performances anticorrosion des inhibiteurs étudiés et leur structure moléculaire. Ces calculs font l'objet du chapitre 4.

Les résultats des travaux présentés dans ces deux derniers chapitres furent publiés dans le "Journal of Molecular Structure". L'article correspondant est disponible en Annexe.

Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble des résultats obtenus. Elle présentera également les perspectives de développement possibles concernant l'étude des inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Chapitre 1

Chapitre 1. Lutte contre la corrosion par l'emploi d'inhibiteurs

Ce chapitre introductif développe le contexte général dans lequel s'insère le présent projet de thèse en présentant un rappel succinct sur la corrosion des métaux et les inhibiteurs de corrosion. Seront également introduites à ce stade des généralités sur les méthodes d'étude de ces inhibiteurs et les principaux paramètres qu'elles permettent de mesurer ou d'estimer. Ces notions de base serviront de fil conducteur tout au long du manuscrit pour la bonne compréhension des systèmes étudiés (métal / électrolyte inhibé ou non) et des mécanismes de corrosion mis en jeu.

1.1. Généralités sur la corrosion

1.1.1. Aspects fondamentaux

La norme ISO 8044:2020 définit la corrosion comme étant une "interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie" [1].

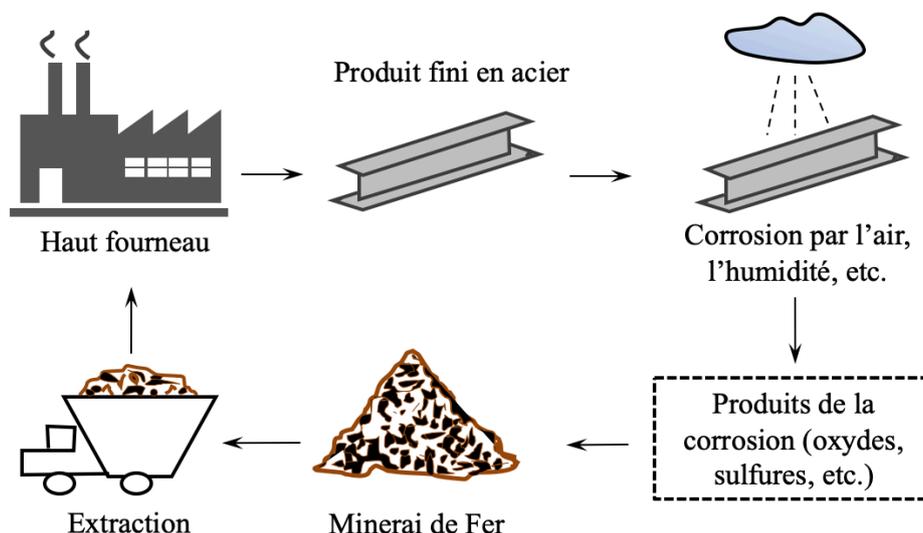


Figure 1.1. Cycle de la corrosion de l'acier.

Il s'agit d'un processus, somme toute naturel et inévitable, dicté par des considérations énergétiques. En effet, à l'exception de quelques éléments comme l'or et le platine qui sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous leur forme native, les métaux n'existent généralement pas dans la nature sous leur forme métallique mais sous une forme impure où ils

sont combinés à d'autres éléments chimiques pour former des minerais (oxydes, sulfures, carbonates, etc.). Une fois réduits à leur état métallique pur, les métaux ont donc tendance, en présence de certains environnements (atmosphère, eau, milieux corrosifs) et en l'absence de précautions, à retourner progressivement à la forme oxydée qu'ils avaient dans le minerai et qui est leur forme thermodynamiquement stable : la corrosion n'est donc qu'un retour à l'état naturel (figure 1.1) [2].

La corrosion des métaux et alliages métalliques se manifeste sous différents aspects (chimique, électrochimique ou bactérienne) et morphologies (uniforme, localisée, etc.). C'est un phénomène complexe qui dépend d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins étroite les uns avec les autres tels que les facteurs métallurgiques, l'environnement, et les conditions d'emploi (température, vitesse d'écoulement, etc.) [2-4].

En solution aqueuse, elle est dans la plupart des cas de nature électrochimique et correspond à une oxydoréduction interfaciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement. Cette réaction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique (figure 1.2). La réaction anodique correspond à la dissolution ou oxydation du métal. Dans le cas de l'acier au carbone (le métal est considéré comme étant le fer, composant majoritaire de ce type de matériau), cette demi-réaction s'écrit : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$. La réaction cathodique concomitante varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. En milieu acide, elle correspond à la réduction du proton selon : $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$. La réaction globale de corrosion s'écrit : $Fe + 2 H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$.

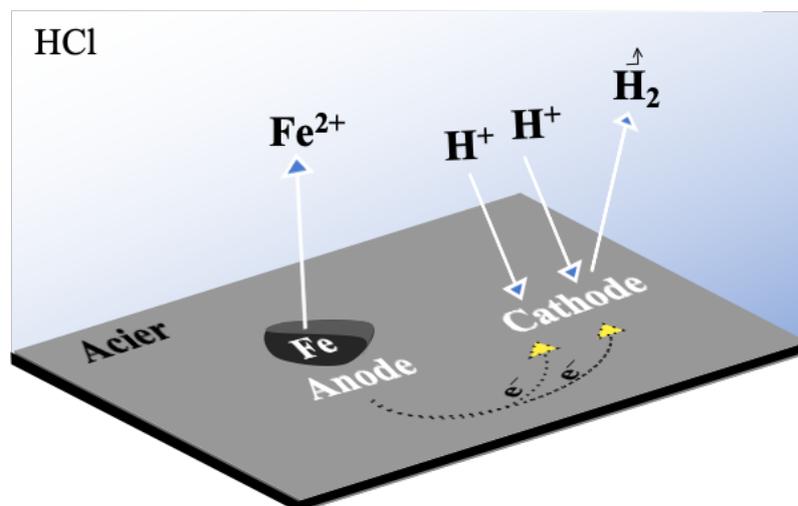


Figure 1.2. Représentation schématique de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Les réactions partielles, anodique et cathodique, impliquent chacune plusieurs étapes élémentaires qui ont lieu en phase hétérogène (à l'interface métal-solution) ou homogène (au sein de la solution) (figure 1.3) [3]. Ces étapes font intervenir :

- Un transfert de charges qui se produit à l'interface métal-solution au niveau de la double couche électrochimique (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre du nanomètre).
- Et /ou un transport de matière des espèces électroactives (oxydant ou produits de réaction) en direction ou en provenance de l'électrode. Ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection ou migration.

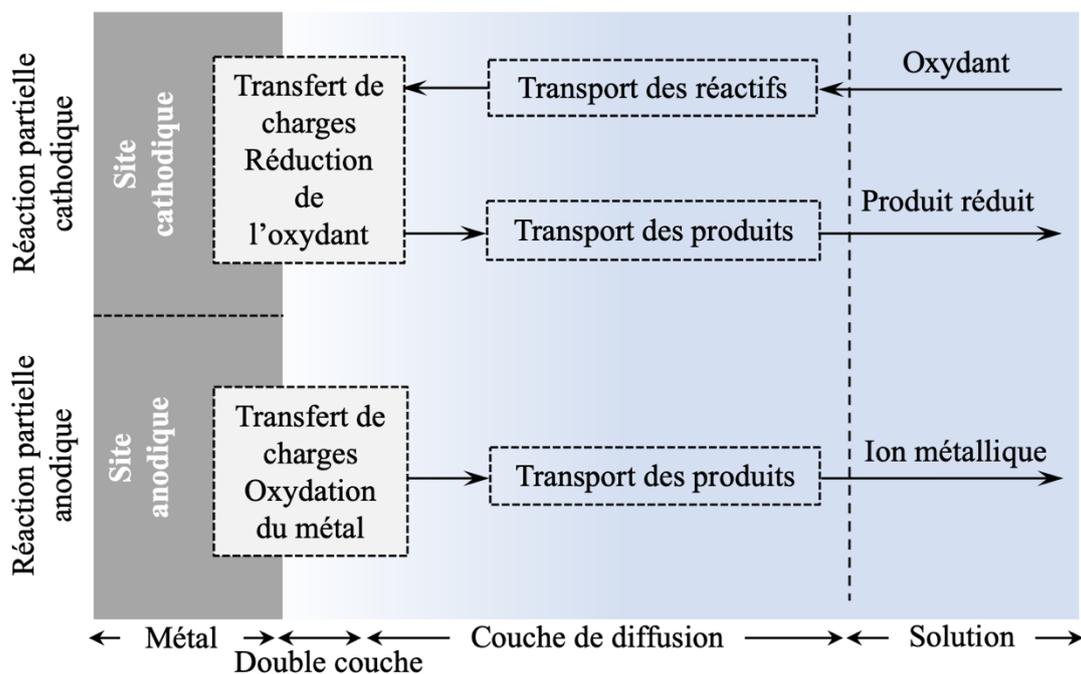


Figure 1.3. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

D'un point de vue cinétique, la vitesse du processus global de corrosion est limitée par la réaction partielle la plus lente, appelée étape limitante. Dans le cas de l'acier en milieu acide, la corrosion est contrôlée par la cinétique des réactions de transfert électronique à l'interface métal-solution [3].

1.1.2. Importance de la corrosion

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. D'un point de vue économique et environnemental, ce phénomène peut être utile lorsqu'il permet aux objets abandonnés dans la nature de se biodégrader ou lorsque la formation d'un produit de corrosion à la surface d'un

matériau le protège d'une dégradation future (anodisation de l'aluminium par exemple). Mais dans la plupart des cas, ce phénomène est nuisible en raison de son caractère insidieux et des difficultés de prévision de l'occurrence des processus de corrosion dans le temps (à l'instar de la corrosion localisée qui est plus dévastatrice). Ce phénomène est de surcroît à l'origine de surcoûts considérables. Les pertes rapportées par les pays développés s'élèvent en effet à plusieurs milliards de dollars par an et représentent entre 3 et 4 % de leur produit intérieur brut [3,5]. Ces chiffres prennent en compte les pertes directes et indirectes ainsi que les mesures de protection et de prévention (figure 1.4).

| Pertes directes | Pertes indirectes |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Remplacements des matériaux et des équipements dégradés. | <ul style="list-style-type: none"> • Interruption des procédés en cours et arrêt des installations pour effectuer les réparations nécessaires, pertes de gains qui découlent de cette interruption de la production. • Pertes d'efficacité : le colmatage des tuyaux ou conduites par les produits de la corrosion nécessite par exemple d'augmenter la capacité de pompage. • Contamination des produits : détérioration par exemple des aliments dans des contenants métalliques corrodés. |
| Mesures de protection | Mesures de prévention |
| <ul style="list-style-type: none"> • Utilisation de revêtements et de matériaux résistants à la corrosion mais plus chers. • Galvanisation ou nickelage électrolytique de l'acier. • Déshumidification des locaux de stockage des équipements métalliques. • Ajout d'inhibiteurs de corrosion au milieu, etc. | <ul style="list-style-type: none"> • Surdimensionnement des structures porteuses. • Stratégies d'inspection, d'évaluation des risques et d'entretien, etc. |

Figure 1.4. Impact économique de la corrosion : quelques exemples.

Outre l'importance du préjudice économique, le contrôle de la corrosion constitue un enjeu sécuritaire et environnemental d'envergure puisque la dégradation des matériaux métalliques peut avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [2]. Ceci est particulièrement crucial dans des secteurs tels que le nucléaire, la pétrochimie et l'aéronautique, où la minimalisation des risques d'accidents prime sur toute autre considération, à l'image des conteneurs métalliques pour déchets nucléaires ou autres produits chimiques toxiques, ou encore des pipelines en acier sous haute pression qui transportent le pétrole et le

gaz naturel à travers les continents et qui doivent fonctionner pendant des décennies sans défaillance, de sorte que ni les eaux souterraines ni l'air ne soient inutilement polluées.

En somme, la nécessité de contrôler la corrosion se réduit donc presque toujours à des considérations de sécurité, d'économie et d'environnement. Ces considérations justifient l'intérêt manifesté dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

1.1.3. Moyens de lutte anticorrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de formulation, de planification ou de conception de tout objet, installation ou ouvrage. En effet, des mesures préventives prises au bon moment sont nécessaires si l'on veut renforcer la durabilité des matériaux métalliques et assurer l'intégrité et la fiabilité des équipements afin d'éviter des défaillances catastrophiques et des problèmes tels que l'arrêt inopiné des installations.

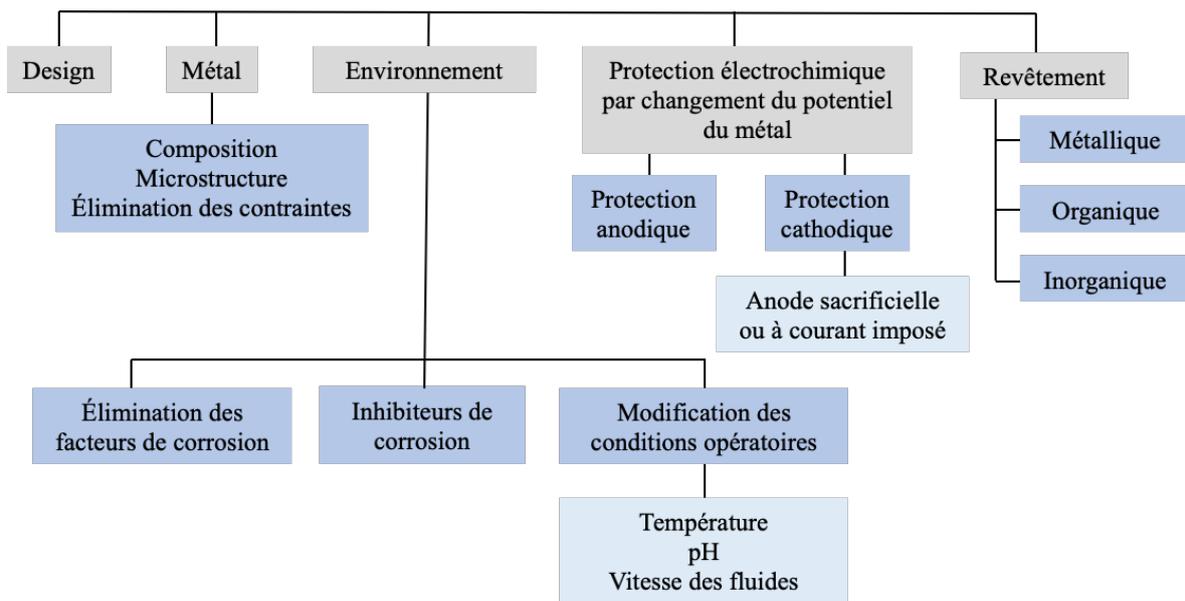


Figure 1.5. Synoptique des moyens usuels de lutte anticorrosion.

Aujourd'hui très au point, la protection ou la prévention contre la corrosion comprend un large éventail de techniques [2-5]. La figure 1.5 présente un organigramme des principales méthodes disponibles. La distinction entre mesures de prévention et de protection n'est pas très nette ; certains traitements pouvant en effet être curatifs ou préventifs, selon les cas. De manière générale, ces mesures interviennent sur **le matériau** lui-même (choix judicieux (composition chimique, microstructure, propriétés mécaniques et résistance inhérente à la corrosion) ; **la**

formes des pièces (design adapté, réduction des contraintes, conception judicieuse de l'écoulement des fluides, etc.) ; **la surface du matériau** (revêtements métalliques, organiques ou inorganiques, peinture, tout type de traitement de surface) et **l'environnement** avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

Au final, le choix de la technique de prévention ou de protection adéquate résulte d'un compromis entre plusieurs critères qui prennent en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération.

1.2. Les inhibiteurs de corrosion

1.2.1. Généralités

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion constitue un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et alliages. La particularité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif : ces produits peuvent en effet être facilement appliqués in situ, la plupart du temps sans interruption des procédés en cours, pour lutter contre toutes les formes de corrosion dans des milieux très variés.

Selon la norme internationale ISO 8044:2020 [1], un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion, sans changer notablement la concentration en agent corrosif. Le rendement d'inhibition ou efficacité inhibitrice EI %, qui caractérise le ralentissement de la vitesse de corrosion par la présence de l'inhibiteur, est obtenu selon : $EI\% = ((V_0 - V)/V_0) \times 100$; V_0 et V désignent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur [5]. Rappelons à cet effet que la vitesse de corrosion peut être mesurée de différentes manières : en densité de courant de corrosion ou en épaisseur corrodée par unité de temps par exemple.

En tout état de cause, un inhibiteur de corrosion doit remplir un certain nombre de **fonctions essentielles** pour être considéré comme tel : abaisser la vitesse de corrosion du métal sans en modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ; être stable aux températures d'utilisation ; être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité de ces espèces ; être efficace à faible

concentration ; être peu onéreux et compatible avec les normes de sécurité et de non-toxicité [5].

Il existe une large gamme d'inhibiteurs de corrosion sur le marché. Ces derniers sont généralement classés en fonction de leur **formulation** (inhibiteurs organiques ou minéraux) ; leur **influence sur les réactions électrochimiques partielles** (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les **mécanismes réactionnels** (adsorption à la surface du métal, passivation, précipitation, etc.) ou encore le **domaine d'application** (milieu aqueux acide, neutre ou basique, milieu organique ou phase gazeuse) [3-5]. Ces composés sont généralement utilisés soit comme moyen unique de protection, temporaire ou permanente, soit combinés à un autre moyen de protection des matériaux métalliques. Ils peuvent également être utilisés soit à titre préventif dans les structures neuves ou comme mesure curative pour les ouvrages existants.

1.2.2. Comportement en milieu acide

En milieu acide, milieu d'étude dans le cadre du présent travail, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique qui contiennent des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène, et des systèmes conjugués (riches en groupes fonctionnels polaires ou en anneaux hétérocycliques aromatiques) qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger [4-8].

Le mode d'action de ces inhibiteurs résulte généralement de leur **adsorption, physique et / ou chimique**, sur la surface du métal et la formation d'une couche barrière qui le protège de l'environnement corrosif dans lequel il se trouve (figure 1.6) [4-8]. Ces deux types d'adsorption dépendent de nombreux facteurs : la nature et la charge du métal, le type d'électrolyte, la structure moléculaire de l'inhibiteur, la température du milieu ou encore le temps d'immersion dans la solution corrosive.

L'adsorption physique ou physisorption est caractérisée par des interactions faibles (énergies d'adsorption inférieures à 20 kJ/mol) qui mettent en jeu des forces électrostatiques de type Van der Waals (toujours présentes) ou des liaisons hydrogène qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal chargée électriquement. Ce type d'adsorption est quasi-réversible ; les espèces adsorbées physiquement se condensent rapidement sur le métal mais peuvent se désorber par une simple élévation de la température ou par un lavage énergétique de la surface.

La charge, positive ou négative, de la surface métallique est directement liée au potentiel de charge nulle du métal ($E_{q=0}$). Elle est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de $E_{q=0}$ vers des potentiels positifs ou négatifs. L'adsorption des cations ou des anions sera alors favorisée selon que le potentiel de corrosion du métal soit respectivement inférieur ou supérieur à $E_{q=0}$.

L'inhibiteur, noté *Inh* sur la figure 1.6, peut exister en milieu acide sous forme moléculaire ou sous forme ionique. La forme ionique résulte de la dissociation de la molécule ($InhH \leftrightarrow Inh^- + H^+$) ou de sa protonation ($Inh + H^+ \leftrightarrow InhH^+$). L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire) ; une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement. Des effets de synergie ont également été observés lorsque des ions, en général des anions tels que les chlorures en milieu HCl (figure 1.6), s'adsorbent sur la surface métallique ; ils modifient la charge de celle-ci et peuvent faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations) [5].

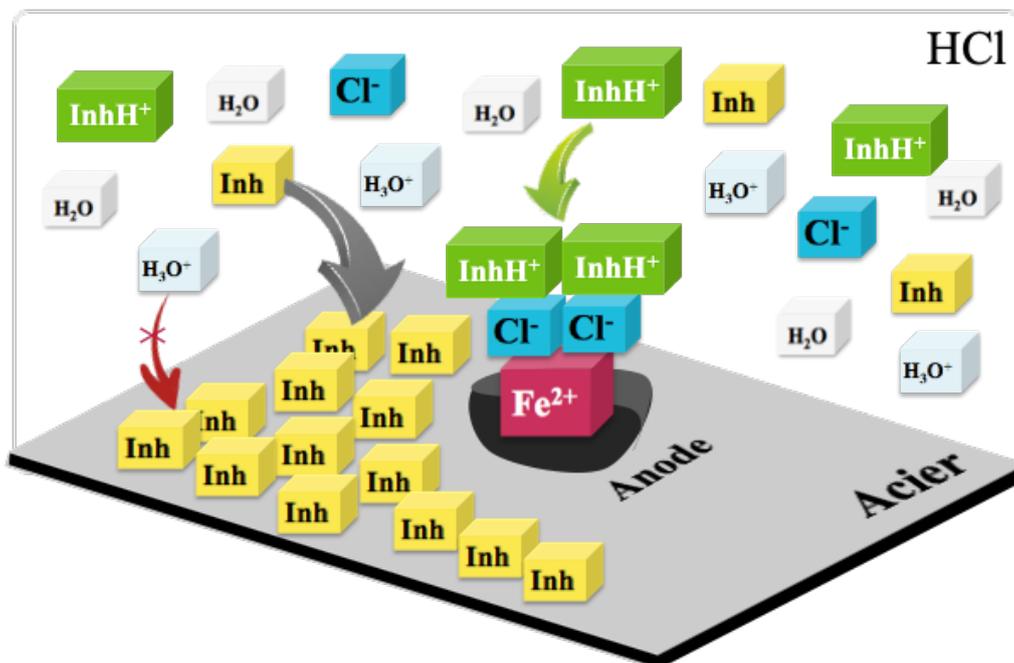


Figure 1.6. Schéma de principe du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. L'inhibiteur est noté *Inh*, sa forme protonée $InhH^+$.

L'adsorption chimique ou chimisorption implique quant à elle des forces d'interaction plus fortes (supérieures à 40 kJ/mol). Elle représente dès lors le cas le plus favorable pour l'inhibition ; les inhibiteurs chimisorbés s'avérant souvent plus efficaces que ceux agissant par physisorption. Il convient toutefois de souligner que les définitions des adsorptions physique ou chimique ne sont pas absolues. Certains inhibiteurs peuvent en effet se retrouver dans une

zone intermédiaire, c'est-à-dire avec des énergies d'adsorption à cheval entre les deux plages d'énergie mentionnées.

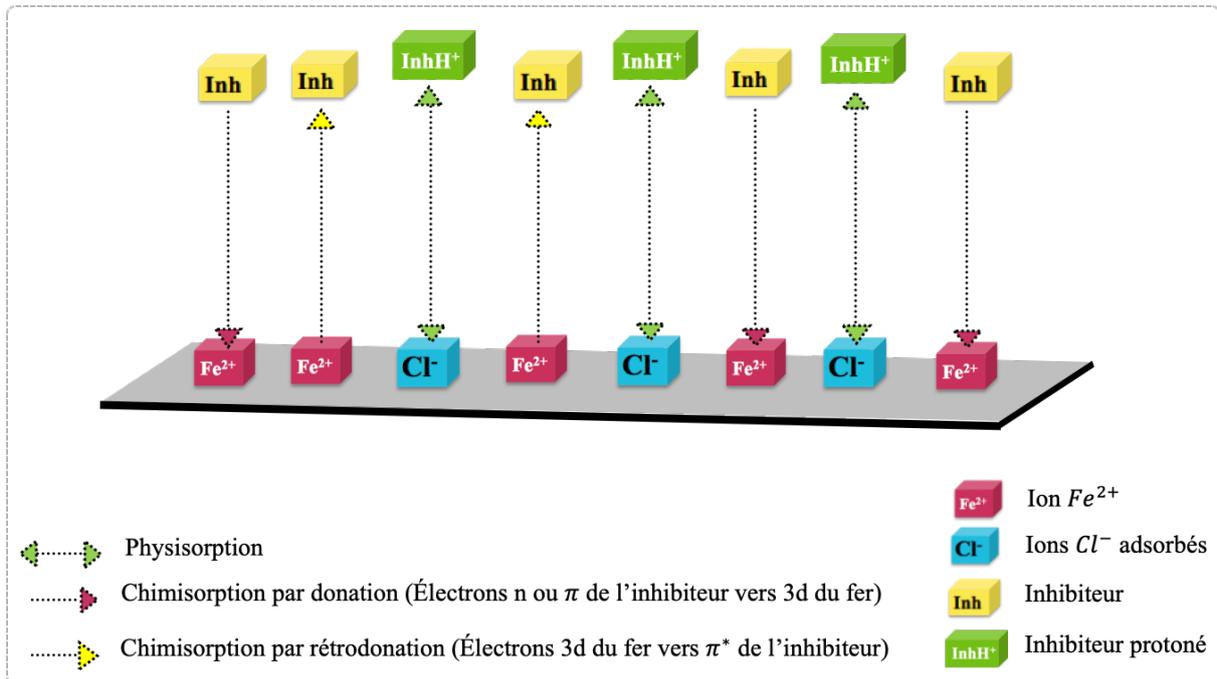


Figure 1.7. Inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl par adsorption physique et / ou chimique par donation ou rétrodonation.

La chimisorption met en jeu un partage ou un transfert d'électrons entre les orbitales de la molécule inhibitrice et les orbitales d insaturées des atomes de la surface du métal permettant de former des liaisons de coordination ou de covalence avec la surface. Dans la littérature récente, les auteurs utilisent de plus en plus le principe **d'acide et de base de Lewis** ou les notions de **donation** (transfert de charges de l'inhibiteur vers le métal) et de **rétrodonation** (retour de charge du métal vers la molécule adsorbée) pour décrire le transfert électronique qui se produit à l'interface métal-électrolyte [9-15], comme illustré sur la figure 1.7.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice (hétéroatomes O, N, S ou P ; l'efficacité inhibitrice augmentant dans le sens : $O < N < S < P$ pour une série de molécules qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important à considérer dès lors est la densité électronique autour du centre actif qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce dernier, et donc à renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique [5]. Le transfert électronique est également favorisé par la présence de liaisons multiples (et donc d'électrons π) dans le cas de systèmes insaturés ou de composés aromatiques.

La densité électronique sera affectée dans ce cas par l'introduction de substituants qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion en fonction de leur effet inductif donneur ou accepteur d'électrons [5].

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'adsorption et donc le pouvoir protecteur des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique qui dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions ou des molécules organiques à l'interface substrat-électrolyte.
- Le poids moléculaire, à concentration égale, des inhibiteurs. Un accroissement par exemple de la longueur d'une chaîne hydrocarbonée peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice.
- L'effet de synergie intramoléculaire (composés possédant plusieurs groupements fonctionnels) ou intermoléculaire (action simultanée de deux inhibiteurs présents en solution) peut également augmenter l'efficacité inhibitrice.

Différents **mécanismes de protection de la surface métallique** ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal et le ralentissement du processus de corrosion [5]. Parmi les contributions de l'inhibiteur qui ont été avancées :

- Un effet de **blocage non réactif de la surface**, c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes : Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut donc être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface, ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Le paramètre important à considérer dans ce cas est le taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices (θ). Ce taux permet d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur (énergie d'adsorption, etc.).
- Un **effet énergétique** : l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique) ; l'adsorbat réactif peut alors se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

- Une inhibition **par formation de couches de précipitation**. L'inhibiteur forme dans certains cas des complexes peu solubles avec les ions métalliques qui proviennent de la dissolution du métal. Ces complexes précipitent et forment des couches superficielles qui ralentissent la dissolution du métal.

1.3. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. Elles vont de la gravimétrie à l'émission acoustique en passant par la spectroscopie d'impédance électrochimique ou les techniques d'analyse de surface. Ces méthodes sont largement décrites dans la littérature. Celles utilisées dans le cadre de la présente étude comprennent des techniques électrochimiques, stationnaires et transitoires, qui permettent une mesure instantanée de la vitesse de corrosion et apportent d'intéressantes indications sur l'efficacité des inhibiteurs testés et leur mode d'action [2-6,15-19]. Des calculs de chimie quantique par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont également été utilisés afin d'étudier la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [6,20-24].

1.3.1. Méthodes électrochimiques

1.3.1.1. Suivi temporel du potentiel de corrosion

Ce qui est appelé potentiel de corrosion, potentiel libre, potentiel à l'abandon ou encore potentiel en circuit ouvert (Open Circuit Potential, OCP), représente en réalité la différence de potentiel électrique entre le potentiel d'un métal ou d'un alliage métallique et celui de la solution dans laquelle il plonge (son milieu corrosif). Ce potentiel donne une indication relative à la réactivité du métal puisqu'il mesure sa tendance thermodynamique à se corroder. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En pratique, ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est toujours repéré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est connu.

Cette méthode est non destructive : sa mesure n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système électrochimique étudié puisqu'elle est faite en circuit ouvert pour éviter le passage d'un courant électrique qui perturberait la valeur du potentiel en favorisant la polarisation du métal.

En effet, lorsqu'un métal isolé (M) de valence n est plongé dans un électrolyte donné, il tend à se dissoudre (en ses ions M^{n+}) et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique et responsable de la différence de potentiel qui apparaît à l'interface métal-solution. 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}). Le suivi temporel de ce potentiel permet d'apprécier les modifications préliminaires de l'état de surface du métal en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif (dissolution continue, passivation par formation d'un film protecteur, etc.) (figure 1.8). Il permet également de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable avant tout essai électrochimique (mesures d'impédance et de polarisation par exemple).

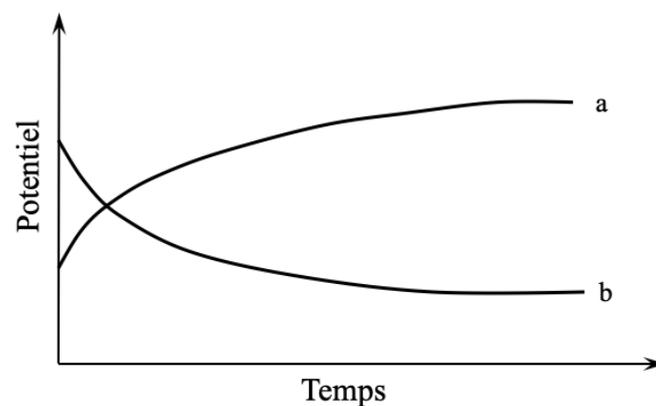


Figure 1.8. Exemples de formes des courbes de variation du potentiel libre en fonction du temps : a- passivation, b- dissolution.

Toutefois, la mesure du potentiel de corrosion ne donne aucune indication sur la cinétique de dissolution du métal et le taux de corrosion. Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles n'est également pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. La mesure de ce potentiel est donc systématiquement complétée (et généralement corroborée) par d'autres méthodes électrochimiques telles que le tracé de courbes de polarisation.

1.3.1.2. Tracé des courbes de polarisation

Nous avons vu précédemment qu'en l'absence d'un courant externe, le potentiel d'une électrode métallique, laissée à l'abandon dans un électrolyte donné, tend au bout d'un certain temps vers sa valeur stationnaire E_{corr} . Lorsque l'on fait passer un courant électrique entre cette

électrode et une contre électrode, son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel, repérée par rapport à une électrode de référence. Ce phénomène s'appelle la polarisation. La différence entre le potentiel de l'électrode polarisée (E) et le potentiel de corrosion s'appelle la surtension d'électrode $\xi = E - E_{corr}$. Les représentations graphiques des fonctions $E = f(I)$ s'appellent les courbes de polarisation. Les relations réciproques $I = f(E)$ sont appelées courbes courant-tension. Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé de ces courbes se compose d'un potentiostat et d'un montage classique à trois électrodes : une électrode de travail (l'acier à tester), une contre-électrode et une électrode de référence (Cf. chapitre 3).

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose comme on l'a vu précédemment de différentes réactions élémentaires. Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé de ces courbes peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

Plusieurs types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction se produisant à l'interface électrode-électrolyte (cinétique d'activation, de diffusion, ou mixte) [3,4]. Dans le cas de la corrosion de l'acier en milieu acide, le type de polarisation couramment rencontré est la **polarisation d'activation pure**. Dans ce cas, la corrosion est limitée par la vitesse de transfert de charges et non par le transport des espèces électroactives. La réaction se produisant à l'interface électrode-électrolyte n'entraîne pas de changement important de la concentration de ces espèces dans l'électrolyte et l'agitation du milieu n'a pas d'influence sur la cinétique. La relation entre le courant mesuré et la surtension d'électrode ξ est décrite par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_{corr} \cdot \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \xi\right) - \exp\left(\frac{2,303}{b_c} \xi\right) \right)$$

où i_{corr} est la densité du courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation semi-logarithmique $\log_{10}|i| = f(E)$. La figure 1.9 schématise la courbe de polarisation globale $I = f(E)$ résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (ξ_a) ou cathodique (ξ_c) ($> 100 \text{ mV}$), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable. La

simplification de cette relation met alors en évidence une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel, et écrite sous la forme générale : $\xi = a \pm b \cdot \log(i)$; a et b étant des constantes.

L'extrapolation, à E_{corr} , des droites de Tafel cathodique et / ou anodique fournit le courant de corrosion i_{corr} (figure 1.10). La polarisation cathodique ne corrode pas l'électrode métallique, l'extrapolation de la branche cathodique est donc généralement préférée à celle anodique.

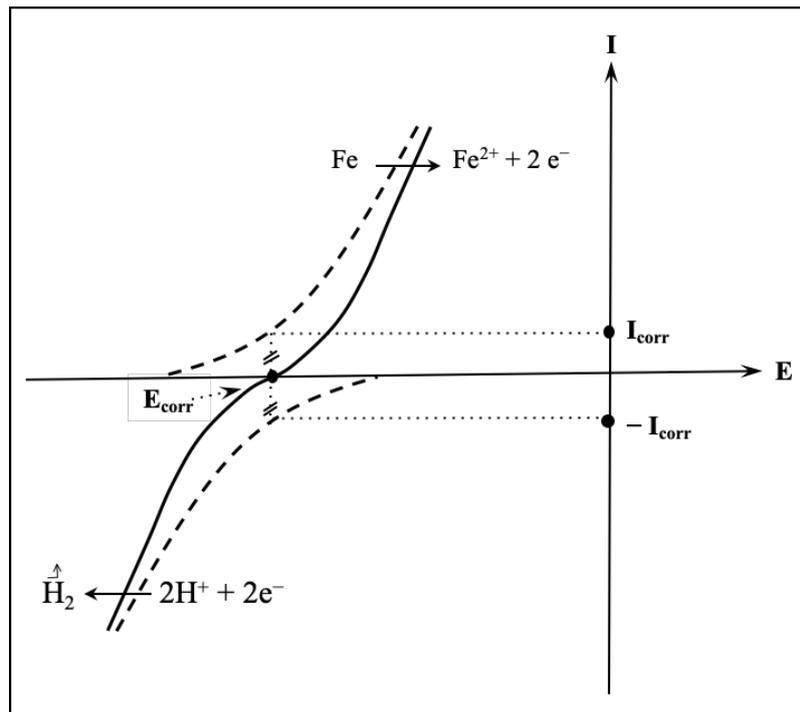


Figure 1.9. Courbe Intensité-potentiel relative au Fe dans une solution acide. En pointillé : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique (cinétique d'activation).

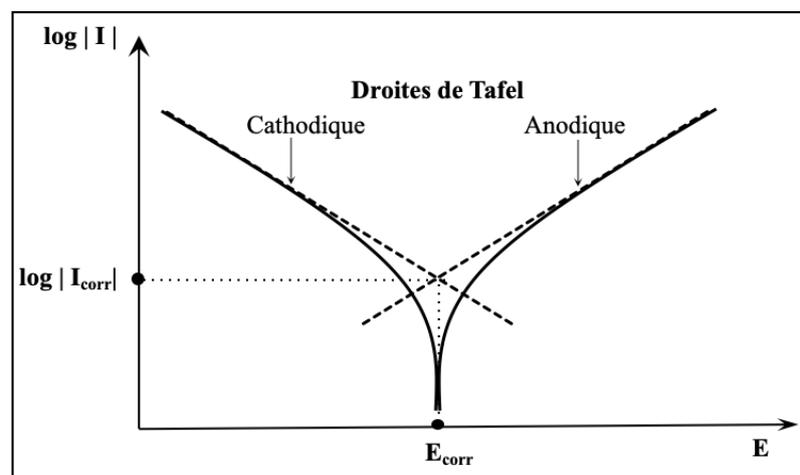


Figure 1.10. Courbe Intensité-potentiel en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel d'une électrode mixte (l'acier dans l'acide par exemple) (cinétique d'activation).

Dans le domaine d'inhibition de la corrosion, cette méthode permet de confirmer les indications données par l'évolution temporelle de E_{corr} et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires à l'électrode. La conservation des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est, par exemple, une indication du blocage non réactif des sites actifs de la surface métallique par les molécules de l'inhibiteur (non-modification des réactions élémentaires en présence de l'inhibiteur). Le tracé de ces courbes apporte également des informations sur le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) selon le sens de déviation des courants partiels par rapport à ceux obtenus en l'absence de cet inhibiteur, [2] (figure 1.11).

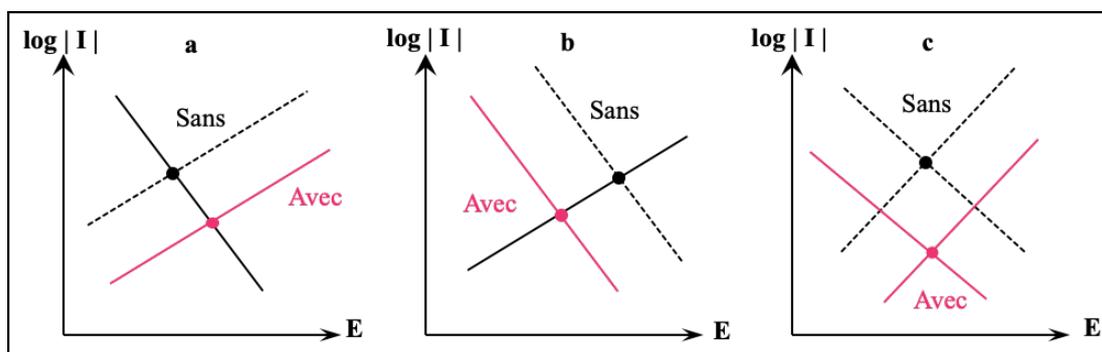


Figure 1.11. Influence d'un inhibiteur anodique (a), cathodique (b) et mixte (c) sur les courbes de polarisation et le potentiel de corrosion (cinétique d'activation).

Du reste, la construction de Tafel permet une estimation rapide des vitesses de corrosion et sa mise en œuvre est relativement aisée. Il importe toutefois de souligner qu'elle est obtenue au prix de certaines hypothèses : corrosion uniforme du métal, contrôle par activation, effets ohmiques négligeables, rapidités comparables des deux systèmes redox en présence, écart suffisant entre les potentiels thermodynamiques de ces deux systèmes, etc. Il faut également se rappeler qu'une polarisation croissante de l'électrode de travail peut modifier irréversiblement l'interface matériau-milieu ou les conditions d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique (l'inhibiteur pouvant par exemple se désorber à un certain potentiel). Il convient donc de tenir compte de ces limitations lors de l'interprétation des courbes $I = f(E)$.

1.3.1.3. Mesure de la résistance de polarisation

Également connue sous le nom de polarisation linéaire, la résistance de polarisation R_p représente la "résistance" au passage du courant de corrosion à l'interface matériau-milieu. Elle est définie par la relation de Stern et Geary [19], selon :

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot i_{corr} \cdot (b_a + b_c)}$$

i_{corr} est le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel anodique et cathodique. Cette relation découle de la simplification linéaire de l'équation de Butler-Volmer dans le cas de surtensions relativement faibles autour du potentiel de corrosion (domaine de linéarité de la courbe de polarisation) (figure 1.12a).

En pratique, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 10 \text{ mV}$) au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal et à déterminer le courant correspondant (ΔI). L'inverse de la pente de la droite obtenue $\Delta I = f(\Delta E)$ permet de calculer R_p (Figure 1.12b).

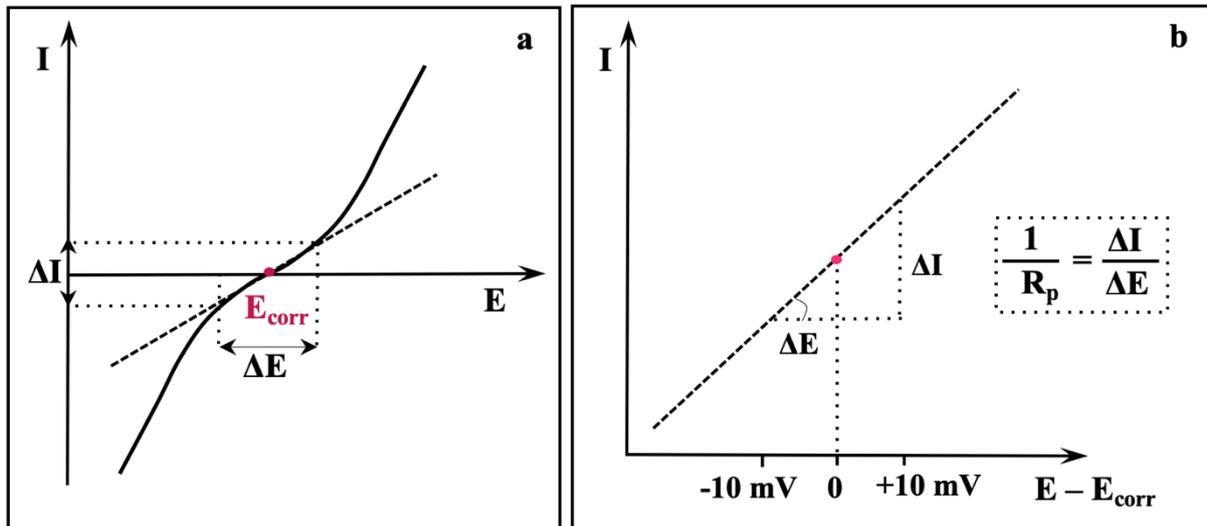


Figure 1.12. Schéma du domaine de validité de la simplification linéaire de l'équation de Butler-Volmer (a) et courbe expérimentale de mesure de R_p (b).

Cette méthode permet de faire des mesures rapides et peu, voire non, destructives (pas de modification de l'état de surface du métal puisque la polarisation est limitée au voisinage de E_{corr}). Elle est donc particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés), et permet de faire un suivi du comportement de l'inhibiteur et de l'évolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon. Sa validité doit toutefois être vérifiée avec soin dans le cas de chaque système étudié, en raison des hypothèses sur lesquelles elle repose (limitée principalement au mécanisme d'activation par exemple).

Malgré l'intérêt de toutes les techniques stationnaires vues précédemment, elles restent insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes qui mettent en jeu plusieurs étapes

réactionnelles et avec des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation de techniques transitoires à l'image de la spectroscopie d'impédance électrochimique devient alors indispensable.

1.3.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette méthode consiste à superposer au potentiel stationnaire d'une électrode, une modulation sinusoïdale de faible amplitude (pour conserver une réponse linéaire de cette électrode) et à mesurer la réponse en courant en fonction de la fréquence f . Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (cellule électrochimique classique à trois électrodes et potentiostat comprenant un générateur programmable en fréquence incorporé dans un analyseur de fonction de transfert). Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance Z se définit comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [3,4]. Il s'agit d'un nombre complexe qui est caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ . Il peut être écrit sous la forme : $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$ avec $j = \sqrt{-1}$, et :

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} ; \varphi = \arctan(Z_{Im}/Z_{Re})$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier les phénomènes réactionnels élémentaires par leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire après un temps de relaxation qui lui est propre. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charges) sont ainsi sollicités dans le domaine des hautes fréquences. Les phénomènes lents (transport de matière en solution) se manifestent à basses fréquences.

Représentations traditionnelles des données : Plusieurs types de formalismes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique (figure 1.13). Le **diagramme de Nyquist** est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en fréquence ou en pulsation ω ($\omega = 2\pi f$) (opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}$ en fonction de sa partie réelle Z_{Re}). Les **diagrammes de Bode** (module et phase) sont obtenus en traçant respectivement $\log|Z|$ et la phase φ en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$. Ces deux modes de représentation donnent des visualisations différentes des résultats mais complémentaires. La représentation de Bode permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance et les constantes de temps des phénomènes mis en jeu. Elle sera donc préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées dans la représentation de Nyquist. À l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface

électrode-électrolyte sera facilitée par le formalisme de Nyquist qui, du reste, permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de double couche (C_{dc}).

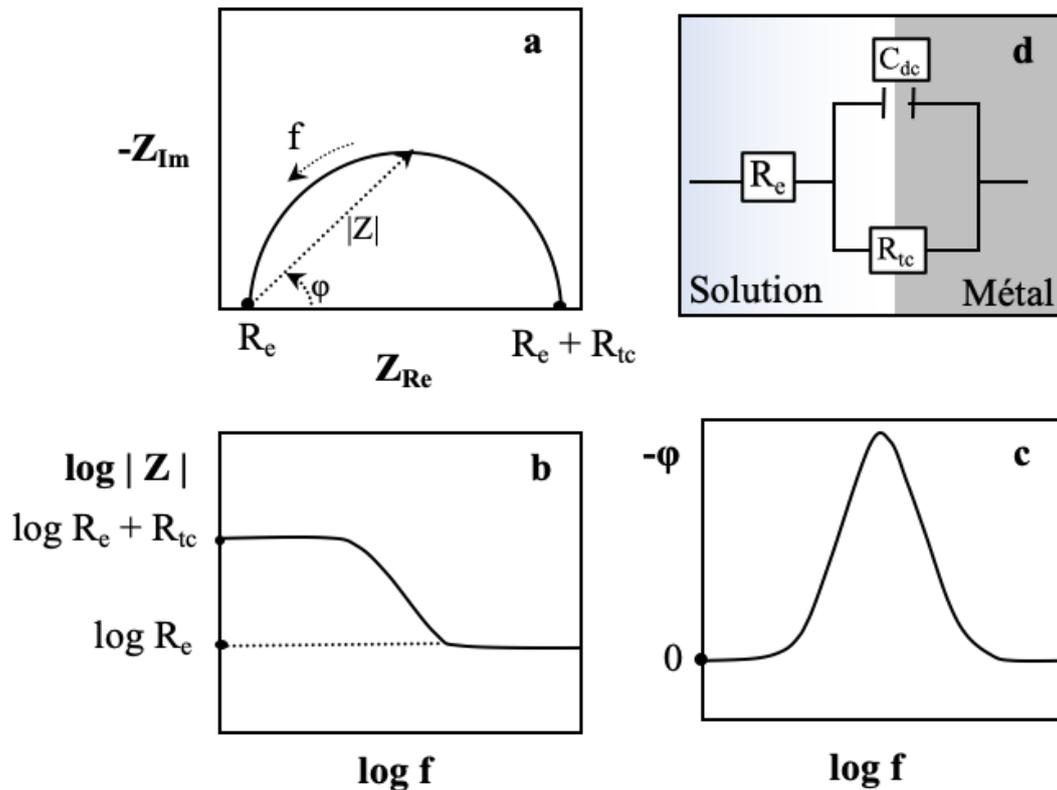


Figure 1.13. Représentations schématiques des diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (en module (b) et en phase (c)) de l'impédance du circuit électrique équivalent de Randles (d) (cas idéal d'une réaction redox contrôlée par le transfert de charges).

Circuits électriques équivalents : L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou CEE où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal-solution peut être modélisé par un composant électrique placé en série ou en parallèle avec d'autres composants (figure 1.13). Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance, capacité, etc.) associés aux phénomènes physico-chimiques.

En régime dynamique, le comportement d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est analogue à celui du circuit électrique de la figure 12, appelé circuit de Randles généralisé. Ce circuit comprend un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} (l'interface), la résistance de transfert

de charges (R_{tc}), 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 les composants C_{dc} et R_{tc} sont introduits en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total qui traverse l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant qui correspond au transfert de charges à travers l'interface et qui est 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; ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Il importe enfin de souligner que le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Des circuits électriques équivalents plus réalistes doivent alors être envisagés.

1.3.2. Calculs théoriques par DFT

Les techniques conventionnelles précitées permettent d'apprécier la vitesse de corrosion de l'acier en milieu acide et le pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion. Néanmoins, il est loin d'être parfait de s'appuyer uniquement sur une démarche expérimentale pour cerner suffisamment le mode d'action de ces inhibiteurs, la façon dont ils se lient aux surfaces métalliques et leur distribution à l'échelle atomique, ou encore pour comprendre pourquoi des modifications mineures dans leurs structures géométriques peuvent parfois avoir une grande influence sur leur efficacité.

Les techniques de modélisation moléculaire apportent en ce sens un complément bénéfique à l'étude des interactions métal-inhibiteur et à la compréhension des structures électroniques et des propriétés moléculaires à l'échelle atomique des composés étudiés. Les avancées théoriques, la puissance croissante des moyens informatiques et la réduction du coût de calcul ont provoqué une **démocratisation** considérable de ces techniques. Plusieurs codes de calcul sont commercialisés à l'heure actuelle, leur utilisation croît d'une manière exponentielle. Ils sont basés sur différentes méthodes et approximations, et se distinguent par leur précision et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations).

Parmi les méthodes les plus utilisées en modélisation des systèmes moléculaires, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT est désormais devenue un outil standard en chimie quantique, notamment en raison de sa grande précision et de son faible coût de calcul. Les fondements théoriques de cette méthode, et plus précisément le cheminement depuis les

approches ab-initio de la chimie quantique traditionnelle jusqu'aux fonctionnelles d'échange-corrélation, en passant par les théorèmes de Hohenberg et Kohn et les prémisses de l'approche Kohn-Sham de la DFT, sont largement décrits, d'un point de vue mathématique, dans des traités qui font référence dans la littérature [20,21]. Pour ne pas alourdir l'exposé de tous ces aspects théoriques, le principe de la DFT sera traité dans ce qui suit avec un caractère volontairement "synthétique". L'accent sera plutôt mis dans le corps de cette thèse sur l'intérêt d'utiliser cette méthode dans l'étude des interactions molécules-surface en relation avec l'inhibition de la corrosion.

Principe : les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont à la base des méthodes issues de la DFT [22]. Ces méthodes consistent à rechercher l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental d'un système. Elles utilisent la densité électronique comme variable de ce système, en lieu et place de la fonction d'onde à n électrons. Cette densité, intégrée sur tout l'espace, est égale au nombre total d'électrons du système ; chacun de ses électrons interagit avec les autres électrons et avec un potentiel externe qui correspond à l'attraction nucléaire. L'énergie E apparaît dans cette méthode comme étant une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique et s'écrit $E[\rho(r)]$. Rappelons qu'une fonction f fait correspondre à un scalaire x un scalaire $y = f(x)$, alors qu'une fonctionnelle F associe à la fonction f un scalaire $F[f(r)]$ avec : $F: f \rightarrow F[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f (les coordonnées spatiales d'un électron par exemple).

En pratique, deux voies se sont donc dégagées en chimie quantique pour déterminer l'énergie électronique d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux : la première aborde les problèmes en décrivant ce système par une fonction d'onde polyélectronique compliquée $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ et son équation de Schrödinger associée (méthodes Hartree–Fock (HF) et post-HF non présentées dans cette section); la deuxième le fait par le biais de sa densité électronique de forme plus simple, $\rho(r)$, et son mode de calcul associé (c'est la DFT).

Rappelons que l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $\hat{H}\Psi = E\Psi$, est l'une des équations les plus importantes de la mécanique quantique. Sa résolution permettrait d'obtenir une description complète d'un système quantique à plusieurs corps (noyau et électron). Dans cette équation, E est l'énergie du système, Ψ la fonction d'onde et \hat{H} l'opérateur Hamiltonien. La forme générale de ce dernier prend en compte les contributions à l'énergie totale du système, des énergies cinétiques des électrons et des noyaux, l'énergie d'attraction électron-noyau, et les énergies de répulsions électron-électron et noyau-noyau. La résolution analytique de cette équation est impossible pour des atomes faisant intervenir plus de deux particules. Le recours

à des approximations s'est donc imposé pour résoudre cette équation de façon approchée, et il a fallu attendre les années 1960 pour qu'une théorie démontre que la densité électronique peut être utilisée pour résoudre de façon exacte l'équation de Schrödinger.

Hohenberg et Kohn ont ainsi montré en 1964 que l'énergie d'un système polyélectronique dans son état fondamental, E_0 , et toutes ses propriétés physiques sont complètement et uniquement déterminées par sa densité électronique $\rho(r)(x, y, z)$ [22] qui ne dépend plus que de 3 variables d'espace quelle que soit la taille du système, au lieu des $3n$ coordonnées d'espace dans le cas du modèle de la fonction d'onde. Ils ont ensuite prouvé qu'il existe une fonctionnelle $E[\rho(r)]$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Pour un potentiel externe donné $v_{ext}(r)$, l'énergie fondamentale est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité électronique associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E_0 = E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$$

Afin de mettre à profit ces deux théorèmes dans une méthode de calcul satisfaisante, Kohn et Sham [23] ont ensuite défini un nouveau set d'équations monoélectroniques en considérant un système fictif d'électrons, qui possède la même densité électronique que le système réel, mais dans lequel les électrons sont indépendants et n'interagissent pas entre eux. L'énergie totale du système réel est définie par l'équation :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

$T_{KS}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons sans interactions du système fictif, $J[\rho(r)]$ l'énergie d'interaction coulombienne classique, $v_{ext}(r)$ le potentiel externe créé par les noyaux, et $E_{xc}[\rho(r)]$ l'énergie d'échange et de corrélation.

Dans cette équation, seul le terme d'échange-corrélation est inconnu. Or, plus ce terme est calculé précisément, plus la densité sera connue avec précision et plus l'énergie sera proche de sa valeur exacte. Ce terme inclut les aspects quantiques des interactions électron-électron et l'énergie d'auto-interaction classique. L'interaction d'échange représente en effet la répulsion existante entre deux électrons ayant le même spin (principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons ayant le même état quantique de ne pas pouvoir se trouver au même endroit). L'interaction de corrélation décrit pour sa part le fait que les positions des électrons sont également corrélées par la répulsion inter-électronique de Coulomb (deux électrons de même charge ne peuvent se trouver au même endroit). Le terme E_{xc} prend également en compte la correction du terme de l'énergie cinétique entre le système fictif (électrons non interagissant

entre eux) et le système réel avec interaction des électrons. Le but de tous les développements récents dans le cadre des méthodes issues de la DFT est d'approximer au mieux ce terme lié à l'énergie d'échange-corrélation. Il s'agit là de la principale limitation des méthodes DFT.

Fonctionnelles couramment utilisées en DFT : À ce jour, de nombreuses approximations sous-tendent la fonctionnelle d'échange-corrélation et permettent de l'exprimer analytiquement [21]. Elles sont désignées dans le code de calcul Gaussian par un groupe de lettres (souvent les initiales des noms des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation. Il n'existe pas de critères pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Le choix dépendra du système électronique, du niveau de précision souhaité et des propriétés d'intérêt (réactivité, spectroscopie, etc.). En principe, il est possible de conjuguer à volonté les fonctionnelles d'échange ou de corrélation des différentes méthodes mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. Les fonctionnelles standards les plus couramment utilisées sont :

- **L'approximation de la densité locale, dite LDA** qui traite la densité localement comme celle d'un gaz homogène d'électrons. Cette fonctionnelle est souvent insuffisante pour traiter des systèmes moléculaires complexes, pour lesquels la densité est très éloignée de l'uniformité.
- **L'approximation du gradient généralisé ou GGA** exprime l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique mais aussi de son gradient puisqu'elle prend en compte la variation spatiale de la densité et son inhomogénéité (autour des noyaux) dans les systèmes moléculaires. Elle est plus performante que les méthodes LDA, mais n'est toujours pas suffisante pour décrire de manière satisfaisante des systèmes complexes.
- **Les Fonctionnelles hybrides** combinent l'échange et la corrélation obtenus avec les méthodes GGA avec un pourcentage d'échange, dit exact, calculé dans l'approximation de Hartree-Fock. Ces fonctionnelles améliorent significativement les résultats et sont devenues depuis plusieurs années une méthode de choix pour décrire les systèmes moléculaires. La fonctionnelle d'échange-corrélation connue sous l'acronyme B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est l'une des plus populaires et des plus précises. C'est celle que nous avons utilisée dans le cadre de cette thèse. C'est une fonctionnelle à 3 paramètres combinant les fonctionnelles d'échanges suivantes : fonctionnelle locale, de Becke (B88) et celle de Hartree-Fock avec les fonctionnelles de corrélation locale de Vosko, Wilk, Nusair (LDA) et corrigée du gradient GGA de Lee, Wang et Parr.

Application de la DFT à l'inhibition de la corrosion : La DFT a prouvé son efficacité dans des domaines aussi variés que la biologie, la physique des matières condensées, la science des matériaux, les polymères et la catalyse. Son application à l'étude des inhibiteurs de corrosion organiques est par contre assez récente comme nous allons le voir plus en détail au chapitre 4. Malgré la complexité des réactions (électro)chimiques qui ont lieu à l'interface électrode-électrolyte lors d'un processus de corrosion, les différences observées au niveau des performances inhibitrices de diverses molécules sont en effet souvent expliquées sur la base de leur structure spatiale et de leurs structures et propriétés électroniques (groupements fonctionnels, effets stériques, densité électronique des atomes donneurs, etc.). L'apport potentiel de la DFT à l'étude des inhibiteurs de corrosion est donc double : interprétation des résultats expérimentaux et prédiction quantitative des structures électroniques, des différents indices de réactivité chimique et, *in fine*, de l'efficacité des molécules testées en tant qu'inhibiteurs. La DFT peut également participer au design d'architectures moléculaires au potentiel anticorrosion prometteur. Ceci va permettre de réduire le nombre d'essais nécessaires pour synthétiser et tester ces nouvelles molécules, ce qui représente un gain certain en produits, en temps et donc en argent.

Les **indices quantiques** issus de la DFT qui permettent d'apprécier les performances d'un inhibiteur et son interaction avec le métal sont les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, l'écart énergétique ou énergie du gap et le moment dipolaire. L'analyse de la littérature disponible montre qu'une géométrie plane, un niveau HOMO élevé, un niveau LUMO faible et une faible énergie du gap, sont associés à de meilleures propriétés inhibitrices [6,24]. La DFT permet également d'accéder à d'autres paramètres tels que les charges atomiques, le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, la dureté et la mollesse, l'électronégativité, la fraction d'électrons transférés ou encore l'indice d'électrophilie. Tous ces paramètres seront explicités de façon plus détaillée au chapitre 4.

1.4. Conclusion

En matière de lutte anticorrosion, les inhibiteurs organiques de corrosion se sont imposés ces dernières années comme une méthode anticorrosion de choix. Ils peuvent être disponibles à faible coût, sont de plus en plus respectueux des normes environnementales et apportent souvent une protection contre la corrosion au moins similaire aux inhibiteurs inorganiques. Ces composés offrent également l'avantage de pouvoir être appliqués in-situ sans perturbation

importante des processus en cours. Ils agissent généralement par adsorption physique et / ou chimique à la surface du substrat, en formant une couche barrière qui empêche les éléments agressifs d'atteindre le métal.

De nombreuses techniques expérimentales permettent d'évaluer le pouvoir protecteur de ces composés, à l'image de la spectroscopie d'impédance électrochimique et des mesures de polarisation linéaire ou potentiodynamique. Néanmoins, ces techniques ne fournissent pas d'informations à l'échelle atomique qui permettent de mieux comprendre l'interaction de l'inhibiteur avec la surface métallique, et donc le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Les méthodes de physico-chimie quantique telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité fournissent des résultats en ce sens. Elles sont particulièrement bien adaptées à l'étude de l'adsorption des molécules sur des surfaces métalliques.

Références bibliographiques

- [1]. Norme Internationale ISO 8044:2020 (fr). ICS : 77.060. Corrosion des métaux et alliages.
- [2]. J.R. Davis. Corrosion: Understanding the Basics. ASM Technical Books. **2000**.
- [3]. D. Landolt. Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne. **1993**.
- [4]. B.N. Popov. Corrosion engineering: Principles and Solved Problems. 1st Edition. Elsevier Inc. Amsterdam. **2015**.
- [5]. C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion. In Traité Matériaux : Corrosion Vieillessement. Techniques de l'ingénieur. **1990** ; COR1005 v1-14.
- [6]. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan, V.S. Saji. Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors: Principles and Applications. 1st Edition. Elsevier Inc. Amsterdam. **2020**.
- [7]. C. Monticelli. Corrosion Inhibitors. In Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Surf. Sci. Electrochem. **2018**; 164-171.
- [8]. M.R. Vinutha and T.V. Venkatesha. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media. Port. Electrochim. Acta. **2016**; 34(3):157–184.
- [9]. L. Guo, C. Qi, X. Zheng et al. Toward understanding the adsorption mechanism of large size organic corrosion inhibitors on an Fe(110) surface using the DFTB method. RSC Adv. **2017**; (7):29042–29050.
- [10]. H. Lgaz, I-M. Chung, M.R. Albayati et al. Improved Corrosion Resistance of Mild Steel in Acidic Solution by Hydrazone Derivatives: An Experimental and Computational Study, Arab. J. Chem. **2020**; (13):2934–2954.

- [11]. Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia et al. Adsorption and corrosion inhibition performance of some environmental friendly organic inhibitors for mild steel in HCl solution via experimental and theoretical study. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2020**;(593):124610.
- [12]. M. Yadav, R.R. Sinha, T.K. Sarkar et al. Application of new isonicotinamides as a corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT investigations. *J. Mol. Liq.* **2015**; (212):686–698.
- [13]. P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao et al. Synthesis, characterization and anticorrosion behaviour of a novel hydrazide derivative on mild steel in hydrochloric acid medium. *Bull. Mater. Sci.* **2020**; 43(1):46.
- [14]. H. Lgaz, A. Chaouiki, M.R. Albayati et al. Synthesis and evaluation of some new hydrazones as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Res. Chem. Intermed.* **2019**; (45):2269–2286.
- [15]. J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris **1996**.
- [16]. C. Gabrielli, *Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances*. In *Traité Matériaux : Corrosion Vieillissement - Techniques de l'ingénieur*. **1994**; PE2210 v1.
- [17]. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion. *Matériaux & Techniques*. **2007**; (95) 385–395.
- [18]. F. Mansfeld, W.J. Lorenz, *Electrochemical impedance spectroscopy: application in corrosion science and technology*. In: R. Varma, J.R. Selman (Eds.), *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical systems*, J. Wiley. **1991**, p. 581.
- [19]. M. Stern, A.L. Geary. *Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. *J. Electrochem. Soc.* **1957**; (104):56–63.
- [20]. R.G. Parr and W. Yang. *Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications. Oxford University Press, New York, Oxford. **1989**.
- [21]. H. Toulhoat. *Modélisation moléculaire - Bases théoriques (partie 2)*. In : *Traité Génie de la réaction chimique. Techniques de l'Ingénieur*. **2015** ; J1012 V1–12.
- [22]. P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. A.* **1964**; 136(3):B864–B871.
- [23]. W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* **1965**; 140(4):A1133-A1138.
- [24]. G. Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros. Sci.* **2008**; 50(11):2981–2992.

Chapitre 2

Chapitre 2. Dérivés hydrazides et inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl : Revue de la littérature

Le cœur de notre travail de thèse est l'étude électrochimique et théorique de dérivés hydrazides en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide. Il est donc nécessaire dans un premier temps de présenter l'état des connaissances sur les hydrazides et leurs domaines d'applications. La terminologie utilisée dans la littérature use de vocables tels que : hydrazide, hydrazone, hydrazide-hydrazone, etc. pour caractériser les mêmes types de composés. La première partie de ce chapitre se propose donc d'aborder ces ambiguïtés terminologiques et de les clarifier au plan didactique. Nous exposerons dans le deuxième volet de ce chapitre une revue de la littérature sur l'application des dérivés hydrazides en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Cette revue permettra d'obtenir des données de référence auxquelles nous pourrions comparer nos propres résultats théoriques et expérimentaux.

2.1. Généralités sur les hydrazides

2.1.1. Structure et terminologie

Selon le "compendium of chemical terminology" ou recueil de terminologie chimique de l'IUPAC, les hydrazides sont des composés organiques dérivés d'oxoacides $R_kE(=O)_l(OH)_m$ ($l \neq 0$) en remplaçant $-OH$ par $-NRNR_2$ [1]. Il s'agit donc d'une classe de composés qui possèdent une fonction hydrazide. Ce groupement fonctionnel est caractérisé par un noyau d'hydrazine (liaison simple azote-azote) dans lequel au moins l'un des quatre atomes d'hydrogène est remplacé par un substituant qui est un groupe acyle. Leur structure générale est $R_1-E(=O)-NR_2-NR_3R_4$ (figure 2.1).

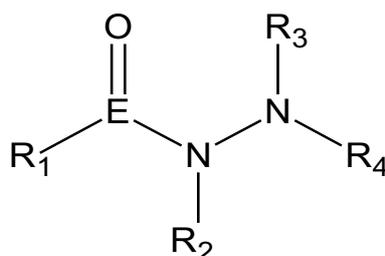


Figure 2.1. Structure générale des hydrazides.

Selon la nature de l'atome lié à l'oxygène (l'atome E), les hydrazides peuvent être classés en divers sous-groupes : les carbohydrazides ($R-C(=O)-NH-NH_2$), les sulfonhydrazides ($R-S(=O)_2-NH-NH_2$) et les dihydrazides phosphoniques ($R-P(=O)(-NH-NH_2)_2$).

Il est important de souligner qu'il existe, de toute évidence, une ambiguïté autour de la nomenclature de ces composés. En effet, les noms couramment utilisés dans la littérature ne sont souvent pas conformes aux règles de l'IUPAC. Certains auteurs utilisent par exemple le terme hydrazone pour décrire les molécules qu'ils étudient alors que le nom IUPAC de ces dernières les classe en tant qu'hydrazides [2-10]. Cet amalgame, qui peut prêter à confusion, s'explique par le fait que les hydrazones sont des composés dérivés des hydrazides. Ils comportent une structure de type $R_1R_2C=NNH_2$ [1] (figure 2.2) et appartiennent à la très large classe des azométhines ($>C=N-$).

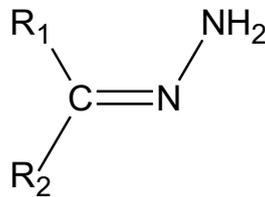


Figure 2.2. Structure générale des hydrazones.

La problématique au sujet de la nomenclature des dérivés hydrazides se pose essentiellement lorsqu'ils comportent une structure de type $R_1-E(=O)-NR_2-N=CR_3R_4$ (figure 2.3).

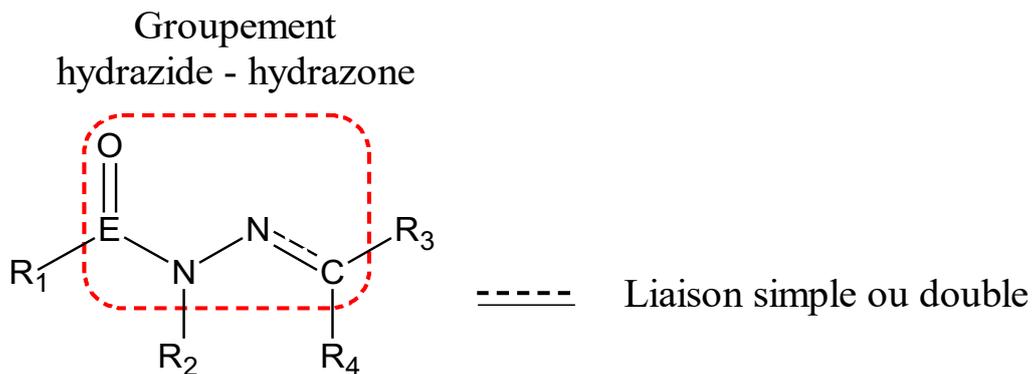


Figure 2.3. Structure générale des hydrazones dérivées de l'hydrazide ; E = C, S ou P.

Cette mise au point au niveau de la terminologie fut une étape clé dans la démarche de recherche documentaire que nous avons utilisée pour sélectionner les publications scientifiques pertinentes à inclure dans la revue de la littérature concernant l'inhibition de la corrosion de l'acier par les dérivés hydrazides. En effet, la littérature disponible sur le thème général de l'inhibition de la corrosion des aciers abonde en publications sur différentes classes de

molécules inhibitrices. Faire le tri dans le large éventail de documents disponibles est donc une étape cruciale si l'on veut éviter d'inclure des dizaines de publications qui rendraient la revue peu contributive.

À cette fin, l'un des critères d'exclusion que nous avons clairement défini dès le départ est la présence ou non, dans la structure générale du composé, d'un groupement acyle $-E(=O)-$ (carbonyle ou sulfonyle par exemple, selon la nature de l'atome E lié à l'oxygène). Une hydrazone qui ne comporte pas le groupement hydrazide-hydrazone (azométhine-carbonyle) de la figure 2.3 ne peut donc être considérée comme un dérivé hydrazide. L'étude correspondante n'est par conséquent pas incluse dans la revue de la littérature.

Cette ambiguïté devait également être levée afin de pouvoir déterminer la classe exacte des inhibiteurs qui font l'objet du présent travail de recherche. En effet, comme nous allons le voir plus en détail au chapitre 3, il s'agit d'étudier le comportement de quatre dérivés hydrazides vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide. Deux de ces composés font partie de la classe des sulfonohydrazides. C'est le cas par exemple du paratoluène sulfonohydrazide de la figure 2.4. Ces deux composés ont servi à synthétiser les deux autres inhibiteurs à tester, qui sont donc deux nouveaux dérivés hydrazides répondant à la structure générale de la figure 2.3.

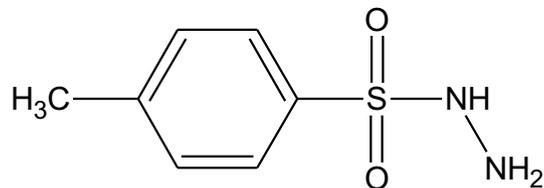
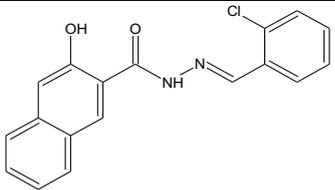
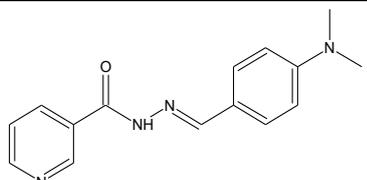
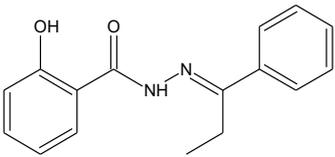
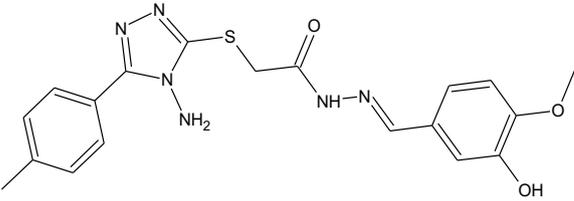
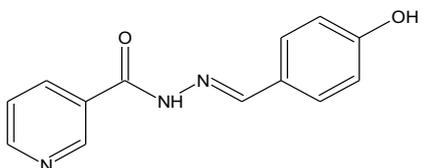
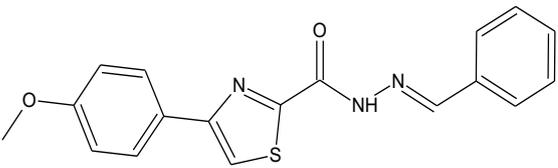


Figure 2.4. Structure générale du paratoluène sulfonohydrazide.

Or et comme nous allons le constater ci-après, les noms rapportés par les différents auteurs (qui sont présumés IUPAC) cultivent l'ambiguïté puisqu'ils classent les composés avec le groupement hydrazide-hydrazone de la figure 2.3 soit en tant qu'hydrazides, soit en tant qu'hydrazones. Certains auteurs les classent également en tant que dérivés **hydrazide-hydrazones**, d'autres en tant que **bases de Schiff** ($R_1R_2C=NR_3$, où R_3 est un groupement alkyle ou aryle mais pas un hydrogène), ou encore en tant que dérivés **acylhydrazones** ou **acylhydrazines**. La plupart des auteurs utilisent en effet des noms "pratiques" et les préfèrent probablement aux noms souvent longs et incommodes du système international.

Quelques exemples illustrant cette problématique au sujet de la terminologie de ces dérivés hydrazides sont regroupés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Exemples illustrant la problématique de la nomenclature des dérivés hydrazides comportant le groupement fonctionnel hydrazide-hydrazone.

| Structure et nom IUPAC | Classe et nom cités par l'auteur | Référence |
|--|---|-----------|
|  <p>N'-[(1E)-(2-chlorophenyl)methylene]-3-hydroxy-2-naphthohydrazide</p> | <p>Hydrazide-hydrazone N-[(2-chlorophenyl)methylidene]-3-hydroxynaphthalene-2-carbohydrazide</p> | [2] |
|  <p>N'-{(1E)-[4-(dimethylamino)phenyl]methylene} nicotinohydrazide</p> | <p>Hydrazone 4(N,N-dimethylamino)benzaldehyde nicotinic acid hydrazone</p> | [3] |
|  <p>2-hydroxy-N'-[(1E)-1-phenylpropylidene]benzohydrazide</p> | <p>Acyldiazine base de Schiff 2-hydroxy-benzoic acid (1-phenyl-propylidene)-hydrazide</p> | [4] |
|  <p>2-{[4-amino-5-(4-methylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl]thio}-N'-[(1E)-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)methylene]acetohydrazide</p> | <p>Acyldiazine Vanillin-[5-(p-methyl)-phenyl-4-amino-(1,2,4-triazolyl)-2-thiol]-acyldiazine</p> | [5] |
|  <p>N'-[(1E)-(4-hydroxyphenyl)methylene] nicotinohydrazide</p> | <p>Hydrazide N'-(4-hydroxybenzylidene) nicotinic hydrazone</p> | [6] |
|  <p>4-(4-methoxyphenyl)-N'-[(1E)-phenylmethylene]-1,3-thiazole-2-carbohydrazide</p> | <p>Hydrazone 4-(4-methoxy-phenyl)-thiazole-2-carboxylic acid benzylidene-hydrazide</p> | [7] |

2.1.2. Domaines d'application des hydrazides

L'élaboration, à partir de molécules simples et peu coûteuses, d'édifices moléculaires complexes à visée thérapeutique est un domaine de recherche très attractif et constitue l'un des défis majeurs de l'industrie chimique et pharmaceutique, particulièrement en raison du phénomène alarmant de multirésistance bactérienne aux antibiotiques conventionnels.

Les hydrazides sont des molécules relativement simples qui sont largement utilisées comme précurseurs ou intermédiaires (de l'anglais "Building blocks") dans la synthèse de nombreuses molécules importantes en chimie organique et en chimie médicinale ou thérapeutique, comme les hydrazones, les azoles et les spiroquinazolinones [11-19]. Ils sont également utilisés dans diverses réactions chimiques comme la réaction multicomposants de Ugi [20,21], ou en tant qu'organocatalyseurs dans les réactions de synthèse chirale ou asymétrique [22], deux axes de recherche très importants en chimie organique.

Les recherches sur leur potentiel thérapeutique se sont intensifiées particulièrement après la synthèse de l'isoniazide (INH) ou hydrazide de l'acide isonicotinique (figure 2.5). Il s'agit d'un puissant agent antituberculeux qui possède une activité bactéricide sur les mycobactéries par inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne. L'avancée médicale fut tellement prometteuse qu'il fut mis sur le marché en 1952, année de sa première publication contre la tuberculose, notamment grâce à sa facilité d'accès par voie synthétique et à son faible coût de production industrielle. La valeur clinique remarquable de ce composé a également stimulé la recherche et le développement de nouveaux hydrazides hétérocycliques possédant des noyaux monocycliques comme le furane, le pyrrole, le thiophène et des noyaux bicycliques comme la quinoléine et l'isoquinoléine.

Des revues récentes de la littérature ont recensé les différentes méthodes de synthèse et les applications des hydrazides et leurs dérivés [23-29]. Ces études révèlent que ces composés possèdent une activité biologique potentielle en tant qu'anti-mycobactériens, anticonvulsivants, antidépresseurs, analgésiques, anti-inflammatoires, antiplaquettaires, antipaludiques, antifongiques, anticancéreux, vasodilatateurs, antiviraux, anti-schistosomiase (une maladie parasitaire chronique appelée également bilharziose), antidiabétiques, trypanocides (contre les trypanosomes) et anthelminthiques (vermifuges antiparasitaires). Parmi les médicaments contenant un groupement hydrazide ou hydrazide-hydrazone ($-E(=O)-NH-N=C<$) pharmacophore, nous pouvons citer le cas du nifuroxazide (antibiotique anti-infectieux intestinal indiqué dans le traitement des diarrhées aiguës présumées d'origine bactérienne), le nifurtimox (trypanocide utilisé pour le traitement de la trypanosomiase américaine ou maladie

de Chagas.), l'isocarboxazide (antidépresseur), la clorétazine (anticancéreux) et l'iproniazide (antituberculeux) (figure 2.5).

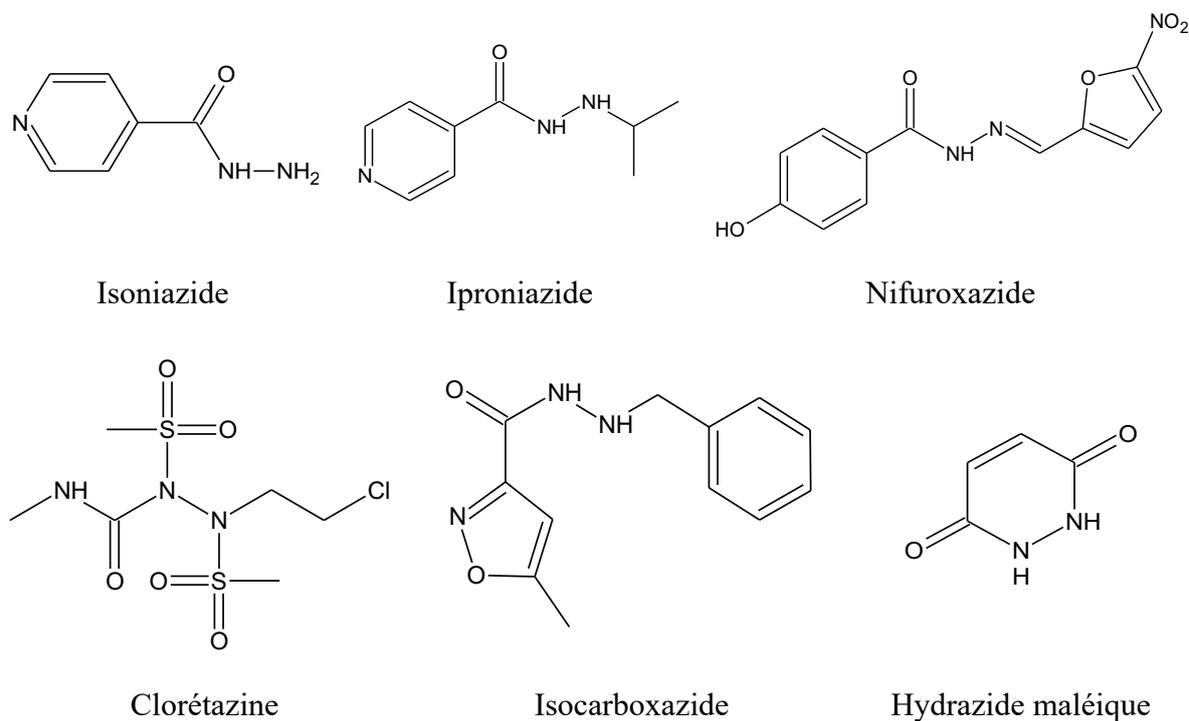


Figure 2.5. Structure chimique de certains dérivés hydrazides à usage pharmaceutique ou phytopharmaceutique.

Outre leurs propriétés biologiques, les hydrazides trouvent également un large spectre d'applications dans l'industrie pour la fabrication de polymères et de colles par exemple, et comme matériaux conducteurs ou semi-conducteurs (complexes métalliques d'hydrazides), mais également dans le secteur agricole où, des composés comme l'hydrazide maléique (figure 2.5), sont utilisés en tant que régulateurs de la croissance des plantes et inhibiteur de la germination au stockage des échalotes et des pommes de terre de consommation.

En somme, l'intérêt des hydrazides est donc bien établi et ne s'est jamais estompé. Ces dernières années, la majorité des travaux de recherche publiés sur les dérivés hydrazides nouvellement synthétisés évaluent essentiellement leur activité antimicrobienne, antifongique ou anticancéreuse. Ces nouvelles molécules sont également très souvent soumises à des calculs d'arrimage moléculaire (de l'anglais "molecular docking") qui permettent d'explorer un nombre important de positions et de conformations afin de prédire la possibilité de les transformer en molécules d'intérêt biologique, mais également pour disposer d'informations pouvant orienter les synthèses futures [30-32].

2.2. Les hydrazides en tant qu'inhibiteurs de corrosion

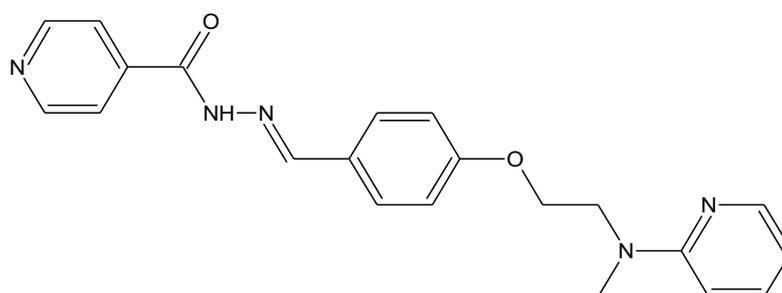
En plus de leurs diverses propriétés susmentionnées, les hydrazides et leurs dérivés trouvent également application dans le domaine de la corrosion.

La présente revue de littérature met en exergue les travaux de recherche relatifs à l'utilisation de ces dérivés en tant qu'inhibiteurs de la corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique. Afin d'être le plus exhaustif possible, les considérations de nomenclature précédemment discutées ont été prises en compte dans la démarche de recherche documentaire. Des termes de recherche tels que : hydrazone, hydrazide-hydrazone, acylhydrazide, acylhydrazone, acylhydrazine, base de Schiff, ont donc également été utilisés en plus des termes classiques : hydrazide, corrosion, inhibition, acier, acide. Ceci nous a effectivement permis de trouver des articles qui n'auraient pas été répertoriés autrement.

L'examen de la littérature existante a permis de recenser près d'une cinquantaine d'articles consacrés à l'étude des hydrazides et leurs dérivés en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique [3,6,7,10,33-76]. Ce nombre reste faible au regard du large éventail d'applications des hydrazides et leurs dérivés, mais surtout comparé au nombre considérable de publications scientifiques qui ont trait à d'autres familles d'inhibiteurs de corrosion acide de l'acier telles que la famille des azoles (les dérivés du benzothiazole, pyrazole, triazole, tétrazole, imidazole et oxadiazole), les dérivés de la pyrimidine, les amines, etc.

Les dérivés hydrazides rapportés en tant qu'inhibiteurs comprennent, entre autres, les benzohydrazides, les nicotinohydrazides, les acétohydrazides, les hydrazides acides, les alkylhydrazides et les thiohydrazides. Le tableau synoptique 2.2 (en fin de chapitre) répertorie, de la façon la plus exhaustive possible, des exemples de ces dérivés hydrazides et leur efficacité inhibitrice vis-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Ces composés sont notés HZi (i variant de 1 à 102). Le principal avantage de cette représentation est de pouvoir comparer les propriétés inhibitrices des différents composés, et les conditions opératoires de chaque étude, en parcourant rapidement le tableau. Contrairement à la plupart des revues de littérature qui se contentent de citer les noms IUPAC des composés d'intérêt, nous avons fait le choix d'inclure dans ce tableau les structures chimiques de ces dérivés afin de saisir d'un simple coup d'œil le lien direct entre l'efficacité rapportée par les auteurs et la structure chimique, mais aussi pour faire ressortir davantage l'ambiguïté précitée au sujet de la nomenclature de ces dérivés. De toute évidence, il ne s'agit pas de recenser dans ce qui suit tous les dérivés hydrazides listés dans ce tableau, mais surtout de déceler le comportement général de ces inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique.

De toute la famille des hydrazides, les dérivés **isonicotinohydrazides** sont de loin ceux qui ont été les plus étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion, probablement en raison de l'engouement qu'ils suscitent encore aujourd'hui sur le plan biologique. Chaouiki et al. ont étudié par exemple l'effet du (E)-N'-(4-(2-(méthyl(pyridin-2-yl)amino)éthoxy)benzylidène) isonicotinohydrazide (HZ1) en tant qu'inhibiteur de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1 M, dans la gamme de concentrations 10^{-4} – 5.10^{-3} M, au moyen de méthodes chimiques, électrochimiques, théoriques et d'analyse de surface [34]. L'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec sa concentration et atteint un maximum de 95% à 5.10^{-3} M et à 30°C (par SIE). La polarisation potentiodynamique a montré que l'inhibiteur étudié est de type mixte puisqu'il affecte à la fois les réactions anodiques et cathodiques partielles de corrosion.

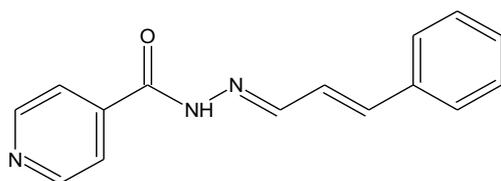


HZ1

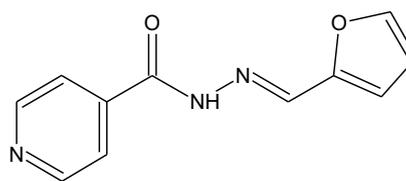
Le mode d'action de HZ1 résulte de son adsorption physicochimique à la surface de l'acier, l'énergie d'adsorption ΔG_{ads}° étant égale à -35.13 kJ/mol. Cette adsorption suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Elle a été confirmée par une analyse au MEB et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. Ce composé est par ailleurs plus efficace aux basses températures puisque l'augmentation de la température du milieu corrosif (jusqu'à 60°C) entraîne une augmentation des courants anodiques et cathodiques partiels de corrosion et une diminution de son pouvoir protecteur. Les calculs théoriques (par DFT, dynamique moléculaire, etc.) ont confirmé l'adsorption de HZ1 sur la surface de l'acier via ses centres actifs.

D'autres dérivés de l'isonicotinohydrazide sont également de bons inhibiteurs de la corrosion acide des aciers. C'est le cas par exemple des dérivés N'-phénylméthylène isonicotinohydrazide (HZ2), N'-(2-hydroxyphényl)méthylène isonicotinohydrazide (HZ3), N'-(furan-2-yl-méthylène) isonicotinohydrazide (HZ4) et N'-(3-phénylprop-2-enylidène) isonicotinohydrazide (HZ5) qui ont été testés par Ahamad et al. en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1 M par gravimétrie, EIS, PPD et par DFT [35]. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et évolue dans l'ordre : HZ2 > HZ3 > HZ4 > HZ5. Les quatre inhibiteurs testés sont de type mixte. Leur adsorption suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. Les performances remarquables du

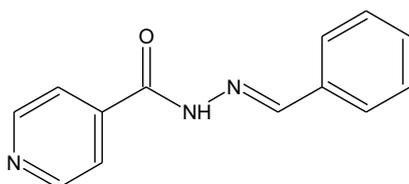
dérivé HZ2 sont dues à la présence de >C=C< en conjugaison avec le groupement azométhine (>C=N-) et le cycle benzénique. Ces nombreux électrons π délocalisés favorisent l'adsorption chimique de ce composé sur la surface de l'acier (l'énergie d'adsorption ΔG_{ads}° étant égale à -42,1 kJ mol⁻¹), ce qui se traduit par une efficacité d'inhibition très élevée (99,5% par gravimétrie) à la concentration 200 ppm et à 35°C. Ce taux d'inhibition est indépendant de la température, alors que celui des dérivés HZ3 à 5 diminue avec l'augmentation de la température dans l'intervalle 35-65°C. À l'exception de l'affinité électronique, les paramètres quantiques calculés n'ont par contre pas montré une bonne corrélation avec les efficacités expérimentales.



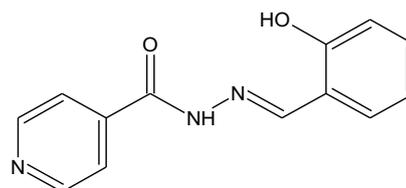
HZ2



HZ3

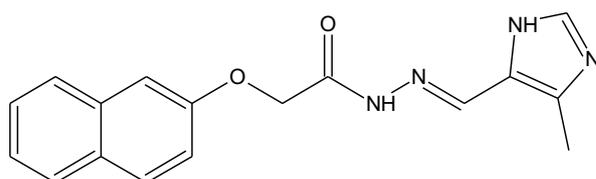


HZ4



HZ5

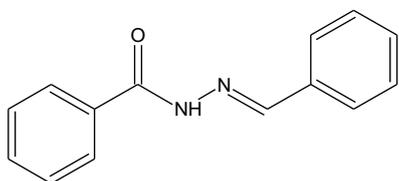
Dans la classe des **acétohydrazides**, Kumari et al. ont étudié par exemple l'influence du N'-[(4-méthyl-1H-imidazole-5-yl)méthylidène]-2-(naphthalèn-2-yloxy) acétohydrazide (HZ27) sur la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1 M [43].



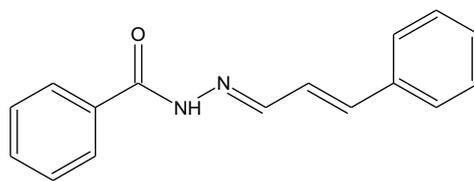
HZ27

L'efficacité inhibitrice de cet acétohydrazide augmente avec sa concentration et avec la température du milieu pour atteindre un maximum de 92% à 25.10⁻⁵ M et à 60°C (par SIE). Cet inhibiteur est de type mixte et s'adsorbe sur la surface de l'acier selon le modèle de l'isotherme de Langmuir. L'énergie d'activation de la dissolution de l'acier obtenue en présence de ce composé à différentes concentrations est inférieure à celle obtenue dans le cas de l'acide seul. Ce résultat est attribué à la chimisorption du HZ27 sur la surface de l'acier.

Le N'-phénylméthylène benzohydraside (HZ36) et le N'-(3-phénylprop-2-enylidène) benzohydraside (HZ37) sont deux exemples de la classe des **benzohydrasides** qui ont été testés par Mohan et al. en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1 M [48].



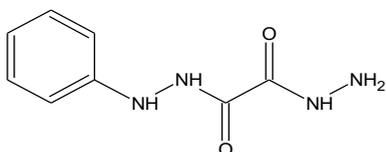
HZ36



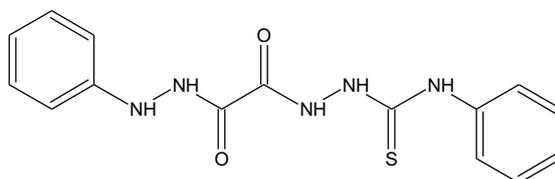
HZ37

Ces deux composés sont de type mixte. Leur pouvoir protecteur augmente avec leur concentration mais diminue avec la température de l'électrolyte dans l'intervalle 30 à 110°C. À 30°C, leur taux d'inhibition est égal à 98% (par SIE) à 2,23 mM en HZ36 et à 2 mM en HZ37. L'adsorption de ces deux dérivés est de type physicochimique et se fait selon le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Larabi et al. ont pour leur part synthétisé deux dérivés **dihydrasides**, le N'-phényl oxalic dihydrazide (HZ69) et l'oxalic N-phénylthiosemicarbazide (HZ70), et les ont testés en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1 M [62].



HZ69

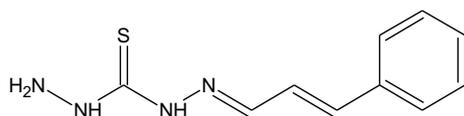


HZ70

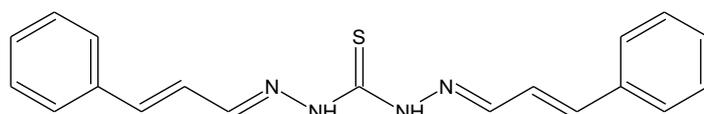
L'efficacité de ces deux composés augmente avec leur concentration pour atteindre un maximum de 90 et de 69% à $5 \cdot 10^{-4}$ M et à 25°C (par SIE), respectivement dans le cas du HZ70 et du HZ69. Ces deux inhibiteurs présentent un caractère d'inhibition mixte. Leur mode d'action résulte de leur adsorption sur la surface métallique selon le modèle de l'isotherme de Langmuir. Cette adsorption est de nature chimique pour le HZ70 et physicochimique pour le HZ69. Le dihydrazide HZ70 reste par ailleurs efficace à température élevée, tandis que l'efficacité du HZ69 diminue avec la température dans l'intervalle 25 à 55°C. Les calculs de chimie quantique par DFT ont montré une bonne corrélation entre l'énergie du gap et l'énergie E_{LUMO} de ces composés et leur capacité à inhiber le processus de corrosion.

Dans la classe des thiocarbohydrazides, Sathiya Priya et al. [66] ont synthétisé le 1-cinnamylidène-3-thiocarbohydrazide (HZ76) et le 1,10-dicinnamylidène-3-thiocarbohydrazide

(HZ77) et les ont testés en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone dans HCl à 15%. Ces composés se comportent comme des inhibiteurs de type mixte à 30 °C et agissent par adsorption selon le modèle de l'isotherme de Temkin. Les auteurs ont également montré que ces dérivés protègent efficacement la surface de l'acier à température élevée. En effet, lorsque la température augmente de 30 à 110 °C, le taux d'inhibition reste constant entre 98 % et 99 % à 1500 ppm (par SIE).

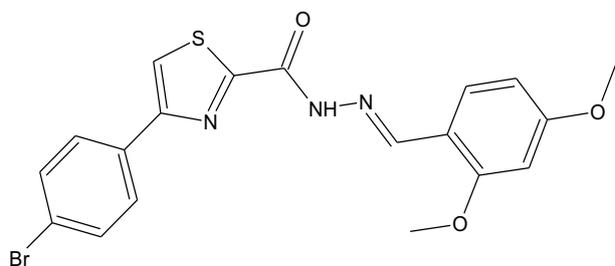


HZ76

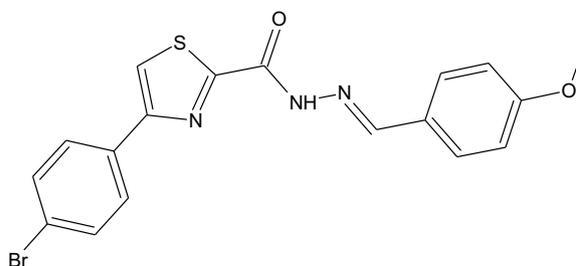


HZ77

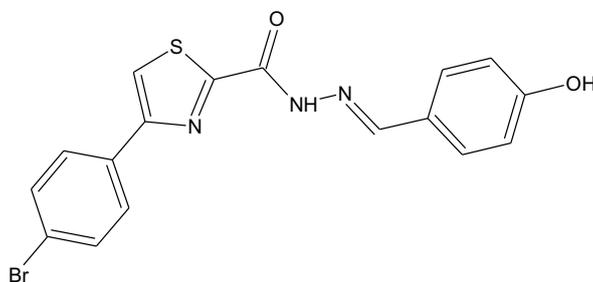
Kumar et Mohana [73] ont enfin étudié l'effet de composés hétérocycliques bases de Schiff dérivés du **carbohydrazide**, à savoir le 4-(4-bromophényl)-N'-(2,4-diméthoxybenzylidène)-thiazole-2-carbohydrazide (HZ94), le 4-(4-bromophényl)-N'-(4-méthoxybenzylidène)-thiazole-2-carbohydrazide (HZ95) et le 4-(4-bromophényl)-N'-(4-hydroxybenzylidène)-thiazole-2-carbohydrazide (HZ96) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5 M dans le domaine de température 30 à 60°C.



HZ94



HZ95



HZ96

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes à prédominance anodique. Leur taux d'inhibition augmente avec leur

concentration mais diminue avec la température de la solution acide. L'inhibition est due à leur adsorption physicochimique sur la surface du métal, selon le modèle de l'isotherme de Langmuir. Les performances d'inhibition de ces composés évoluent dans l'ordre décroissant : HZ94 > HZ95 > HZ96. L'efficacité d'inhibition maximale de 91% a été obtenue (par SIE) dans le cas du HZ94 à la concentration de 1,1 mM et à 30°C, probablement grâce à la présence des deux groupes méthoxyles attachés au cycle aromatique.

Le tableau 2.2 ci-après regroupe l'ensemble des dérivés hydrazides recensés. Soulignons que le nom de chaque composé est celui rapporté par les auteurs. Il n'est donc pas forcément conforme aux règles de nomenclature de l'IUPAC. En somme, la plupart des composés répertoriés dans ce tableau sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu HCl. Leur efficacité augmente toujours avec leur concentration. Elle est étroitement dépendante de la structure chimique du dérivé et de la présence, en particulier, de substituants donneurs ou attracteurs d'électrons. De manière générale, les performances anticorrosion de ces dérivés diminuent avec la température, à l'exception de quelques composés (HZ27, HZ54, HZ55 et HZ100 par exemple) qui restent efficaces même à température élevée.

Les dérivés hydrazides se comportent pratiquement tous comme des inhibiteurs mixtes, à l'exception de quelques-uns qui sont de type cathodique (HZ35) ou anodique (HZ101, HZ102). Leur adsorption se fait généralement selon le modèle de l'isotherme de Langmuir. Des modèles d'adsorption selon l'isotherme de Temkin ont également été rapportés (HZ29, HZ42, HZ49 et HZ85 par exemple). L'adsorption de ces dérivés sur la surface de l'acier fait intervenir des interactions physiques et / ou chimiques. Elle dépend principalement des propriétés structurales de l'inhibiteur, de la densité électronique des hétéroatomes et des interactions donneur-accepteur entre les électrons de la molécule inhibitrice et les orbitales d vacantes des atomes métalliques de surface. La formation de couches barrières protectrices sur la surface du substrat en présence de ces additifs est souvent confirmée par des analyses de surface (MEB, AFM, etc.). Les études computationnelles sont généralement entreprises pour comprendre le rôle des différents substituants sur l'adsorption et donc l'inhibition de la corrosion des composés étudiés, en recherchant une corrélation possible entre les résultats expérimentaux et les indices quantiques en relation avec l'inhibition.

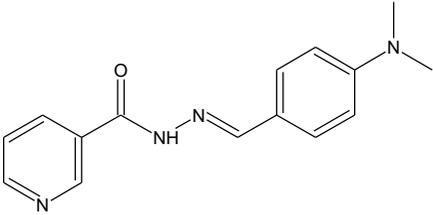
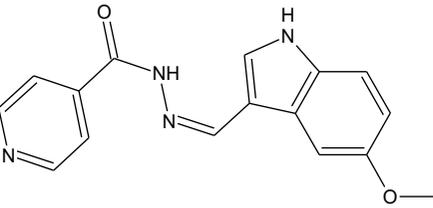
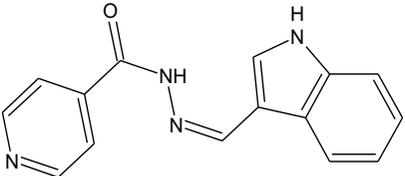
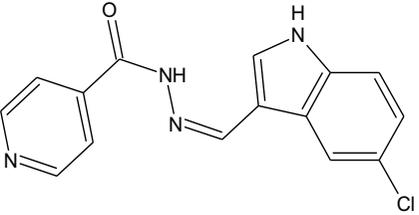
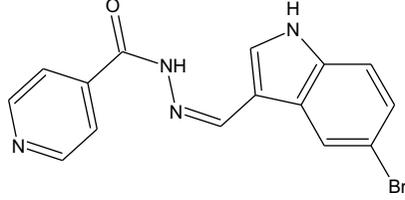
Tableau 2.2. Synoptique des performances inhibitrices de dérivés hydrazides vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl. EI% = efficacité maximale à C optimale, T = température ; C = concentration ; pc : physicochimique ; E_a : énergie d'activation de dissolution du métal.

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|--|---|------|
| 1 | | (E)-N'-(4-(2-(méthyl (pyridin-2-yl)amino)-éthoxy) benzylidène)-isonicotino-hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 95% à 5 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue légèrement avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1M ; gamme de C = 10⁻⁴ à 5.10⁻³ M | [34] |
| 2 | | N'-(3-phenyl-allylidène)isonicotino-hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 95% à 200 ppm et à 35°C (SIE) - EI indépendante de T (35–65°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 50 à 300 ppm | |
| 3 | | N'-(furan-2-ylmethylène)isonicotino-hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 87% à 300 ppm et à 35°C(SIE) - EI diminue avec T (35–65°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - Mêmes conditions que HZ2 | [35] |
| 4 | | N'-(phenylmethylène)isonicotino-hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 79% à 300 ppm et à 35°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ3 | |
| 5 | | N'-(2-hydroxybenzylidène)isonicotino-hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 73% à 300 ppm et à 35°(SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ3 | |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|---|---|------|
| 6 | | (E)-N'-(4'-Hydroxy-3-methoxybenzylidene)isonicotino hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 98% à 0,25 mM et à 25°C (SIE) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption chimique selon Langmuir - Très bonne corrélation avec la DFT - HCl 1 M ; gamme de C = 0,5 à 2,5.10⁻⁴ M | |
| 7 | | (E)-N'-(Pyridin-4'-ylmethylene)isonicotino hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 82% à 0,25 mM et à 25°C (SIE) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - Mêmes conditions que HZ6 | [36] |
| 8 | | (E)-N'-(Pyridin-3'-ylmethylene)isonicotino hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 70% à 0,25 mM et à 25°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ7 | |
| 9 | | N'-(4-methylbenzylidene)nicotinic hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 97% à 4 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 50°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte à prédominance cathodique - Adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0.25 à 4.00 mM | [6] |
| 10 | | N'-(4-Hydroxybenzylidene)nicotinic hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 93% à 4 mM et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ9 | |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|--|---|------|
| 11 |  | 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic acid hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 93% à 4 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue légèrement avec T (30 à 50°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1M ; gamme de C = 0,25 à 6 mM | [3] |
| 12 |  | 5-Methoxy indole-3-carboxime isoniazid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 96% à 200 mg/L et à 35°C (SIE) - EI diminue avec T (35 à 65°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 25 à 200 mg/L | |
| 13 |  | Indole-3-carboxime isoniazid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 91% à 200 mg/L et à 35°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ12 | |
| 14 |  | 5-chloro indole-3-carboxime isoniazid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 91% à 200 mg/L et à 35°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ12 | |
| 15 |  | 5-bromo indole-3-carboxime isoniazid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 90% à 200 mg/L et à 35°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ12 | |

[37]

Tableau 2.2. (Suite)

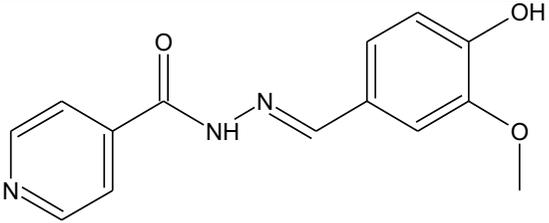
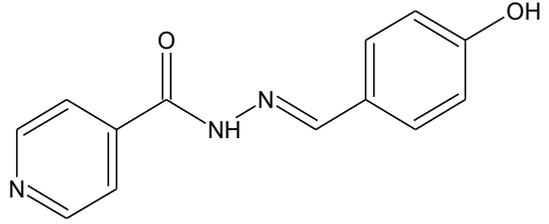
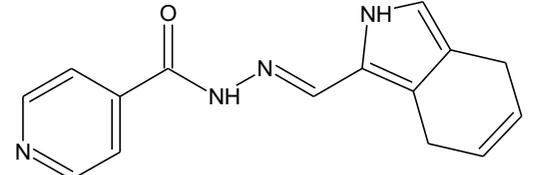
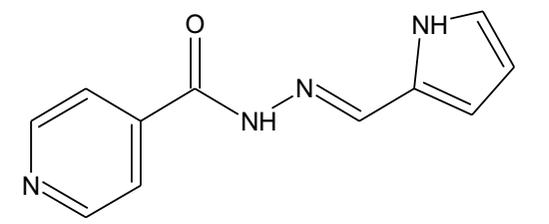
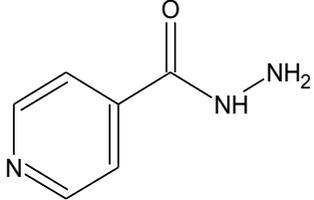
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|---|--|------|
| 16 |  | N'-[(1E)-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene] isonicotinohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 77% à $25 \cdot 10^{-5}$ M et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = $1,56-25 \cdot 10^{-5}$ M | [38] |
| 17 |  | N'-[(1E)-(4-hydroxyphenyl)methylene] isonicotinohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 72% à $25 \cdot 10^{-5}$ M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ16 | |
| 18 |  | Isonicotinic acid (1H-indol-3-yl-methylene)hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 85% à 500 ppm et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 0,5 M ; gamme de C = 200 à 500 ppm | [39] |
| 19 |  | Isonicotinic acid (1H-pyrrol-2-yl-methylene)hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 84% à 500 ppm et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ18 | |
| 20 |  | Nicotinic Acid Hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 91% à 500 ppm et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 50°C) - Mixte ; adsorption physique - HCl 1 M ; gamme de C = 50 à 500 ppm | [40] |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|--|---|------|
| 21 | | N-(2-Thiobenzimidazolyl methyl) isatin-3-isonicotinoyl hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 98% à 200 ppm et à 35°C (PPD) - EI diminue avec T (35 à 65°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 50 à 200 ppm | |
| 22 | | N-(piperazino methyl) isatin-3-isonicotinoyl hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 96% à 200 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ21 | |
| 23 | | N-(morpholino methyl) isatin-3-isonicotinoyl hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 95% à 200 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ21 | [41] |
| 24 | | N-(piperadino methyl) isatin-3-isonicotinoyl hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 94% à 200 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ21 | |

Tableau 2.2. (Suite)

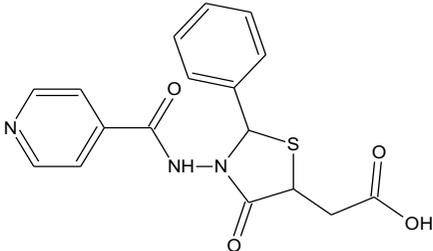
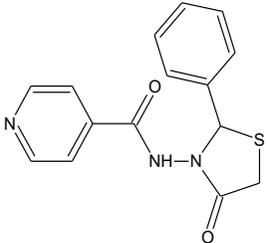
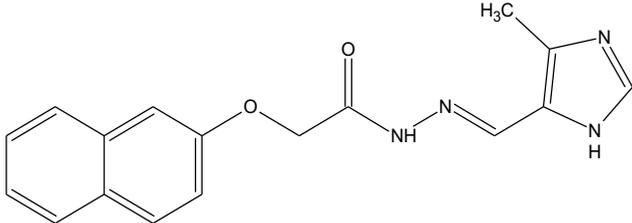
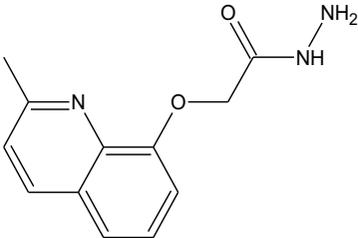
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|---|---|------|
| 25 |  | 2-(2-(2-phenyl)-3-(isonicotinamido)-4-oxothiazolidin-5-yl) acetic acid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 94% à 300 ppm et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte à prédominance cathodique - Adsorption pc selon Langmuir - Très bonne corrélation avec la DFT - HCl 15% ; gamme de C = 100 à 400 ppm | [42] |
| 26 |  | N-(2-phenyl-4-oxothiazolidin-3-yl)-isonicotinamide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 92% à 300 ppm et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ25 | |
| 27 |  | N'-[(4-methyl-1H-imidazole-5-yl)methylidene]-2-(naphthalen-2-yloxy)acetohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 92% à 1 mM et à 60°C (SIE) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 10⁻⁵-10⁻³ M | [43] |
| 28 |  | 2-[(2-methyl-quinolin-8-yl)oxy]acetohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 82% à 10⁻³ M et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte, adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 10⁻⁵-10⁻³ M | [44] |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|---|---|------|
| 29 | | <p>2-((E)-2-((1-chloro-3,4-dihydronaphthalen-2-yl)methylene)hydrazinyl)-N'(4-methoxyphenyl)-2-oxoacetohydrazonoyl cyanide</p> | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 71% à 11.10^{-6} M et à 30°C (PPD) - EI diminue avec T (30 à 50°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Temkin - Synergie favorable avec KI, KSCN et KBr - HCl 2 M ; gamme de C = 10^{-6}– 11.10^{-6} M | |
| 30 | | <p>2-((E)-2-((1-chloro-3,4-dihydronaphthalen-2-yl)methylene)hydrazinyl)-2-oxo-N'-p-tolylacetohydrazonoyl cyanide</p> | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 69% à 11.10^{-6} M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ29 | |
| 31 | | <p>2-((E)-2-((1-chloro-3,4-dihydronaphthalen-2-yl)methylene)hydrazinyl)-2-oxo-N'-phenylacetohydrazonoyl cyanide</p> | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 60% à 11.10^{-6} M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ29 | |
| 32 | | <p>2-((E)-2-((1-chloro-3,4-dihydronaphthalen-2-yl)methylene)hydrazinyl)-N'(4-chlorophenyl)-2-oxoacetohydrazonoyl cyanide</p> | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 59% à 11.10^{-6} M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ29 | |

[45]

Tableau 2.2. (Suite)

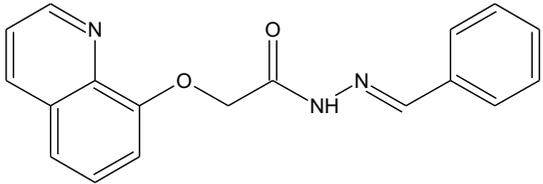
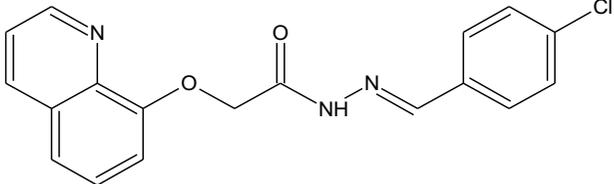
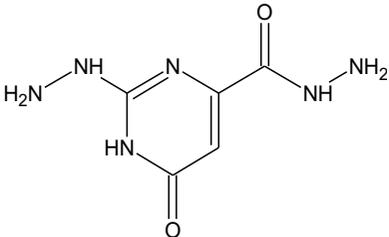
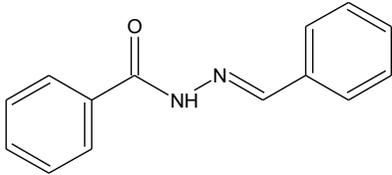
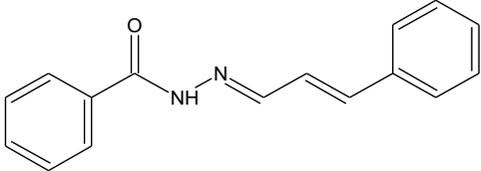
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|--|--|------|
| 33 |  | N'-[phenyl-methylene]-2-(quinolin-8-yloxy)acetohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 94% à 400 ppm et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte à prédominance cathodique - Adsorption pc selon Langmuir - Très bonne corrélation avec la DFT - HCl 1 M ; gamme de C = 50 à 400 ppm | [46] |
| 34 |  | N'-[4-chlorophenyl-methylene]-2-(quinolin-8-yloxy)acetohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 92% à 400 ppm et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ33 | |
| 35 |  | 2-(2-hydrazinyl-1,6-dihydro-6-oxopyrimidin-4-yl)acetohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 92% à 5.10⁻² M et à 30°C (SIE) - Cathodique - Adsorption physique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 10⁻⁴-5.10⁻² M | [47] |
| 36 |  | N-benzylidene benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 98% à 2,23 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 110°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte, adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,46-2,23 mM | [48] |
| 37 |  | N'-(3-phenylallylidene) benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 98% à 2 mM et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques que HZ36 - HCl 1 M ; gamme de C = 0,4-2 mM | |

Tableau 2.2. (Suite)

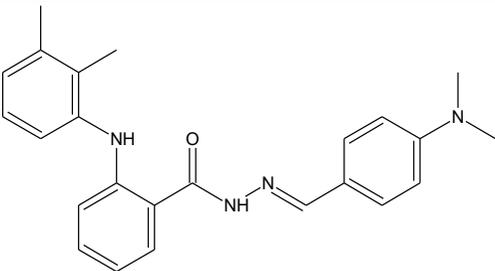
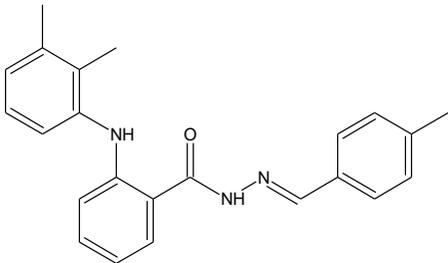
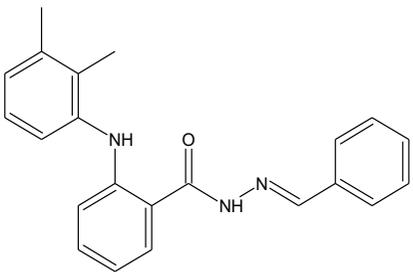
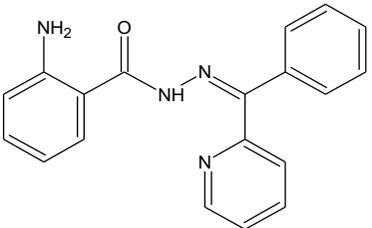
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|---|--|------|
| 38 |  | (E)-N'-(4-(dimethylamino)benzylidene)-2-((2,3-dimethylphenyl)-amino) benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 95% à $5 \cdot 10^{-3}$ M et à 30°C (SIE) - Mixte - Adsorption pc selon Langmuir - Bonne corrélation avec la DFT - HCl 1 M ; gamme de C = 10^{-4}–$5 \cdot 10^{-3}$ M | |
| 39 |  | (E)-2-((2,3-dimethylphenyl)amino)-N'-(4-methylbenzylidene) benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 90% à $5 \cdot 10^{-3}$ M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ38 | [10] |
| 40 |  | (E)-N'-benzylidene-2-((2,3-dimethylphenyl)-amino) benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 84% à $5 \cdot 10^{-3}$ M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ38 | |
| 41 |  | 2-Amino-benzoic acid (phenyl-pyridin-2-yl-methylene)-hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 86% à 50 ppm et à 30°C (SIE) - Ses complexes métalliques sont plus efficaces (Zn, Cu, Mn, Ni et Co) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption physique - HCl 1M, gamme de C non fournie | [49] |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|---|--|------|
| 42 | | (E)-N'-((furan-2-yl)methylene)-2-methylbenzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 82% à $15 \cdot 10^{-5}$ M et à 30°C (gravimétrie) - EI diminue avec T (30 à 55°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte, adsorption pc selon Temkin - HCl 2 M ; gamme de C = 3 à $15 \cdot 10^{-5}$ M | |
| 43 | | (E)-N'-((furan-2-yl)methylene)-2-hydroxybenzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 78% à $15 \cdot 10^{-5}$ M et à 30°C (gravimétrie) - Mêmes remarques et conditions que HZ42 | [50] |
| 44 | | (E)-2-chloro-N'-((furan-2-yl)methylene)benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 72% à $15 \cdot 10^{-5}$ M et à 30°C (gravimétrie) - Mêmes remarques et conditions que HZ42 | |
| 45 | | 3-(cyano-dimethylmethyl)-benzoic acid thiophen-2-ylmethylenehydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 87% à 2 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte, adsorption pc selon Langmuir - HCl 0,5 M ; gamme de C = 0,5 à 2 mM | |
| 46 | | 3-(cyano-dimethylmethyl)-benzoic acid furan-2-ylmethylenehydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 85% à 2 mM et à 30°C (SIE) - Mixte à prédominance anodique - Mêmes remarques et conditions que HZ45 | [51] |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|---|--|------|
| 47 | | 2-hydroxy-N'-(2-oxo-1,2-diphenylethylidene) benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 96% à 300 ppm et à 25°C (SIE) - EI diminue avec T (25 à 55°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte, adsorption pc selon Langmuir - Très bonne corrélation avec la DFT - HCl 1 M ; gamme de C = 50 à 300 ppm | [52] |
| 48 | | 2-hydroxy-N'-(2-hydroxy-1,2-diphenyl-ethylidene) benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 94% à 300 ppm et à 25°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ47 | |
| 49 | | Cinnamic acid hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 81% à 500 ppm et à 35°C (PPD) - EI indépendante de T (35 à 65°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte, adsorption pc selon Temkin - HCl 1 M ; gamme de C = 100 à 500 ppm | |
| 50 | | Benzoic acid hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 75% à 500 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ49 | |
| 51 | | Anthranilic acid hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 70% à 500 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ49 | [53] |
| 52 | | Salicylic acid hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 58% à 500 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ49 | |

Tableau 2.2. (Suite)

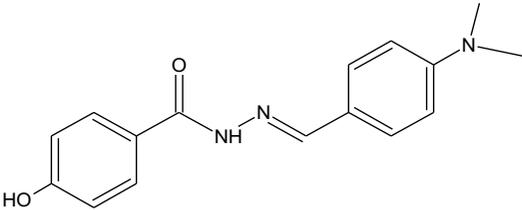
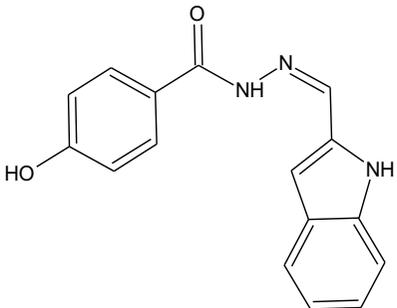
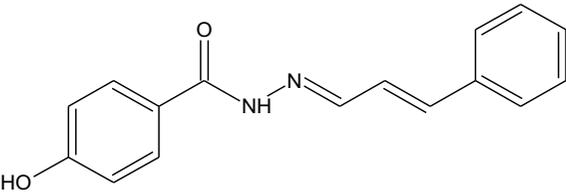
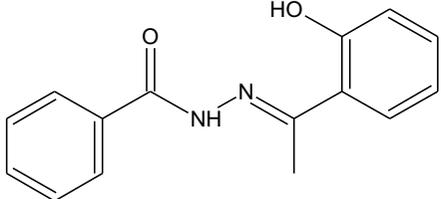
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|---|--|------|
| 53 |  | N'-[4-(diméthylamino)benzylidene]-4-hydroxybenzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 91% à 0,8 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 2 M ; gamme de C = 0,1 à 0,8 mM | [54] |
| 54 |  | 4-hydroxy-N'-[(E)-(1H-indole-2-ylmethylidene)]benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 90% à 0,8 mM et à 60°C (SIE) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc à dominance chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,01 à 0,8 mM | [55] |
| 55 |  | 4-hydroxyN'-[(1E,2E)-3-phenylprop-2-en-1-ylidene]benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 92% à 0,8 mM et à 60°C (SIE) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc à dominance chimique selon Langmuir - HCl 0,5 M ; gamme de C = 0,1 à 0,8 mM | [56] |
| 56 |  | O-hydroxy acetophenone benzoyl hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 95% à 4,93. 10⁻⁴ M et à 35°C (SIE) - EI indépendante de T (35 à 65°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,98 à 4,93. 10⁻⁴ M | [57] |

Tableau 2.2. (Suite)

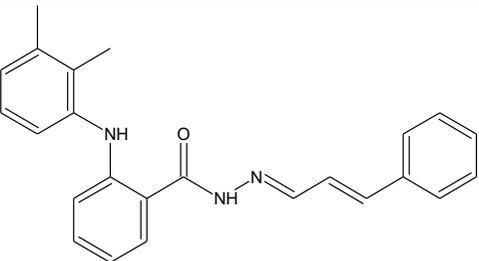
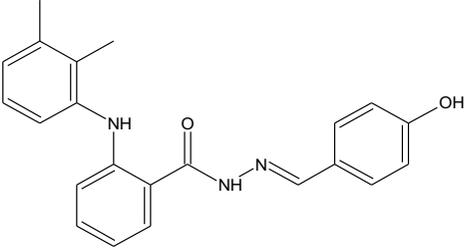
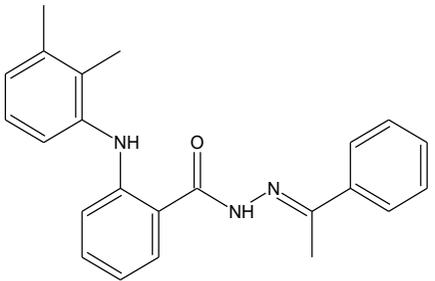
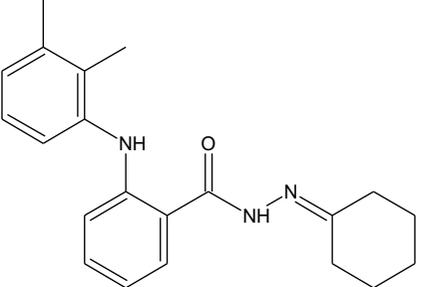
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|---|--|------|
| 57 |  | 2-((2,3-dimethylphenyl)amino)-N'-((1E,2E)-3-phenylallylidene)benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 97% à 5.10^{-3} M et à 30°C (SIE) - Mixte - Adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 1 à 5.10^{-3} M | |
| 58 |  | (E)-2-((2,3-dimethylphenyl)amino)-N'-(4-hydroxybenzylidene)benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 94% à 5.10^{-3} M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que 57 | |
| 59 |  | (E)-2-((2,3-dimethylphenyl)amino)-N'-(1-phenylethylidene)benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 92% à 5.10^{-3} M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que 57 | [58] |
| 60 |  | N'-cyclohexylidene-2-((2,3-dimethylphenyl)amino)benzohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 86% à 5.10^{-3} M et à 30°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que 57 | |

Tableau 2.2. (Suite)

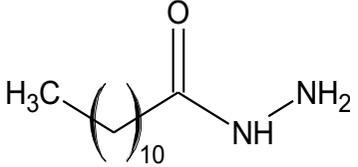
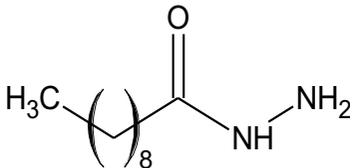
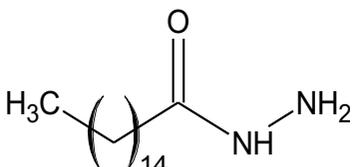
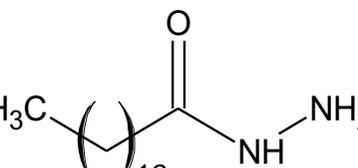
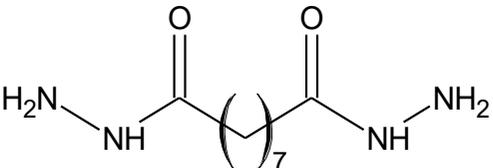
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|--------------------------|---|------|
| 61 |  | Dodecanohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 77% à 500 ppm et à 30°C (PPD) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 100 à 500 ppm | |
| 62 |  | Decanohydrazide, | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 69% à 5.10⁻⁴ M et à 30°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ61 | |
| 63 |  | Hexadecano-hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 64% à 5.10⁻⁴M et à 30°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ61 | [59] |
| 64 |  | Octadecanohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 56% à 5.10⁻⁴M et à 30°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ61 | |
| 65 |  | Azelaic acid dihydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 91% à 0,5 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - Mixte ; adsorption selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,05 à 0,5 mM | [60] |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|--|--|------|
| 66 | | Palmitate hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 80% à 200 mg/L et à 35°C (PPD) - EI augmente avec T (35 à 55°C) - Mixte, adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 25 à 200 mg/L | |
| 67 | | N-ethylidene palmitate hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 85% à 200 mg/L et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ66 | [61] |
| 68 | | N-phenylmethylidene palmitate hydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 85% à 200 mg/L et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ66 | |
| 69 | | N-Phenyl oxalic dihydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 69% à 5.10⁻⁴M et à 25°C (SIE) - EI diminue avec T (25 à 55°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 10⁻⁶ à 5.10⁻⁴M | [62] |
| 70 | | Oxalic N-phenylhydrazide N'-phenyl thiosemicarbazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 90% à 5.10⁻⁴M et à 25°C (SIE) - EI augmente avec T (25 à 55°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 10⁻⁶ à 5.10⁻⁴M | |
| 71 | | 4-(4'-benzoylhydrazine)-pyridinecarboxaldehyde hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 86% à 1 mM et à 25°C (PPD) - EI diminue avec T (25 à 55°C) - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,05 à 1 mM | [63] |

Tableau 2.2. (Suite)

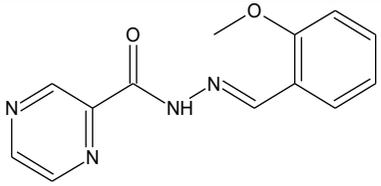
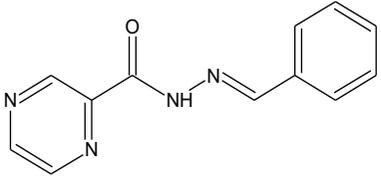
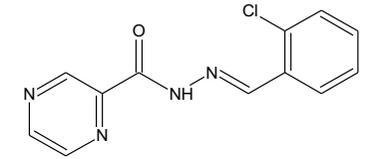
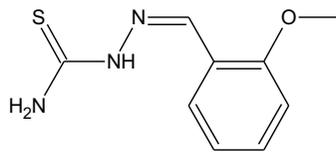
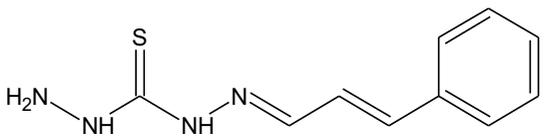
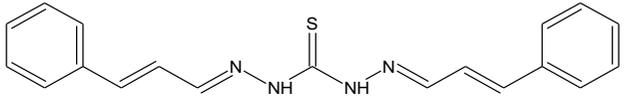
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|---|--|------|
| 72 |  | Carbohydrazones N.B. : seule la classe a été fournie ; ce sont en réalité des carbohydrazides selon les règles de l'IUPAC) | - EI = 94% à 150 ppm et à 35°C (PPD) - E _a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - Bonne corrélation avec la DFT - HCl 1 M ; gamme de C = 25 à 150 ppm | |
| 73 |  | | - EI = 92% à 150 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que 72 | [64] |
| 74 |  | | - EI = 84% à 150 ppm et à 35°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que 72 | |
| 75 |  | 2-(2-methoxy benzylidene)hydrazine carbothioamide | - EI = 98% à 200 ppm (PPD) - Mixte à prédominance cathodique - Adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 25 à 300 ppm | [65] |
| 76 |  | 1-cinnamylidene-3-thiocarbohydrazide | - EI = 97% à 1500 ppm et à 30°C (PPD) - EI indépendante de T (30 à 110°C) - E _a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption selon Temkin - Adsorption chimique à T élevée - HCl 15% ; gamme de C = 500 à 2000 ppm | [66] |
| 77 |  | 1,1'-dicinnamylidene-3-thiocarbohydrazine | - EI = 98% à 1500 ppm et à 30°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ76 | |

Tableau 2.2. (Suite)

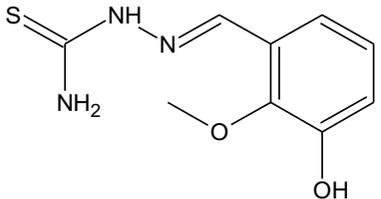
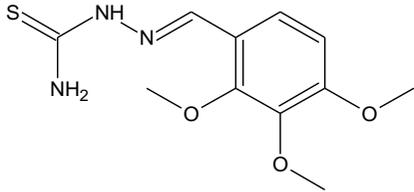
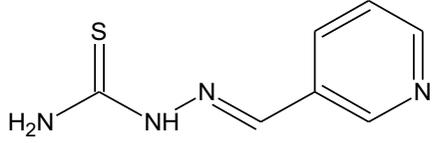
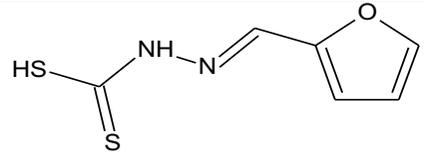
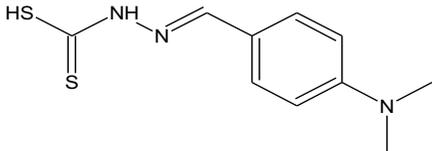
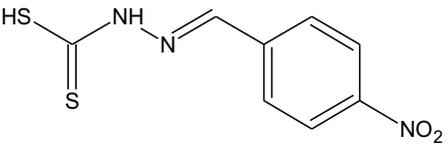
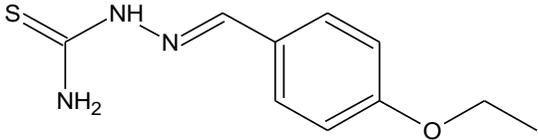
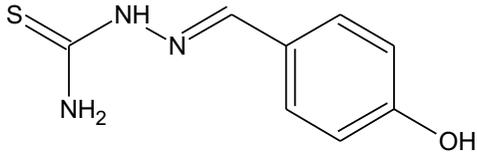
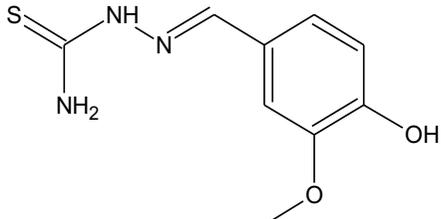
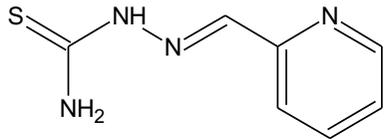
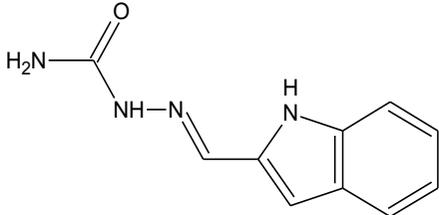
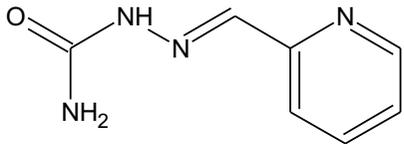
| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|--|--|------|
| 78 |  | (2E)-2-(3-hydroxy-2-methoxybenzylidene)hydrazinecarbothioamide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 92% 0,8 mM et à 60°C (SIE) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption chimique à T élevée - HCl 0,5 M ; gamme de C = 0,1 à 0,8 mM | [67] |
| 79 |  | 2-(3,4,5-trimethoxybenzylidene)hydrazinecarbothioamide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 94% à 0,8 mM et à 60°C (SIE) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,1 à 0,8 mM | [68] |
| 80 |  | 3-pyridine-carboxaldehyde thio-semicarbazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 94% à 10⁻² M et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 50°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 10⁻⁵ à 10⁻² M | [69] |
| 81 |  | N'-furan-2-yl-methylenehydrazine carbodithioic acid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 80% à 10⁻³ M et à 25°C (SIE) - Mixte - Adsorption pc selon l'isotherme de Langmuir - HCl 0,5 M ; gamme de C = 10⁻⁵ à 10⁻³ M | |
| 82 |  | N'-(4-dimethylamino-benzylidene)-hydrazine carbodithioic acid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 89% à 10⁻³ M et à 25°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ81 | [70] |
| 83 |  | N'-(3-nitro-benzylidene)-hydrazine carbodithioic acid | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 93% à 10⁻³ M et à 25°C (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ81 | |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|--|---|------|
| 84 | | 1-hydroxyphenyl-4-phenyl thiosemicarbazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 71% à 500 ppm et à 25°C (PPD) - EI diminue avec T (30 à 50°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte ; adsorption selon l'isotherme de Temkin - HCl 1 M ; gamme de C = 100 à 500 ppm | |
| 85 | | 1,4-diphenyl thiosemicarbazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 95% à 500 ppm et à 25°C (PPD) - EI augmente avec T (30 à 50°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte à prédominance cathodique - Adsorption selon l'isotherme de Temkin - HCl 1 M ; gamme de C = 100 à 500 ppm | |
| 86 | | 1-aminophenyl-4-phenyl thiosemicarbazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 90% à 500 ppm et à 25°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ84 | [71] |
| 87 | | 1-cinnamyl-4-phenyl thiosemicarbazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 98% à 500 ppm et à 25°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ84 | |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|---|---|--|------|
| 88 |  | 4-Ethoxy-benzaldehyde thio-semicarbazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 93% à 10 mM (SIE) - Mixte - Adsorption pc selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,1 à 10 mM | |
| 89 |  | 4-Hydroxy-benzaldehyde thio-semicarbazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 90% à 10 mM (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ88 | |
| 90 |  | 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde thiosemicarbazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 93% à 10 mM (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ88 | |
| 91 |  | 2-Pyridine-carboxaldehyde thio-semicarbazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 86% à 10 mM (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ88 | |
| 92 |  | 2-Indole-carboxaldehyde semicarbazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 86% à 10 mM (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ88 | |
| 93 |  | 2-Pyridine-carboxaldehyde semicarbazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 76% à 10 mM (SIE) - Mêmes remarques et conditions que HZ88 | |

[72]

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|----|-----------|--|---|------|
| 94 | | 4-(4-bromophenyl)-N'-(2,4-dimethoxybenzylidene)thiazole-2-carbohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 91% à 1,1 mM et à 30°C (SIE) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte à prédominance anodique - Adsorption pc selon Langmuir - HCl 0,5 M ; gamme de C = 0,4 à 1,1 mM | |
| 95 | | 4-(4-bromophenyl)-N'-(4-methoxybenzylidene)thiazole-2-carbohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 87% à 1,2 mM et à 30°C (SIE) - HCl 0,5 M ; gamme de C = 0,4 à 1,2 mM - Mêmes remarques que HZ94 | [73] |
| 96 | | 4-(4-bromophenyl)-N'-(4-hydroxybenzylidene)thiazole-2-carbohydrazide | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 85% à 1,2 mM et à 30°C (SIE) - HCl 0,5 M ; gamme de C = 0,4 à 1,2 mM - Mêmes remarques que HZ94 | |
| 97 | | 4-(4-methoxyphenyl)-thiazole-2-carboxylic acid (4-hydroxybenzylidene)hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 93% à 2,4 mM et à 30°C (PPD) - EI diminue avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Mixte, adsorption pc selon Langmuir - HCl 0,5 M ; gamme de C = 0,6 à 2,4 mM | |
| 98 | | 4-(4-methoxyphenyl)-thiazole-2-carboxylic acid (3-hydroxybenzylidene)hydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 91% à 2,4 mM et à 30°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ97 | [7] |
| 99 | | 4-(4-methoxyphenyl)-thiazole-2-carboxylic acid benzylidenehydrazone | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 86% à 2,4 mM et à 30°C (PPD) - Mêmes remarques et conditions que HZ97 | |

Tableau 2.2. (Suite)

| N° | Structure | Nom rapporté | Performance, type, adsorption, conditions | Réf. |
|-----|-----------|---|--|------|
| 100 | | <p>N'-(4-(diethylamino)benzylidene)-3-([8-(trifluorométhyl)quinolin-4-yl]thio)propanohydrazide)</p> | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 96% à $10,5 \cdot 10^{-4}$ M et à 60°C (PPD) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Mixte à prédominance anodique - Adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,2 à $10,5 \cdot 10^{-4}$ M | [74] |
| 101 | | <p>N'-(3,4-dihydroxybenzylidene)-3-([8-(trifluorométhyl)-quinolin-4-yl]thio)propanohydrazide</p> | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 88% à $11,5 \cdot 10^{-4}$ M et à 30°C (PPD) - EI augmente avec T (30 à 60°C) - E_a diminue en présence de l'inhibiteur - Anodique selon les auteurs (mixte en réalité) - Adsorption chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 0,2 à $11,5 \cdot 10^{-4}$ M | [75] |
| 102 | | <p>Quinolin-5-ylmethylene-3-([8-(trifluorométhyl)quinolin-4-yl]thio)propanohydrazide</p> | <ul style="list-style-type: none"> - EI = 93% à 500 ppm et à 30°C (PPD) - EI diminue légèrement avec T (30 à 60°C) - E_a augmente en présence de l'inhibiteur - Anodique selon les auteurs (mixte à dominance anodique en réalité) - Adsorption mixte à dominance chimique selon Langmuir - HCl 1 M ; gamme de C = 10 à 500 ppm | [76] |

2.3. Conclusion

L'ensemble des études présentées dans cette revue s'est voulu le plus exhaustif possible, et avait pour objectif premier de montrer la diversité des inhibiteurs dérivés de l'hydrazide et leur comportement général vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique.

Ces dérivés se sont révélés être de bons candidats non-toxiques et peu coûteux pour remplacer les molécules de plus en plus impactées par les nouvelles normes environnementales. Ce sont des inhibiteurs organiques au mode d'action essentiellement mixte. L'emploi conjugué de différentes techniques (chimiques, électrochimiques, analyse de surface, modélisation moléculaire, etc.) montre que le mode d'action de ces composés résulte de leur adsorption physique et/ou chimique à la surface du substrat métallique. Cette adsorption suit généralement le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Elle est favorisée par la présence de groupements fonctionnels (l'azométhine par exemple), de systèmes insaturés et conjugués et de groupements donneurs d'électrons. L'efficacité de ces dérivés augmente toujours avec leur concentration mais diminue généralement avec la température. Ils sont donc souvent efficaces aux basses températures.

Références Bibliographiques

- [1]. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version **2019**. doi.org/10.1351/goldbook.
- [2]. Ł. Popiołek, I. Piątkowska-Chmiel, M. Gawrońska-Grzywacz et al. New hydrazide-hydrazones and 1,3-thiazolidin-4-ones with 3-hydroxy-2-naphthoic moiety: Synthesis, in vitro and in vivo studies. *Biomed. Pharmacother.* **2018**; (103):1337–1347.
- [3]. D.K. Singh, S. Kumar, G. Udayabhanu et al. 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: An experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **2016**; (216):738–746.
- [4]. M. Mishra, K. Tiwari, P. Mourya et al. Synthesis, characterization and corrosion inhibition property of nickel(II) and copper(II) complexes with some acylhydrazine Schiff bases. *Polyhedron.* **2015**; (89):29–38.
- [5]. H. Tian, Y.F. Cheng, W. Li et al. Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions. *Corros. Sci.* **2015**; (100):341–352.
- [6]. D.K. Singh, E.E. Ebenso, M.K. Singh et al. Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* **2018**; (250):88–99.

- [7]. T.K. Chaitra, K.N. Mohana, D.M. Gurudatt et al. Inhibition activity of new thiazole hydrazones towards mild steel corrosion in acid media by thermodynamic, electrochemical and quantum chemical methods. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2016**; (67):521–531.
- [8]. A.K. Singh, S. Thakur, B. Pani et al. Solvent-free microwave assisted synthesis and corrosion inhibition study of a series of hydrazones derived from thiophene derivatives: Experimental, surface and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **2019**; (283):788–803.
- [9]. A.S. Fouda, M. Abdallah and Z. El-Badrawy. Some hydrazone derivatives as corrosion inhibitors for iron in 3.5% H₃PO₄ solution. *Afr. J. Pure Appl. Chem.* **2011**; 5(8):224–236.
- [10]. H. Lgaz, I.M. Chung, M.R. Albayati et al. Improved Corrosion Resistance of Mild Steel in Acidic Solution by Hydrazone Derivatives: An Experimental and Computational Study. *Arab. J. Chem.* **2020**; (13):2934–2954.
- [11]. E.M. Sarshira, N.M. Hamada, Y.M. Moghazi et al. Synthesis and Biological Evaluation of Some Heterocyclic Compounds from Salicylic Acid Hydrazide. *J. Heterocycl. Chem.* **2016**; 53(6):1970–1982.
- [12]. Y.C. Huang, G.M. Fang and L. Liu. Chemical synthesis of proteins using hydrazide intermediates. *Natl Sci. Rev.* **2015**; 3(1):107–116.
- [13]. F.L. Yang and S.K. Tian. Sulfonyl hydrazides as sulfonyl sources in organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* **2017**; (58):487–504.
- [14]. M.E. Khalifa. Synthesis and Reactions of Sulphone Hydrazides. *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metallurgical Eng.* **2013**; 7(6):310-314.
- [15]. Z.X. Zhao, L.P. Cheng and W. Pang. Green synthesis of ethyl oxalate benzylidinyldiazides. *Tetrahedron Lett.* **2018**; 59(21):2079–2081.
- [16]. A.A. Aly and A.B. Brown. Hydrazinecarbothioamide group in the synthesis of heterocycles. *Arkivoc.* **2009**; (1):150–197.
- [17]. A. Özdemir, G. Turan-Zitouni, Z.A. Kaplancikli et al. Synthesis and biological activities of new hydrazide derivatives. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2009**; 24(3):825–831.
- [18]. G.L. Backes, D.M. Neumann and B.S. Jursic. Synthesis and antifungal activity of substituted salicylaldehyde hydrazones, hydrazides and sulfohydrazides. *Bioorgan. Med. Chem.* **2014**; 22(17):4629–4636.
- [19]. B. Khan, M. Khalid, M.R. Shah et al. Synthetic, spectroscopic, SC-XRD and nonlinear optical analysis of potent hydrazide derivatives: A comparative experimental and DFT/TD-DFT exploration. *J. Mol. Struct.* **2020**; (1200):127140.
- [20]. S. Maghari, S. Ramezanpour, S. Balalaie et al. Synthesis of functionalized pseudopeptides through five-component sequential ugi/nucleophilic reaction of N-substituted 2-alkynamides with hydrazides. *J. Org. Chem.* **2013**; 78(13):6450–6456.

- [21]. N.S. Alavijeh, R. Zadmard, S. Ramezanpour et al. Efficient synthesis of lower rim α -hydrazino tetrazolocalix[4]arenes via an Ugi-azide multicomponent reaction. *New J. Chem.* **2015**; 39(8):6578–6584.
- [22]. G. Mohammadi Ziarani and V. Fathi Vavsari. The role of hydrazide compounds in asymmetric synthesis. *Tetrahedron Asymmetry.* **2017**; 28(2):203–214.
- [23]. M. Shahnawaz Khan, S. Parveen Siddiqui and N. Tarannum. A systematic review on the synthesis and biological activity of hydrazide derivatives. *Hygeia. J. D. Med.* **2017**; 9(1):61-79.
- [24]. S. Neha, R. Ritu, K. Manju et al. A Review on Biological Activities of Hydrazone Derivatives. *Int. J. Pharmac. Clin. Res.* **2016**; 8(3):162-166.
- [25]. R. Narang, B. Narasimhan and S. Sharma. A Review on Biological Activities and Chemical Synthesis of Hydrazide Derivatives. *Curr. Med. Chem.* **2012**; (19):569–612.
- [26]. J. Safaei-Ghomi. An Efficient Synthesis of Sulfonylhydrazides and Sulfonyl-semicarbazides by Utilizing Alumina as a Catalyst. *J. Chin. Chem. Soc.* **2007**; 54(6):1561–1563.
- [27]. Ł. Popiołek. Hydrazide–hydrazones as potential antimicrobial agents: overview of the literature since 2010. *Med. Chem. Res.* **2016**; 26(2):287–301.
- [28]. M.T. Abidov. Pharmacological aspects of hydrazides and hydrazide derivatives. *Health Promot. Phys. Act.* **2017**; 2 (3):9-21.
- [29]. N. Kumar and L. Singh Chauhan. Antimicrobial potential of hydrazide-hydrazone derivatives: A review. *Int. J. Pharm. Clin. Res.* **2015**; 7(2):154-161.
- [30]. A. Iqbal, Z. Ali Khan, S. Anjum Shahzad et al. Synthesis, modeling studies and evaluation of E-stilbene hydrazides as potent anticancer agents. *J. Mol. Struct.* **2019**; (1197):271–281.
- [31]. S. Murtaza, S. Shamim, N. Kousar et al. Synthesis, biological investigation, calf thymus DNA binding and docking studies of the sulfonyl hydrazides and their derivatives. *J. Mol. Struct.* **2016**; (1107):99–108.
- [32]. R.R. Pillai, Vidya V. Menon, Y. Shyma Mary et al. Vibrational spectroscopic investigations, molecular dynamic simulations and molecular docking studies of N'-diphenylmethylidene-5-methyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide. *J. Mol. Struct.* **2017**; (1130):208–222.
- [33]. P. Shetty. Hydrazide Derivatives: An Overview of Their Inhibition Activity against Acid Corrosion of Mild Steel. *S. Afr. J. Chem.* **2018**; (71):46–50.
- [34]. A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi et al. Inhibitory effect of a new isoniazid derivative as an effective inhibitor for mild steel corrosion in 1.0 M HCl: combined experimental and computational study. *Res. Chem. Intermed.* **2020**; (46):2919–2950.

- [35]. I. Ahamad, R. Prasad and M.A. Quraishi. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corros. Sci.* **2010**; (52):933–942.
- [36]. N. Arshad, A. Kumar Singh, B. Chugh et al. Experimental, theoretical, and surface study for corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by using synthetic anti-biotic derivatives. *Ionics*. **2019**; (25):5057–5075.
- [37]. A.K. Singh, A.K. Pandey, P. Banerjee et al. Eco-friendly disposal of expired anti-tuberculosis drug isoniazid and its role in the protection of metal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**; (7):102971.
- [38]. A.V. Shanbhag, T.V. Venkatesha, R.A. Prabhu et al. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using hydrazide derivatives. *J. Appl. Electrochem.* **2008**; (38):279–287.
- [39]. M.P. Chakravarthy and K.N. Mohana. Inhibition Behaviour of Some Isonicotinic Acid Hydrazides on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Int. J. Corros.* **2013**; (5-6):1–13.
- [40]. J. Ishwara Bhat and Vijaya D.P. Alva. Inhibiting Effect of Nicotinic Acid Hydrazide on Corrosion of Aluminum and Mild Steel in Acidic Medium. *J. Korean Chem. Soc.* **2014**; 58 (1): 85–91.
- [41]. A.K. Singh and M.A. Quraishi. Investigation of adsorption of isoniazid derivatives at mild steel/hydrochloric acid interface: Electrochemical and weight loss methods. *Mater. Chem. Phys.* **2010**; (123):666–677.
- [42]. M. Yadav, R.R. Sinha, T.K. Sarkar et al. Application of new isonicotinamides as a corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT investigations. *J. Mol. Liq.* **2015**; (212):686–698.
- [43]. P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao et al. Synthesis, characterization and anticorrosion behaviour of a novel hydrazide derivative on mild steel in hydrochloric acid medium. *Bull. Mater. Sci.* **2020**; 43(1):46.
- [44]. P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao et al. Inhibition Behaviour of 2-[(2-Methylquinolin-8-yl) Oxy] Acetohydrazide on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Trans. Indian Inst. Met.* **2016**; 70(4):1139–1150.
- [45]. A.S. Fouda, M. Abdallah and A. Attia. Inhibition of carbon steel corrosion by some cyanoacetohydrazide derivatives in HCl solution. *Chem. Eng. Commun.* **2010**; (197):1091–1108.
- [46]. M. Yadav, R.R. Sinha, S. Kumar et al. Synthesis and application of new aceto hydrazide derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: insight from electrochemical and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* **2015**; (208):322–332.

- [47]. Z.A. Abdallah, M.S. Mohamed Ahmed and M.M. Saleh. Organic synthesis and inhibition action of novel hydrazide derivative for mild steel corrosion in acid solutions. *Mater. Chem. Phys.* **2016**; (174):91–99.
- [48]. P. Mohan, R. Usha, G. Paruthimal Kalaigan et al. Inhibition Effect of Benzohydrazide Derivatives on Corrosion Behaviour of Mild Steel in 1 M HCl. *J. Chem.* **2013**; (2013):1–7.
- [49]. P. Singh, D.P. Singh, K. Tiwari et al. Synthesis, structural investigations and corrosion inhibition studies on Mn(ii), Co(ii), Ni(ii), Cu(ii) and Zn(ii) complexes with 2-amino-benzoic acid (phenyl-pyridin-2-yl-methylene)-hydrazide. *RSC Advances.* **2015**; 5(56):45217–45230.
- [50]. A.S. Fouda, M.T. Mohamed and M.R. Soltan. Role of some benzohydrazide derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2013**; (4):61–70.
- [51]. T.K. Chaitra, K.N. Mohana and H.C. Tandon. Evaluation of newly synthesized hydrazones as mild steel corrosion inhibitors by adsorption, electrochemical, quantum chemical and morphological studies. *Arab. J. Basic Appl. Sci.* **2018**; (25):45–55.
- [52]. S. Shahabi, S. Hamidi, J.B. Ghasemi et al. Synthesis, experimental, quantum chemical and molecular dynamics study of carbon steel corrosion inhibition effect of two Schiff bases in HCl solution. *J. Mol. Liq.* **2019**; (285):626–639.
- [53]. M.A. Quraishi, R. Sardar and D. Jamal. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some aromatic hydrazides. *Mater. Chem. Phys.* **2001**; (71):309–313.
- [54]. P.P. Kumari, S.A. Rao and P. Shetty. Corrosion inhibition of mild steel in 2M HCl by a Schiff base derivative. *Proc. Mater. Sci.* **2014**; (5):499–507.
- [55]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Corrosion inhibition effect of 4-hydroxy-N'-[(E)-(1H-indole-2-ylmethylidene)] benzo hydrazide on mild steel in hydrochloric acid solution. *Inter. J. Corros.* **2014**; (2014):1–11.
- [56]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Corrosion protection properties of 4-hydroxy-N'-[(1E,2E)-3-phenylprop-2-en-1-ylidene] benzohydrazide on mild steel in hydrochloric acid medium. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2015**; (51):1034–1042.
- [57]. A.K. Singh and P. Singh. Adsorption behaviour of o-hydroxy acetophenone benzoyl hydrazone on mild steel/hydrochloric acid interface. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**; (21):552–560.
- [58]. H. Lgaz, A. Chaouiki, M.R. Albayati et al. Synthesis and evaluation of some new hydrazones as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Res. Chem. Intermed.* **2019**; (45):2269–2286.
- [59]. M.A. Quraishi, N. Saxena and D. Jamal. Inhibition of mild steel corrosion by oleochemical based hydrazides. *Indian J. Chem. Technol.* **2005**; (11):220–224.

- [60]. A.A. Al-Amiery, F.A. Binti Kassim, A.A.H. Kadhum et al. Synthesis and characterization of a novel eco-friendly corrosion inhibition for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Sci. Rep.* **2016**; (6):1–13.
- [61]. N.K. Mohd, M.J. Ghazali, S.K. Yeong et al. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution using fatty acid derivatives. *J. oil palm res.* **2017**; 29(1):97-109.
- [62]. L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, et al. Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Prog. Org. Coat.* **2005**; (54):256–26.
- [63]. H. Liu, L. Zhu and Q. Zhao. Schiff base compound as a corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Res. Chem. Intermed.* **2014**; 41(7):4943–4960.
- [64]. B. Chugh, A.K. Singh and A. Chaouiki. A comprehensive study about anti-corrosion behaviour of pyrazine carbohydrazide: Gravimetric, electrochemical, surface and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **2020**; (299):112160.
- [65]. H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui et al. Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations. *J. Mol. Liq.* **2020**; (307):112957.
- [66]. A.R. Sathiya Priya, V.S. Muralidharan and A. Subramania. Development of novel acidizing inhibitors for carbon steel corrosion in 15% boiling hydrochloric acid. *Corros.* **2008**; (64):541–552.
- [67]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Electrochemical investigation of hydrazide derivative as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium. *Indian J. Chem. Technol.* **2016**; (23):196–203.
- [68]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative. *Arab. J. Chem.* **2017**; (10):653–663.
- [69]. K.F. Khaled, O.A. Elhabib, A. El-mghraby et al. Inhibitive effect of thiosemicarbazone derivative on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *J. Mater. Environ. Sci.* **2010**; 1(3):139-150.
- [70]. K.F. Khaled. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some new hydrazine carbodithioic acid derivatives. *Appl. Surf. Sci.* **2006**; (252):4120–4128.
- [71]. M.A. Quraishi, R. Sardar and S. Khan. An investigation of the inhibitive capability of synthesized thiosemicarbazides on the corrosion of carbon steel in acid solutions. *Anti-Corros. Method. M.* **2008**; 55(2):60–65.
- [72]. C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle et al. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corros. Sci.* **2013**; (67):281–291.

- [73]. C.B.P. Kumar and K.N. Mohana. Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2014**; (45):1031–1042.
- [74]. V. Ramesh Saliyan and A.V. Adhikari. N'-[4-(diethylamino)benzylidene]-3-[[8-(trifluoro-methyl) quinolin-4-yl]thio}propano hydrazide) as an effective inhibitor of mild steel corrosion in acid media. *Mater. Chem. Phys.* **2009**; (115):618–627.
- [75]. V. Ramesh Saliyan and A.V. Adhikari. Inhibition of corrosion of mild steel in acid media by N'-benzylidene-3-(quinolin-4-ylthio)propanohydrazide. *Bull. Mater. Sci.* **2008**; 31(4):699–711.
- [76]. V. Ramesh Saliyan and A.V. Adhikari. Quinolin-5-ylmethylene-3-[[8-(trifluoromethyl)-quinolin-4-yl]thio} propanohydrazide as an effective inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. *Corros. Sci.* **2008**; (50):55–61.

Chapitre 3

Chapitre 3. Étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M par des dérivés hydrazides

3.1. Introduction

Le monitoring de la corrosion des aciers constitue un défi d'envergure non seulement pour les chercheurs scientifiques mais aussi pour les industriels et les collectivités au regard des conséquences qu'elle peut occasionner sur les plans économique, sécuritaire et environnemental, comme cela a été explicité dans le premier chapitre.

Les aciers au carbone en particulier sont en effet très couramment utilisés dans l'industrie en raison de leur faible coût et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Ils sont de plus recyclables à l'infini grâce à la filière ferraille. Du fait de leur large spectre d'applications, ces matériaux polyvalents sont généralement soumis à des sollicitations ou à une combinaison de sollicitations (hydrodynamiques, thermiques, chimiques, etc.) qui les rendent vulnérables face à la corrosion. C'est le cas notamment lorsqu'ils sont exposés à des environnements agressifs comme les solutions acides qui sont utilisées dans de nombreux procédés de synthèse industrielle, dans les bains de décapage des métaux ou lors de l'acidification des puits de pétrole [1]. Le traitement de ces solutions acides par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion constitue une méthode anticorrosion originale, économique, pratique et efficace [1-5]. Cette technique présente également l'avantage de pouvoir être appliquée in-situ sans perturbation importante des procédés en cours, tout en évitant une dissolution importante du métal sous-jacent.

En matière de lutte anticorrosion, les inhibiteurs organiques sont promis à un développement plus que certain. Le marché mondial de ces composés est en pleine expansion et leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Malheureusement, ces inhibiteurs ne sont efficaces que pour un matériau métallique donné dans un environnement donné. Des changements mineurs dans la composition de la solution agressive, du matériau ou dans la structure de l'inhibiteur peuvent modifier considérablement l'efficacité d'inhibition. En raison de la complexité des processus de corrosion et d'inhibition, les propositions de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces sont actuellement issues essentiellement d'essais expérimentaux qui permettent de savoir si une molécule spécifique est efficace ou non pour un substrat donné dans un milieu donné, en combinaison ou non avec des

essais de modélisation moléculaire qui permettent de prédire l'efficacité de nouvelles molécules comme nous allons le voir au chapitre 4.

La littérature abonde de molécules organiques qui sont capables d'être utilisées comme inhibiteurs. À partir d'une molécule de départ qui possède un certain taux d'inhibition, les chercheurs rivalisent d'ingéniosité pour synthétiser des édifices moléculaires de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité anticorrosion [3].

En milieu acide, la majorité des inhibiteurs utilisés sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [1-5]. Les données existantes montrent que ces composés agissent généralement par adsorption à la surface du métal en bloquant les sites actifs de ce dernier [6,7]. Les composés contenant à la fois de l'azote et du soufre seraient par ailleurs meilleurs inhibiteurs comparés à ceux qui contiennent l'un de ces deux hétéroatomes seulement. Parmi ces composés, les dérivés hydrazides qui, outre leurs nombreuses applications en biologie et en chimie organique et médicinale, ont prouvé leur efficacité vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique comme nous nous sommes attachés à le démontrer à travers la revue de littérature du chapitre 2.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'étude de quatre dérivés sulfonohydrazides en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone XC38 en milieu acide chlorhydrique molaire. À notre connaissance, aucune étude de recherche publiée n'a abordé l'effet de sulfonohydrazides sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl.

Le choix de cette famille de composés organiques était basé sur des considérations environnementale, économique et structurelle. En effet, les sulfonohydrazides sont connus pour leurs diverses activités pharmacologiques notamment en tant qu'agents bactériostatiques, anticancéreux, antiinflammatoires, antidiabétiques et antimicrobiens [8-10]. De plus, ces molécules sont facilement synthétisées, avec un rendement et une pureté élevée, et contiennent des hétéroatomes (N, S, O) et des systèmes insaturés ou conjugués qui sont susceptibles de faciliter leur adsorption sur les surfaces métalliques et, *in fine*, d'améliorer leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

Le présent travail vise également à étudier l'effet de la substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle donneur d'électrons sur les performances anticorrosion de l'inhibiteur correspondant. Cette étude a été réalisée au moyen de méthodes électrochimiques quasi-stationnaires telles que la polarisation linéaire (PL) et la polarisation potentiodynamique (PPD) et d'autres transitoires telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Certaines

valeurs thermodynamiques des processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin d'élucider le mode d'action de ces inhibiteurs.

3.2. Matériel et méthodes

3.2.1. Inhibiteurs testés

Quatre sulfonohydrazides ont été testés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1 M. Deux de ces composés sont disponibles dans le commerce : le BenzèneSulfoHydrazide, que nous appellerons pour simplifier **BSH**, et le 4-méthylbenzènesulfonohydrazide ou paraToluèneSulfoHydrazide que nous noterons **pTSH**. Ces deux produits ont été utilisés pour synthétiser au laboratoire deux nouveaux dérivés sulfonohydrazides : le *N'*-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl]méthylidène}benzènesulfonylhydrazide et le *N'*-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl]méthylidène}-4-méthylbenzènesulfonylhydrazide (Noms IUPAC), que nous appellerons respectivement M-BenzèneSulfoHydrazide ou **MBSH** et M-paraToluèneSulfoHydrazide ou **MpTSH** (figure 3.1).

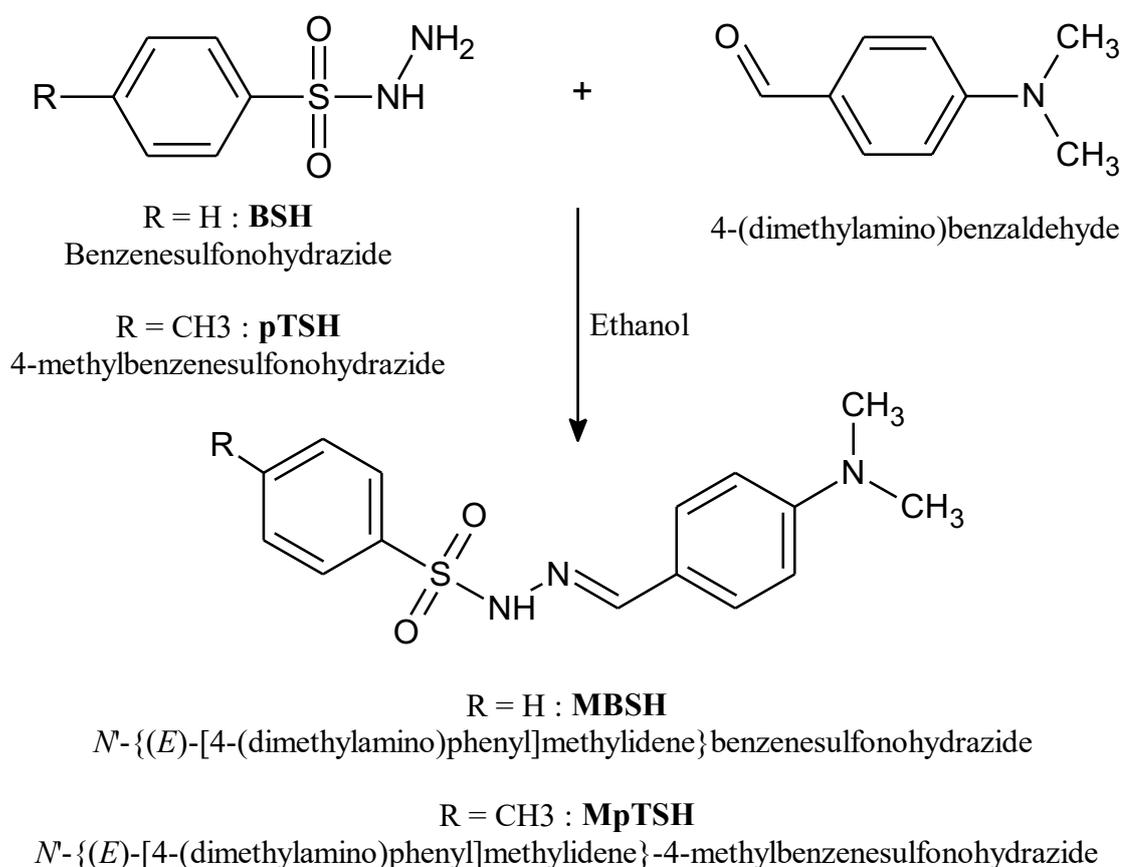


Figure 3.1. Structure moléculaire, noms IUPAC et voie de synthèse des sulfonohydrazides MBSH et MpTSH à partir du BSH et du pTSH.

Les composés MBSH et MpTSH ont été préparés à partir des aldéhydes correspondants par une simple réaction de condensation, dans l'éthanol absolu à chaud, du 4-(diméthylamino)-benzaldéhyde (art. 3058 MERCK) avec le benzènesulfonylhydrazide (98%; ACROS ORGANICS) ou le paratoluènesulfonylhydrazide (97%; ACROS ORGANICS), respectivement, conformément à la méthode décrite dans la littérature [11]. Leur synthèse est représentée dans la figure 3.1. Les composés solides obtenus dans les deux cas ont ensuite été recristallisés, purifiés dans l'éthanol et caractérisés avant utilisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN¹H) au moyen d'un spectromètre Bruker 600 MHz Avance III.

L'inhibiteur MBSH a été synthétisé sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 83%. Sa température de fusion est 152 °C. Le spectre RMN¹H correspondant montre plusieurs signaux spécifiques aux déplacements chimiques suivants (600 MHz, DMSO ; δ ppm) : 11,05 (s, 1H, –NH), 7,85 (s, 1H, –CH), 6,67 - 7,80 (m, 9H, Ar – H), 2,92 (s, 6H, 2 –CH₃).

L'inhibiteur MpTSH a pour sa part été obtenu sous la forme d'un solide blanchâtre avec un rendement de 87%. Sa température de fusion est 176 °C. Les déplacements chimiques des protons de cette molécule obtenus par RMN¹H (600 MHz, DMSO ; δ ppm) sont : 10,95 (s, 1H, –NH), 7,78 (s, 1H, –CH), 6,66 - 7,72 (m, 8H, Ar – H), 2,90 (s, 6H, 2 –CH₃), 2,35 (s, 3H, –CH₃).

3.2.2. Matériau utilisé

Le matériau étudié est l'acier au carbone XC38 (AFNOR / Euronorme : acier au carbone C35E ; spécification américaine : SAE 1035). Sa composition est donnée dans le tableau 3.1. Chaque échantillon est préparé, avant immersion dans les solutions d'HCl 1 M contenant ou pas l'inhibiteur à tester, par polissage sous eau au papier abrasif au carbure de silicium SiC de granulométrie décroissante allant jusqu'au grain 1200. Il est ensuite rincé à l'eau bidistillée, dégraissé par l'acétone, rincé à l'eau bidistillée et séché sous un courant d'air chaud avant utilisation.

Tableau 3.1. Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier XC38.

| Élément | C | Mn | Si | Cu | Cr | Ni | Ti | S | Co | Fe |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| (%) massique | 0,370 | 0,680 | 0,230 | 0,160 | 0,077 | 0,059 | 0,011 | 0,016 | 0,009 | Balance |

3.2.3. Milieu d'étude

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1 M), obtenue par dilution de l'acide commercial concentré à 37% (marque Prolabo ou Merck) avec de l'eau bidistillée. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 10^{-4} M à $5 \cdot 10^{-3}$ M.

3.2.4. Mesures électrochimiques

Le banc de mesures électrochimiques comprend un potentiostat VoltaLab, de type Tacussel Radiometer PGZ 301, piloté par le logiciel d'analyse et de traitement de données Voltmaster 4, et une cellule électrochimique classique de type Radiometer CEC / TH (figure 3.2).

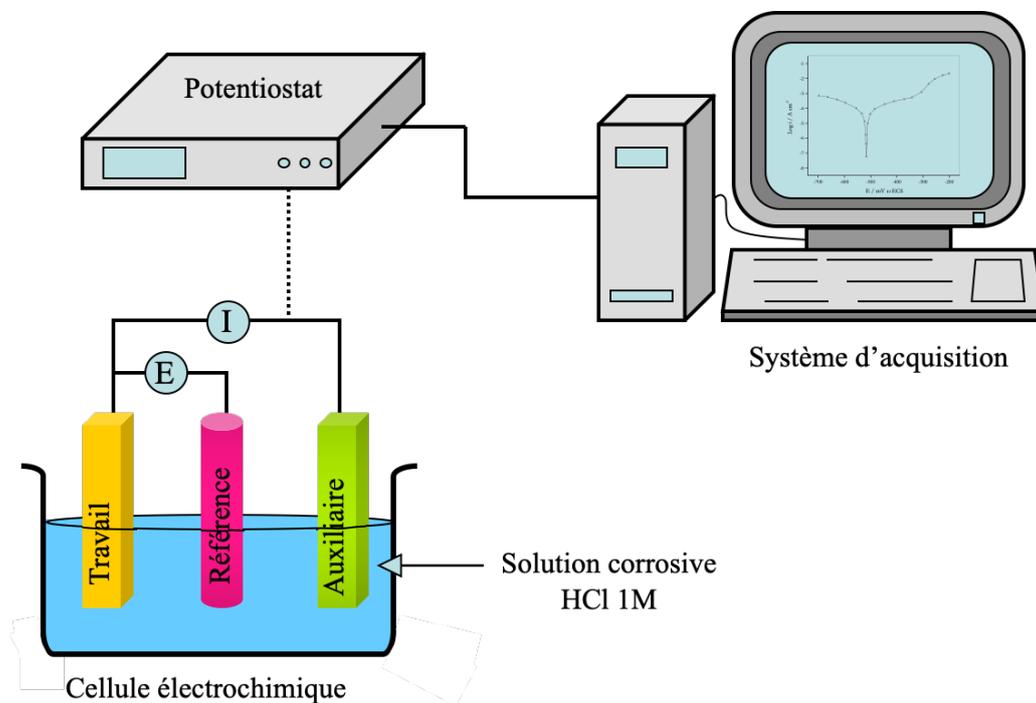


Figure 3.2. Représentation schématique du banc de mesures électrochimiques.

La cellule électrochimique est à double paroi. La solution de travail y est maintenue à la valeur de température désirée à l'aide d'un bain thermostaté (marque JULABO). Elle est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (figure 3.3) :

- Une électrode de platine comme électrode auxiliaire ;
- Une électrode au calomel saturé Hg/ Hg₂Cl₂/ KCl (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin (rempli de la solution de travail) dont l'extrémité est placée à proximité de l'électrode de travail afin de minimiser l'influence de

la chute ohmique. L'utilisation de cette allonge évite la contamination de l'électrode par les espèces présentes dans le milieu réactionnel.

- L'acier XC38 comme électrode de travail. Cette dernière se présente sous la forme d'un disque que nous introduisons dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène qui permet de délimiter une section plane (la surface active étudiée étant de $0,5 \text{ cm}^2$) et qui évite toute infiltration de l'électrolyte. Ce porte échantillon est disposé face à l'électrode auxiliaire ; l'intensité du courant étant mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine.

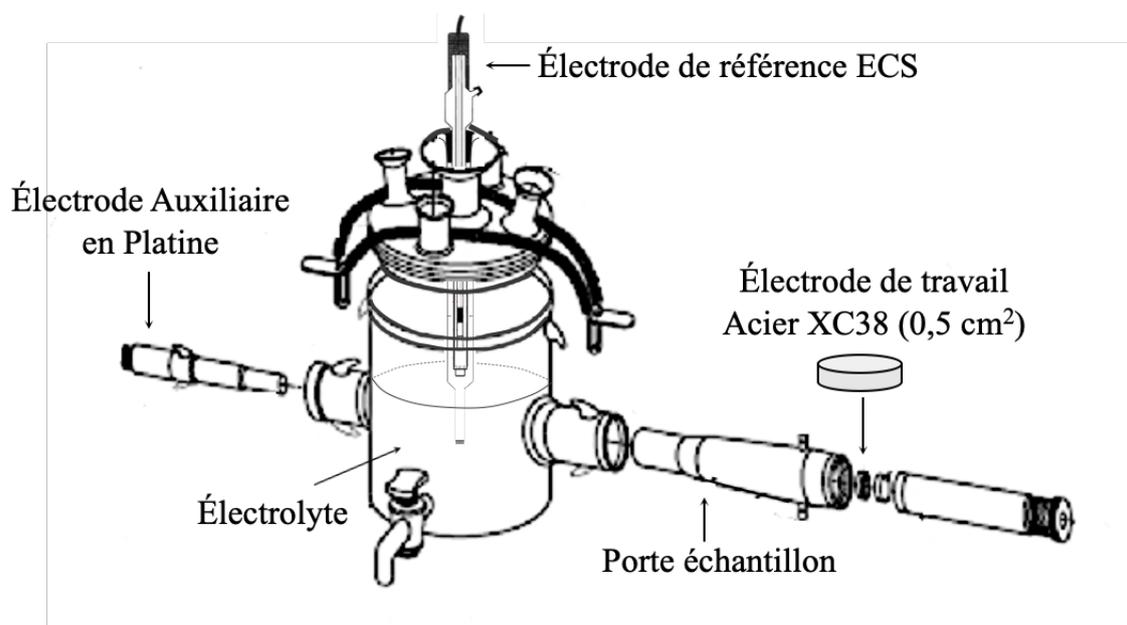


Figure 3.3. Schéma de la cellule électrochimique équipée du montage à trois électrodes.

Les mesures de chronopotentiométrie ou potentiel à circuit ouvert sont toujours réalisées en premier. Avant chaque essai, l'échantillon d'acier est ainsi immergé pendant 60 minutes dans 200 mL de la solution d'HCl 1 M contenant ou pas l'inhibiteur à tester. Le potentiel libre est alors mesuré au cours du temps grâce au potentiostat agissant comme un voltmètre. L'électrode de travail est ainsi maintenue à son potentiel d'abandon jusqu'à l'obtention de conditions quasi stationnaires à l'interface métal-solution.

Les mesures d'impédance électrochimique sont alors effectuées avec une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz à raison de 5 points par décade. L'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV crête à crête). Les paramètres d'impédance ont été déterminés en ajustant les courbes d'impédance selon un circuit électrique équivalent approprié au moyen du logiciel d'analyse Z-View (version 2.80, 2002, Scribner Associates, Inc.).

La détermination de la résistance de polarisation R_p , est ensuite faite dans les mêmes conditions (sur la même électrode de travail et sans aucun traitement de surface). La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 10 mV centré autour du potentiel d'abandon. Le courant résultant est tracé en fonction du potentiel. L'inverse de la pente de la droite obtenue au potentiel d'abandon permet de déterminer la résistance de polarisation.

Les courbes intensité-potentiel ou courbes de polarisation de l'interface sont enfin obtenues en mode potentiodynamique. La différence de potentiel appliquée entre l'échantillon (électrode de travail) et l'électrode de référence varie de façon continue de -700 à -300 mV vs ECS, avec une vitesse de balayage de $0,5$ mV.s⁻¹. Cette vitesse relativement faible permet d'être en régime quasi-stationnaire. Le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est alors mesuré puis tracé en fonction du potentiel.

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées avec des solutions fraîchement préparées. Les mesures ont été effectuées au moins deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Pour compléter les mesures électrochimiques correspondant aux inhibiteurs BSH et pTSH commerciaux, nous avons également été amenés à utiliser un potentiostat Metrohm Autolab PGSTAT302N piloté par le logiciel Nova 2.1. Les conditions opératoires sont exactement les mêmes que dans le cas du potentiostat PGZ 301. Seule l'électrode de référence est différente, en l'occurrence une électrode au chlorure d'argent Ag/ AgCl/ KCl et non au calomel saturé.

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Mesure du potentiel d'abandon

Le potentiel d'abandon fait référence au potentiel de l'électrode de travail (par rapport à l'électrode de référence) lorsqu'aucun courant ne la traverse. Le suivi temporel de ce potentiel permet d'une part, d'apprécier les modifications préliminaires de l'état de surface du métal en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif et d'autre part, de connaître le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable avant tout essai électrochimique.

La figure 3.4 illustre la variation temporelle du potentiel en circuit ouvert pour l'acier XC38 immergé dans des solutions d'HCl 1 M contenant ou non différentes concentrations des sulfonhydrazides MBSH et MpTSH à 30°C. Comme le montre clairement cette figure, la durée

de 60 minutes était suffisante pour obtenir un potentiel stable et a été utilisée comme temps d'immersion avant toute mesure électrochimique de polarisation ou d'impédance. L'analyse de cette figure montre également une tendance générale pour les composés étudiés à déplacer le potentiel libre à l'état stationnaire vers des valeurs plus négatives par rapport à celle de la solution d'acide HCl 1 M (le blanc). Cela suggère que le MBSH et le MpTSH pourraient agir principalement comme des inhibiteurs de type cathodique [12].

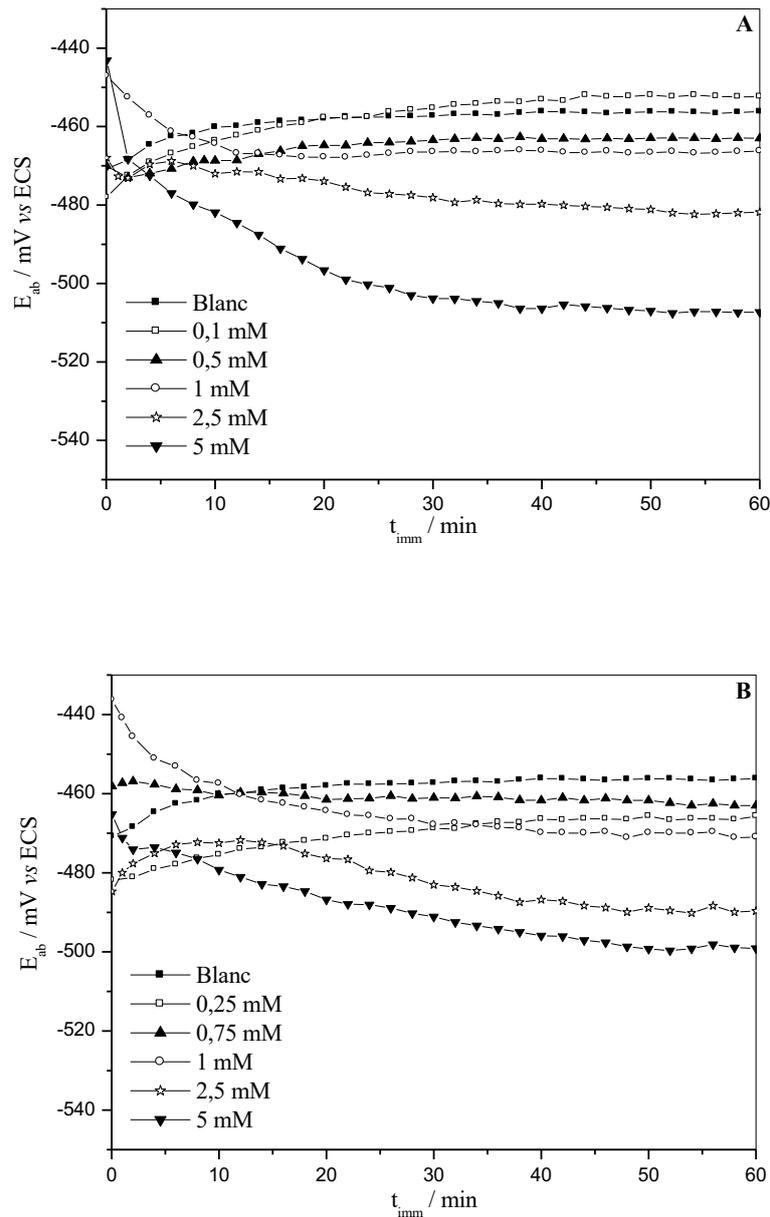


Figure 3.4. Évolution temporelle du potentiel d'abandon pour l'acier XC38 immergé dans une solution HCl 1 M en présence et en l'absence de différentes concentrations des sulfonohydrazides : (A) MBSH et (B) MpTSH à 303 K.

3.3.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur

3.3.2.1. Mesures par polarisations potentiodynamique et linéaire

Les mesures de polarisation, potentiodynamique ou linéaire, permettent une estimation rapide des densités de courant de corrosion ou de la résistance de polarisation, et donc de la vitesse du processus de corrosion. Comparer les paramètres relatifs à la corrosion entre un système électrochimique inhibé (une électrode de travail immergée dans un électrolyte corrosif en présence d'un inhibiteur donné) et un autre non inhibé (le "blanc") permet de déterminer les performances anticorrosion de l'inhibiteur testé. Le tracé des courbes intensité - potentiel permet en plus de connaître le type de cet inhibiteur en distinguant son influence sur la cinétique de chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'interface métal-solution.

La figure 3.5 (A à D) présente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique molaire contenant ou pas différentes concentrations des sulfonohydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH. Nous nous sommes limités à la gamme de concentration 0,1 à 5 mM, puisque des concentrations inférieures à 0,1 mM n'ont pas donné une efficacité significative de corrosion. Au premier abord, les allures de ces courbes sont sensiblement identiques pour les inhibiteurs BSH et pTSH d'une part et pour les dérivés MBSH et MpTSH d'autre part. Les deux dérivés BSH et pTSH présenteraient ainsi un comportement similaire, mais très différent de celui des dérivés MBSH et MpTSH, vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M.

En effet, l'ajout des composés MBSH ou MpTSH à la solution acide induit, en plus d'un déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, une diminution importante des deux courants partiels anodique et cathodique de corrosion de l'acier, témoignant ainsi du pouvoir inhibiteur de ces deux dérivés.

À l'opposé, l'addition des sulfonohydrazides BSH ou pTSH au milieu corrosif provoque, dans pratiquement toute la gamme de concentrations étudiées, une augmentation du courant anodique de dissolution du métal sans significativement affecter son potentiel de corrosion ou la composante cathodique des courbes de polarisation. Ces deux composés stimulent par conséquent la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M au lieu de l'inhiber et augmentent de cette manière la vitesse de corrosion. La décharge des protons n'est par contre pas (ou très peu) influencée par l'ajout de ces dérivés. Le composé BSH semble par ailleurs stimuler la réaction anodique d'oxydation du métal davantage que ne le fait le dérivé pTSH.

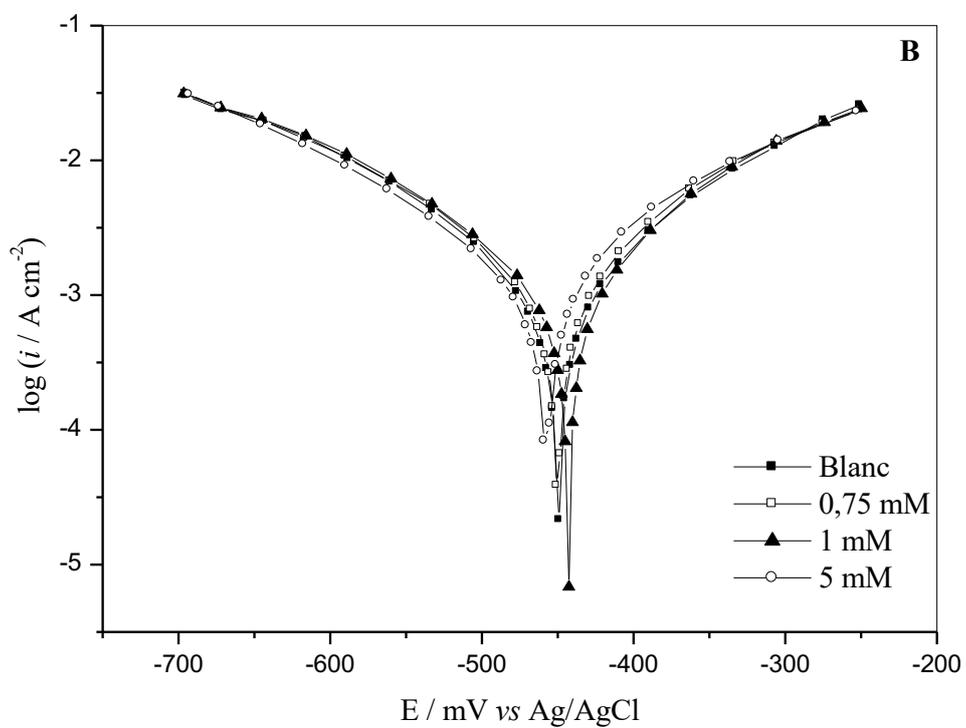
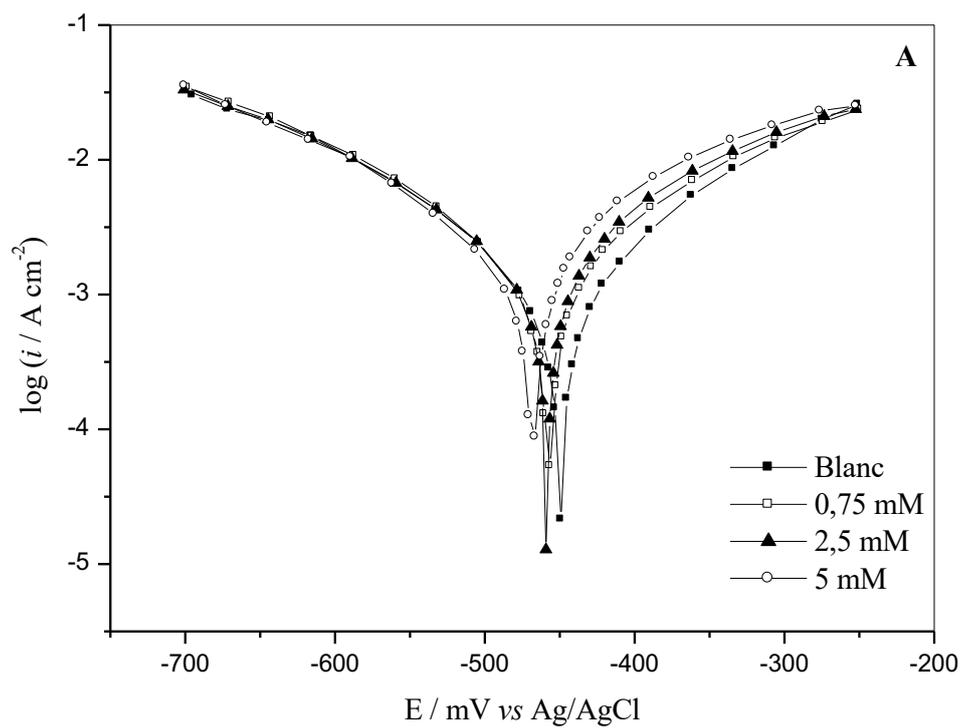


Figure 3.5. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenues à 30°C sans et avec addition des sulfonohydrazides BSH (A) et pTSH (B) à différentes concentrations.

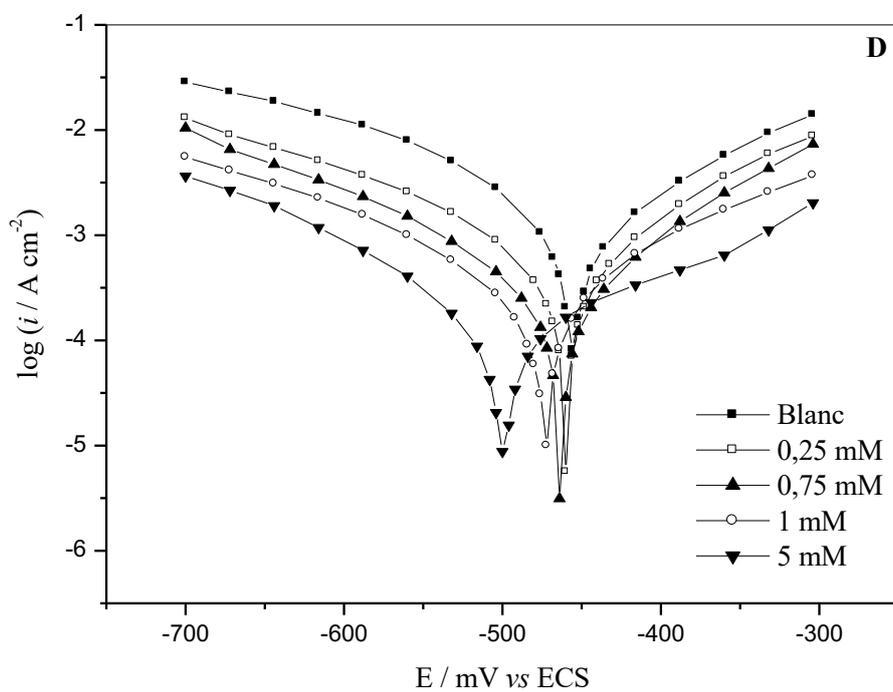
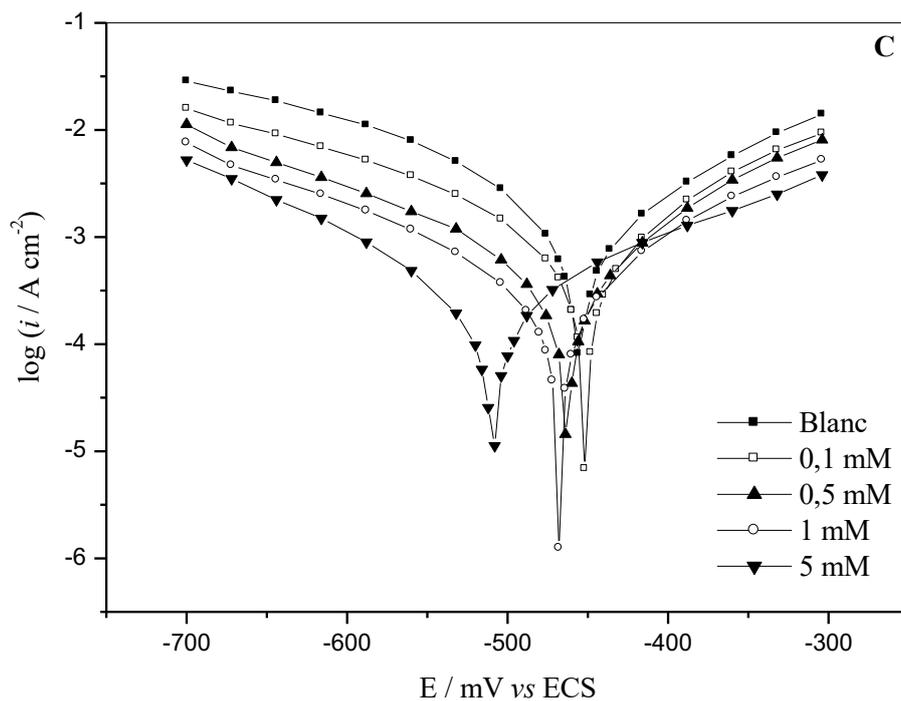


Figure 3.5 (suite). Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenues à 30°C sans et avec addition des sulfonhydrazides MBSH (C) et MpTSH (D) à différentes concentrations.

Le tableau 3.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique (b_c) ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice ($EI_{i_{corr}}$ %) qui est définie par :

$$EI_{i_{corr}} \% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100$$

i_{corr} et i'_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et / ou anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation de l'acier, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 1 M en l'absence et en présence des quatre sulfonohydrazides à différentes concentrations, ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent, sont également reportées dans le tableau 3.2. La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle au courant de corrosion (Cf. chapitre 2), l'efficacité inhibitrice EI_{R_p} % est déterminée par la relation suivante :

$$EI_{R_p} \% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100$$

R_p et R'_p sont les résistances de polarisation de l'acier en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

Dans le tableau 3.2, les "blancs" 1 et 2 correspondent aux solutions d'HCl 1 M testées respectivement par les potentiostats AutoLab 302N et VoltaLab PGZ301. Ces deux "blancs" ont servi de référence respectivement pour les dérivés BSH ou pTSH et pour les dérivés MBSH ou MpTSH.

Les résultats numériques rapportés dans ce tableau confirment la différence patente de comportement entre les dérivés commerciaux BSH et pTSH et les dérivés MBSH et MpTSH vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M. De toute évidence, les inhibiteurs nouvellement synthétisés sont meilleurs inhibiteurs comparés aux composés BSH et pTSH. Ce résultat montre l'importance de la synthèse de nouvelles molécules inhibitrices de corrosion et, par la même, le rôle de la modification de la structure initiale de l'inhibiteur, notamment par l'introduction de différents substituants, sur les performances inhibitrices de la molécule de départ. Ces points seront explicités plus en détail dans ce qui suit.

Tableau 3.2. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 immergé durant 60 minutes dans HCl 1M à 30°C, en l'absence et en présence des dérivés sulfonohydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH à différentes concentrations.

| | C mM | $-E_{corr}$ mV^* | $-b_c$ mV/dec | i_{corr} $\mu A. cm^{-2}$ | $EI_{i_{corr}}$ % | R_p $\Omega. cm^2$ | EI_{R_p} % |
|---------|-------------|-----------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|
| Blanc 1 | 0 | 449 | 218 | 2453 | – | 23,9 | – |
| BSH | 0,75 | 458 | 218 | 2902 | A | 19,9 | A |
| | 1 | 452 | 219 | 2995 | A | 12,4 | A |
| | 2,5 | 459 | 220 | 2806 | A | 15,5 | A |
| | 5 | 468 | 216 | 2980 | A | 12,6 | A |
| pTSH | 0,75 | 450 | 219 | 2471 | A | 24,3 | 1,6 |
| | 1 | 443 | 217 | 2282 | 7,0 | 26,3 | 9,0 |
| | 2,5 | 455 | 217 | 2488 | A | 23,5 | A |
| | 5 | 458 | 212 | 2423 | 1,2 | 22,5 | A |
| Blanc 2 | 0 | 456 | 222 | 2792 | – | 21,1 | – |
| MBSH | 0,1 | 452 | 218 | 1293 | 53,6 | 39,4 | 46,4 |
| | 0,5 | 463 | 207 | 695 | 75,1 | 69,4 | 69,6 |
| | 0,75 | 460 | 208 | 602 | 78,4 | 102,0 | 79,3 |
| | 1 | 467 | 212 | 431 | 84,6 | 108,1 | 80,5 |
| | 2,5 | 482 | 198 | 385 | 86,2 | 144,9 | 85,4 |
| | 5 | 507 | 196 | 225 | 91,9 | 198,0 | 89,3 |
| MpTSH | 0,1 | 456 | 217 | 1248 | 55,3 | 43,4 | 51,4 |
| | 0,5 | 475 | 200 | 645 | 76,9 | 67,5 | 68,7 |
| | 0,75 | 463 | 204 | 532 | 80,9 | 111,6 | 81,1 |
| | 1 | 471 | 213 | 420 | 84,9 | 134,7 | 84,3 |
| | 2,5 | 489 | 196 | 185 | 93,3 | 234,1 | 91,0 |
| | 5 | 499 | 198 | 153 | 94,5 | 260,6 | 91,9 |

A : Agressif.

mV^* : E_{corr} est exprimé en mV vs Ag/AgCl pour le blanc 1 et les dérivés BSH et pTSH, et en mV vs ECS pour le blanc 2 et les dérivés MBSH et MpTSH.

L'analyse du tableau 3.2 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet en effet de constater que l'ajout des sulfonohydrazides MBSH et MpTSH à la solution corrosive et l'augmentation de leur concentration se traduisent par : une diminution importante des densités du courant de corrosion, une augmentation de la résistance de polarisation de l'acier et un déplacement des valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. L'écart maximum de E_{corr} entre les systèmes inhibés et ceux non inhibés est de 51 mV. Ce léger déplacement de E_{corr} pourrait impliquer un blocage géométrique des sites actifs de la surface de l'acier par les molécules inhibitrices [13]. Dans la littérature, il est admis qu'un déplacement du potentiel de corrosion inférieur à 85 mV par rapport au système électrochimique non inhibé, est généralement lié à un mécanisme d'inhibition de type mixte [14-17]. Ces observations confirment le caractère mixte des hydrazides MBSH et MpTSH dans HCl 1 M, et montrent clairement que ces composés réduisent la dissolution anodique de l'acier, décrite par la réaction $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2 e^{-}$, et retardent l'évolution de la décharge cathodique des protons H^{+} selon $2H^{+} + 2 e^{-} \leftrightarrow H_2$.

Dans le domaine cathodique, la légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence du MBSH ou du MpTSH, montre par ailleurs que la réaction de réduction des protons sur la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'ajout de ces composés au milieu acide. La décharge des protons se fait donc selon un mécanisme d'activation pure. Un comportement de ce type a été rapporté dans la plupart des études qui se sont intéressées à l'inhibition de la corrosion de l'acier par des hydrazides. C'est le cas par exemple des dérivés de l'isoniazide [15,17], des acétohydrazides [18,19] ou encore des benzohydrazides [20,21].

De la même manière, dans le domaine anodique, les courbes de polarisation des inhibiteurs MBSH et MpTSH sont, pour la plupart des concentrations testées, presque parallèles à celle de la solution d'HCl 1 M. Ceci indique que le mécanisme de la dissolution anodique de l'acier XC38 n'est pas modifié par l'ajout de l'un de ces deux inhibiteurs. Ces résultats montrent que le MBSH et le MpTSH s'adsorbent d'abord sur la surface métallique puis inhibent la corrosion en bloquant les sites actifs de la surface du XC38 sans affecter le mécanisme de la réaction de corrosion.

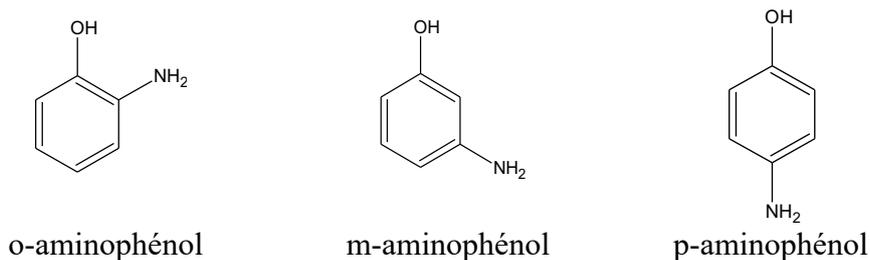
Le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenu par polarisation potentiodynamique ($EI_{i_{corr}}$), augmente en outre avec la concentration des deux dérivés hydrazides et atteint un maximum de 94,5% et 91,1% respectivement à 5 mM en MpTSH et en MBSH. La résistance de polarisation de l'acier XC38 croît également avec la concentration de

ces deux sulfonohydrazides. L'efficacité inhibitrice EI_{R_p} qui en découle augmente par conséquent pour atteindre respectivement un maximum de 91,9% et 89,3% à $5,10^{-3}$ M en MpTSH et en MBSH. Le MpTSH serait donc légèrement plus efficace que le MBSH. Les efficacités inhibitrices estimées par PPD et PL sont en très bon accord.

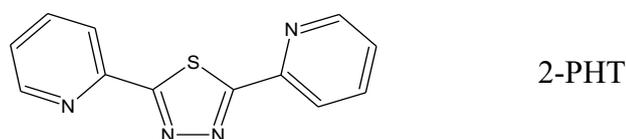
Contrairement aux dérivés synthétisés, le BSH commercial stimule la corrosion de l'acier dans toute la gamme de concentration étudiée. Son ajout au milieu corrosif diminue en effet la résistance de polarisation de l'acier et augmente la densité du courant de corrosion.

L'accélération de la dissolution anodique de l'acier par l'hydrazide pTSH est plus prononcée lorsque sa concentration augmente. Les composantes cathodique et anodique de la courbe de polarisation de l'acier ne sont en effet que très peu affectées par l'ajout de faibles concentrations de ce dérivé. Comparé au BSH, le pTSH stimule toutefois la corrosion dans une moindre mesure puisque l'ajout à la solution acide de différentes concentrations en pTSH se traduit par des valeurs de i_{corr} et de R_p qui sont respectivement inférieures et supérieures à celles trouvées dans le cas du BSH. Ce résultat nous permet de classer les propriétés inhibitrices des quatre dérivés sulfonohydrazides dans l'ordre croissant suivant : $BSH < pTSH < MBSH < MpTSH$.

Dans la littérature, très peu d'articles rapportent la stimulation de la corrosion acide de l'acier par des inhibiteurs organiques [22-27]. En général, ce phénomène n'est pas lié à la structure de la molécule organique mais dépend principalement du type d'acide et de sa concentration. Les isomères de l'aminophénol (o, m et p-aminophénol) par exemple inhibent la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M et l'accélèrent dans H₂SO₄ 0,5 M [23].



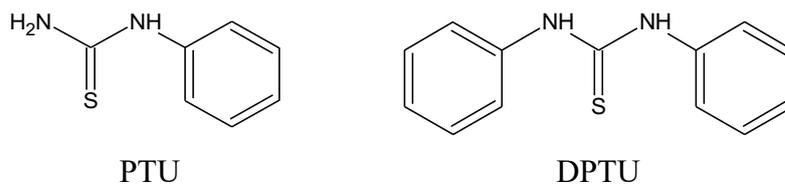
Dans certains cas, la stimulation de la corrosion dépend aussi de la concentration en inhibiteur. Le 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles (2-PHT) par exemple stimule la corrosion de l'acier doux dans l'acide perchlorique HClO₄ 1 M particulièrement à faible concentration [24].



Les auteurs ont montré par spectroscopies IR et XPS que la surface de l'acier exposé à ce composé est complètement oxydée. La stimulation de la corrosion serait principalement due à la décomposition de la molécule dans la solution HClO₄ et à la formation très probable de chélates stables à la surface métallique.

Donahue et al. [25], suggèrent à cet effet que l'accélération de la corrosion en présence d'un composé organique peut être liée à des tendances oxydatives à former des chélates de surface. Elle a lieu jusqu'à ce que le chélate soit adsorbé. Si un transfert de charge se produit avec désorption après complexation, l'inhibiteur agira comme stimulateur de la corrosion.

Les effets stimulants indésirables de ces inhibiteurs peuvent également être causés par la présence d'espèces de type sulfure sur la surface métallique résultant de la décomposition de la molécule organique. C'est ce qui a été suggéré par Benali et al. pour expliquer la stimulation de la corrosion de l'acier doux par les composés N-phenylthiourée (PTU) et N,N'-diphenylthiourée (DPTU) en milieu HClO₄ 1 M, particulièrement à basse concentration [26].



La stimulation de la corrosion peut également être favorisée par une action catalytique des espèces adsorbées sur l'une des réactions élémentaires du processus de corrosion : lorsqu'un composé présent dans le milieu corrosif peut fournir "une voie catalytique préférentielle" de plus basse énergie d'activation pour une réaction donnée, il s'ensuit une stimulation du processus partiel, voire du processus global de corrosion [22,23,27]. Ce concept est principalement rapporté dans le cas des amines qui ont la capacité de produire une voie catalytique de plus basse énergie d'activation pour la décharge des protons.

Dans la présente étude, les composés soufrés BSH et pTSH exercent un effet catalytique sur la vitesse de dissolution de l'acier XC38 dans HCl 1 M à 30°C. Ceci peut s'expliquer par le fait que certaines molécules organiques contenant du soufre peuvent se décomposer en milieu acide et produire du sulfure d'hydrogène H₂S, un gaz très acide et un agent corrosif qui accélère la corrosion des aciers, en s'adsorbant sur les sites actifs de la surface du métal et en catalysant, même à faible quantité, les réactions de dissolution anodique et / ou de dégagement du dihydrogène [26].

3.3.2.2. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir de plus amples informations sur le rôle joué par l'inhibiteur dans chacun des processus électrochimiques de corrosion se produisant à l'interface métal-électrolyte.

La Figure 3.6 présente les diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist de l'interface acier-solution, obtenus au potentiel d'abandon pour l'acier XC38 dans HCl 1 M, en l'absence et en présence du BSH, pTSH, MBSH et MpTSH à différentes concentrations. Ces graphes sont tous constitués d'une seule boucle capacitive qui se présente sous la forme d'un demi-cercle dont le centre est situé au-dessous de l'axe des réels. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [16,28-31]. Des diagrammes de Nyquist similaires ont été rapportés dans le cas de l'acier immergé dans l'acide chlorhydrique en présence de la plupart des dérivés hydrazides [14,18,28,32,33].

La tendance stimulatrice ou inhibitrice de corrosion, observée par les mesures de polarisation pour les quatre dérivés testés, est confirmée par les mesures d'impédance. Dans le cas du MBSH ou MpTSH, nous observons en effet que le diamètre de la boucle capacitive qui représente la résistance de transfert de charges R_{tc} (différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale) est plus important lorsque ces composés sont ajoutés à la solution corrosive. La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de ces deux inhibiteurs et atteint son maximum à la concentration de 5 mM. Ces résultats reflètent l'adsorption de ces molécules à la surface de l'acier et la formation d'une barrière protectrice qui isole le métal d'une exposition future au milieu agressif et le protège efficacement grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons entre la surface du métal et la solution corrosive [14,15,19,29,33].

À l'inverse des spectres d'impédance obtenus pour le MBSH et le MpTSH, ceux de l'hydrazide BSH laissent apparaître une boucle capacitive dont le diamètre et la taille diminuent avec l'augmentation de la concentration de ce dernier. Ce composé stimule donc la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M. La stimulation de la dissolution de l'acier par l'hydrazide pTSH est plus prononcée aux fortes concentrations. L'ensemble de ces constatations graphiques est validé plus bas par modélisation de l'interface acier-solution inhibée ou non inhibée à l'aide d'un circuit électrique équivalent adéquat.

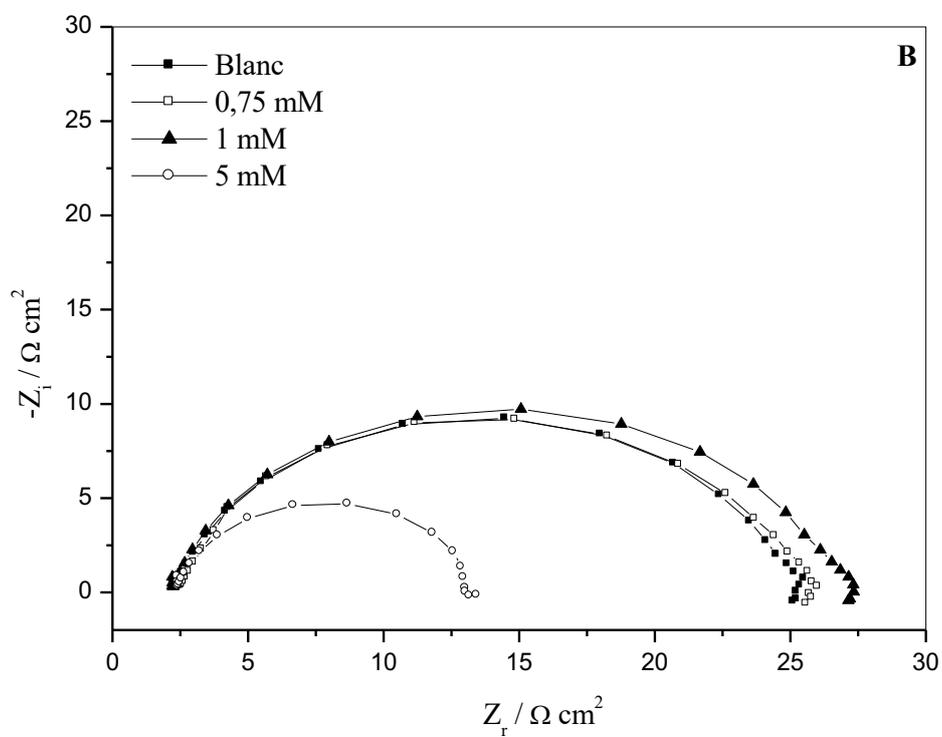
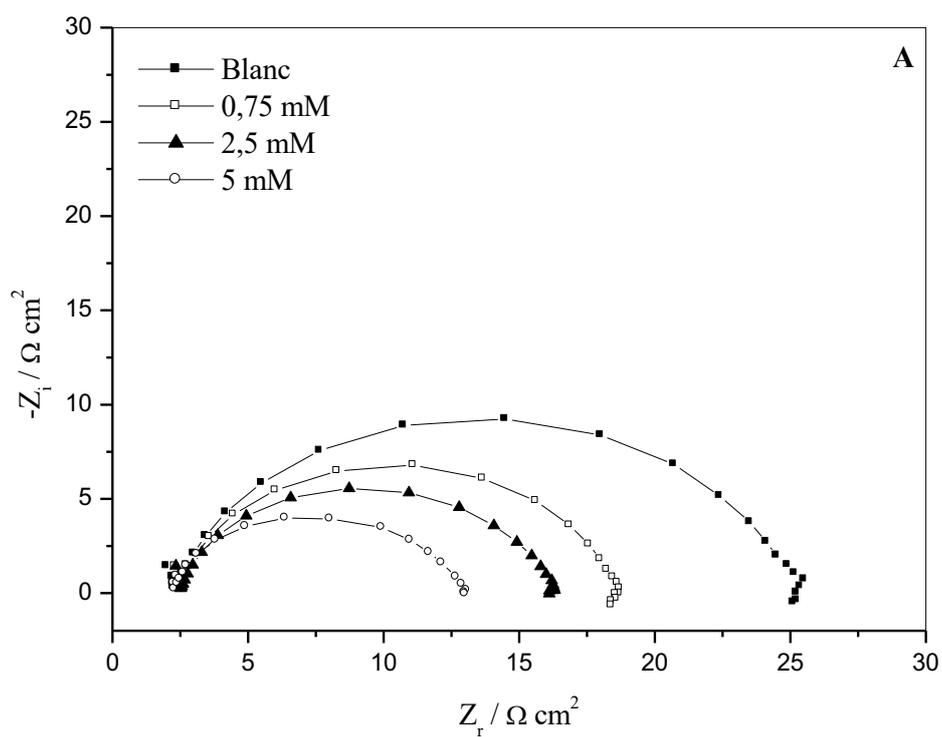


Figure 3.6. Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M, en présence et en l'absence du BSH (A) et pTSH (B) à différentes concentrations, et à 30°C.

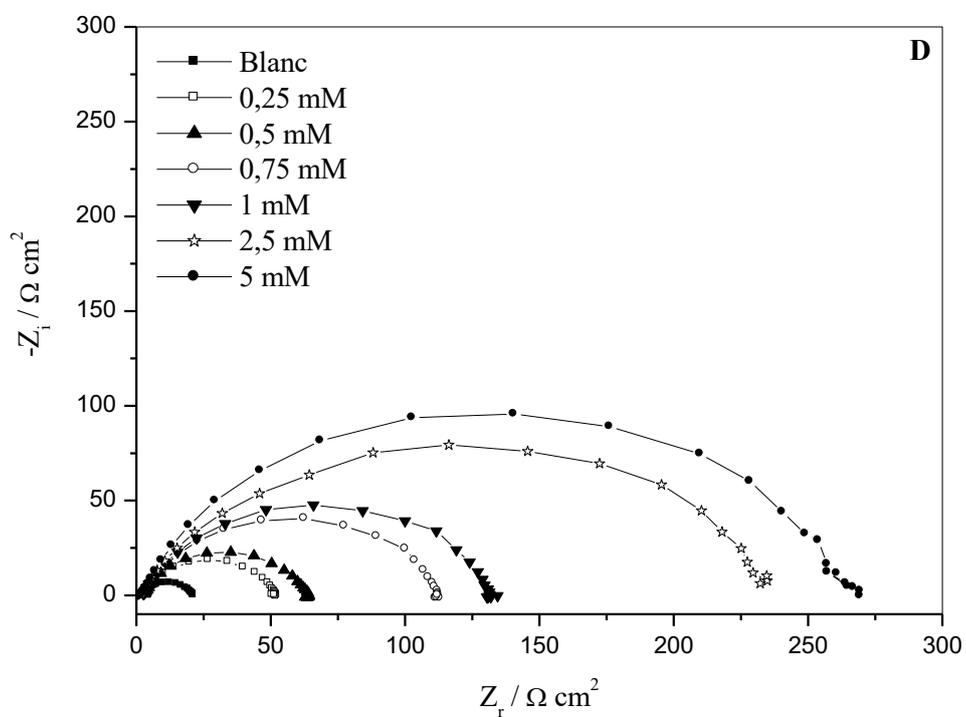
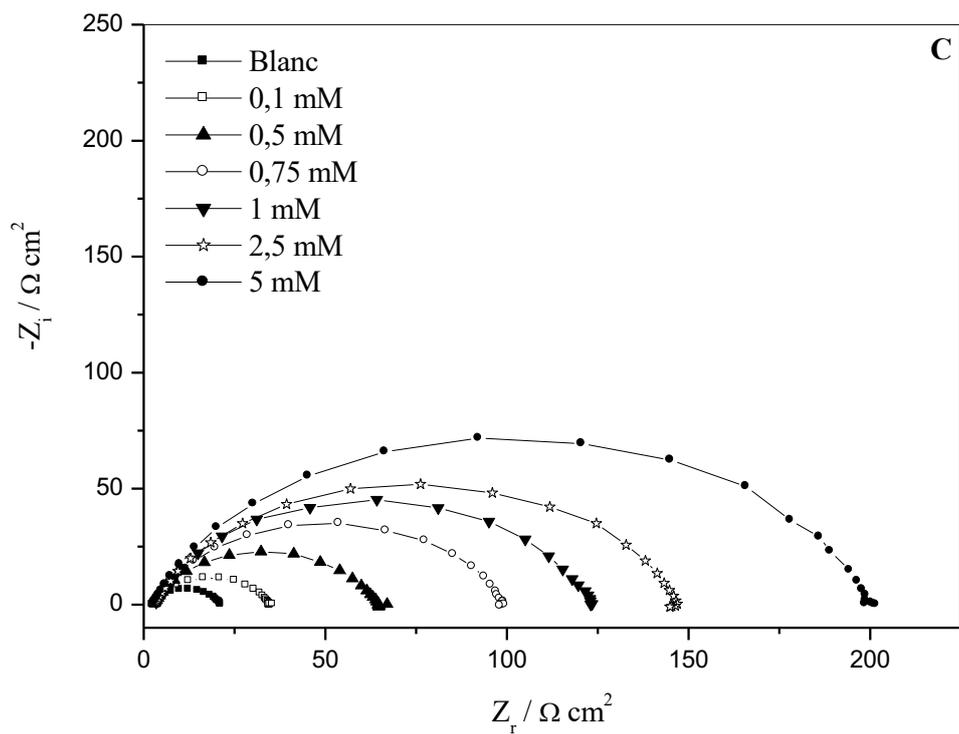


Figure 3.6. (Suite). Diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M, en présence et en l'absence du MBSH (C) et du MpTSH (D) à différentes concentrations, et à 30°C.

La Figure 3.7 présente les graphes d'impédance dans le plan de Bode relatifs à l'acier XC38 dans HCl 1 M sans et avec addition du MBSH et du MpTSH à différentes concentrations.

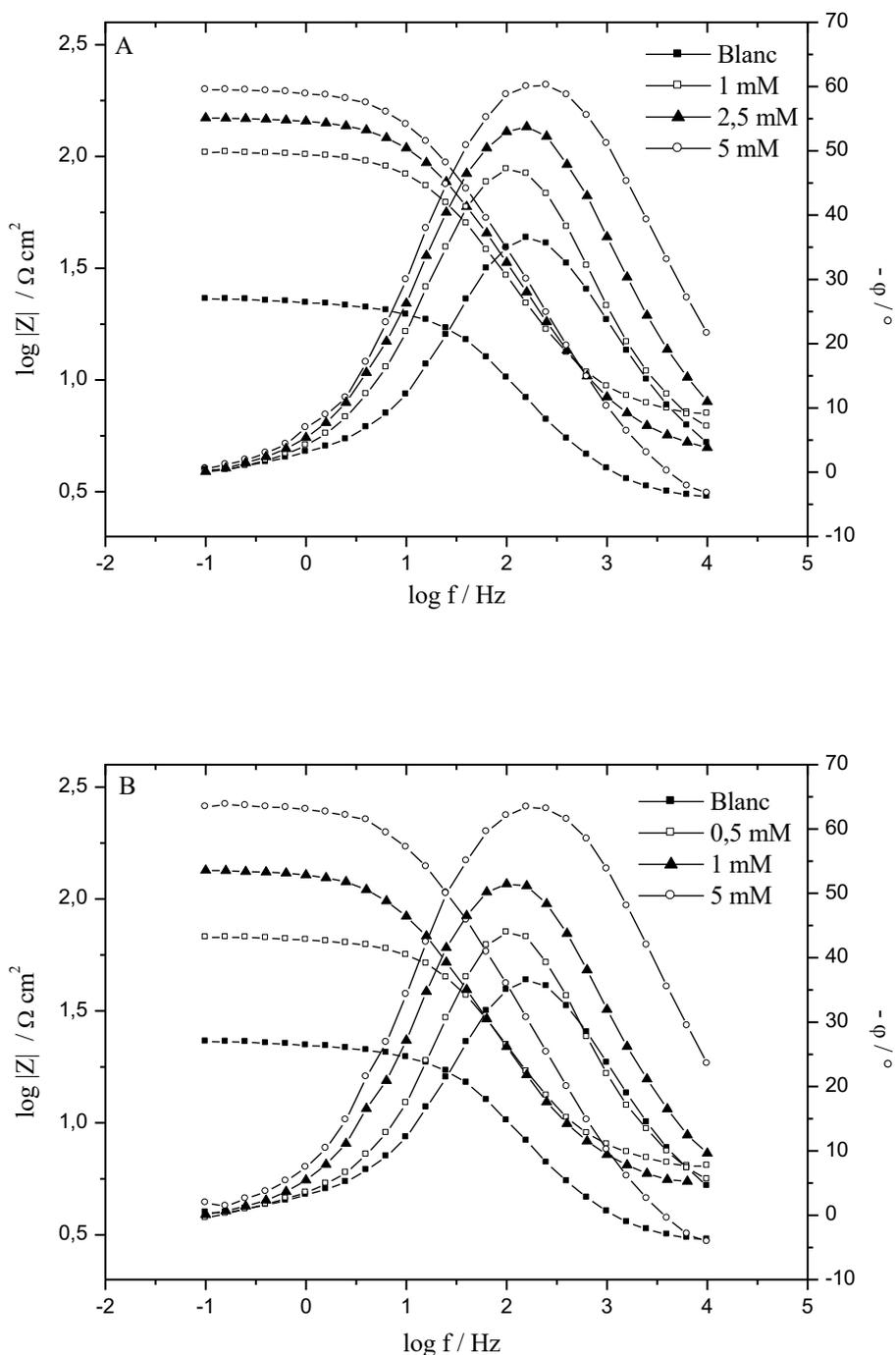


Figure 3.7. Diagrammes de Bode (module et phase) de l'acier XC38, obtenus à 30 °C dans HCl 1 M, en l'absence et en présence du MBSH (A) et du MpTSH (B) à différentes concentrations.

Les diagrammes de Bode en module évoluent classiquement entre $\log(R_{tc} + R_e)$ et $\log R_e$ des basses vers les hautes fréquences ; R_e étant la résistance de l'électrolyte. L'augmentation du diamètre de la boucle capacitive sur les graphes de Nyquist, observée après ajout et augmentation de la concentration des inhibiteurs MBSH ou MpTSH, se traduit sur les graphes de Bode en module par une augmentation d'environ deux décades de la résistance de transfert de charge (lue sur le module de l'impédance aux basses fréquences) par rapport à celle obtenue en l'absence de ces inhibiteurs (figure 3.7).

La représentation de Bode en phase présente quant à elle un seul maximum en accord avec le graphe de Nyquist et caractéristique de la présence d'une seule constante de temps dans la région des fréquences intermédiaires. Ceci indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert électronique [12,13]. L'élargissement de l'aire sous la courbe de la phase lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente est attribuée à l'adsorption progressive de ce dernier à la surface de l'acier et à la diminution du comportement capacitif à la surface métallique en raison de la diminution de la vitesse de dissolution du métal [13,16].

Modélisation de l'interface acier-milieu acide inhibé ou non inhibé et détermination des paramètres impédancemétriques :

Dans le plan complexe de Nyquist, le demi-cercle décentré correspondant au système électrochimique inhibé ou non n'est pas parfait (figure 3.6). L'écart de son centre par rapport à l'axe des abscisses est attribué à une dispersion de fréquences ainsi qu'à l'état de surface de l'acier [13]. L'un des principaux intérêts de la SIE est celui de pouvoir souvent relier le comportement réel d'un système électrochimique à celui d'un circuit modèle appelé circuit électrique équivalent ou CEE qui permet d'approximer les résultats expérimentaux d'impédance et de décrire les phénomènes physico-chimiques se produisant au sein de l'interface électrode-électrolyte. Dans le présent travail, le type de diagrammes d'impédances obtenus est caractéristique du CEE de Randles de la figure 3.8 ci-dessous.

Dans ce circuit, R_e est la résistance de l'électrolyte et Q_{ac} est l'élément à phase constante ou CPE utilisé pour rendre compte, par l'intermédiaire du coefficient n , de la dispersion de fréquences et de l'écart par rapport au comportement capacitif idéal. La double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte ne se comporte en effet presque jamais comme un condensateur parfait. L'introduction du CPE permet ainsi d'obtenir un ajustement plus précis des données expérimentales de la SIE. L'impédance de cet élément est donnée par [34,35] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \text{ avec : } Q = R_{tc}^{-1}(C_{dc}R_{tc})^n$$

Q est un facteur de proportionnalité (constante réelle), C_{dc} la capacité de double couche, $i = (-1)^{1/2}$ le nombre imaginaire et $\omega = 2\pi f$ la fréquence radiale. Le coefficient n est compris entre 0 et 1. Il a une signification de déphasage et représente en quelques sortes une mesure de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface métallique [14]. Lorsque cet exposant est égal à 1, le CPE est équivalent à un condensateur parfait.

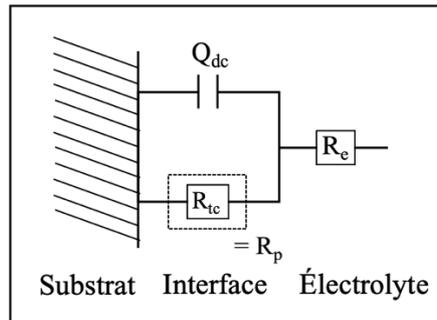


Figure 3.8. Représentation schématique du circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface acier XC38-milieu acide inhibé ou non inhibé.

L'impédance faradique est représentée par la résistance de polarisation R_p dont la valeur est la somme, entre autres, de la résistance de transfert de charge en l'absence de l'inhibiteur et de la résistance du film protecteur adsorbé à la surface de l'acier en présence de l'inhibiteur. Nous avons fait le choix de noter cette résistance de polarisation avec l'indice "tc" (pour transfert de charge) au lieu de "p" (pour polarisation) afin d'une part de la différencier de la résistance de polarisation R_p obtenue par la méthode de polarisation linéaire mais aussi parce que l'allure des diagrammes de Nyquist obtenus est caractéristique, comme cité plus haut, des réactions de corrosion contrôlées par un processus de transfert de charges.

Les valeurs de Q , n , R_e et R_{tc} ont ainsi été déterminées par ajustement, à l'aide des logiciels Nova 2.1 (cas des dérivés BSH et pTSH) et Z-View (cas du MBSH et MpTSH), des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit de la figure 3.8. La capacité de double couche est, elle, déterminée à partir de la relation : $C_{dc} = (Q \cdot R_{tc}^{1-n})^{1/n}$.

Un exemple représentatif des graphes d'impédance expérimentaux et ajustés, dans les plans de Nyquist et Bode, est présenté dans les figures 3.9 et 3.10.

Les résultats de cette modélisation permettent de valider le CEE proposé puisqu'il permet de bien ajuster les graphes expérimentaux dans toute la gamme de fréquences et de concentrations étudiées. Les valeurs du facteur d'erreur χ^2 sont par ailleurs toujours inférieures à 1%.

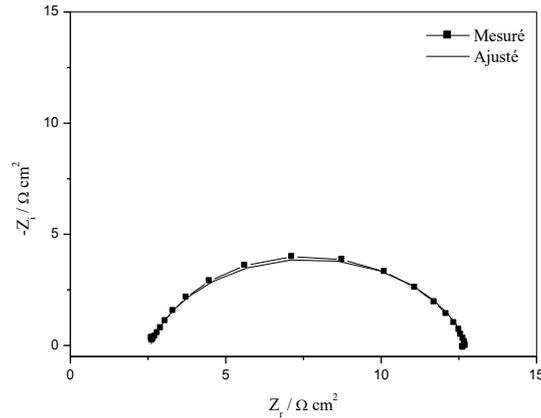


Figure 3.9. Diagramme de Nyquist, expérimental et ajusté, relatif à la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M contenant l'hydrazide BSH 1 mM ; T = 30°C.

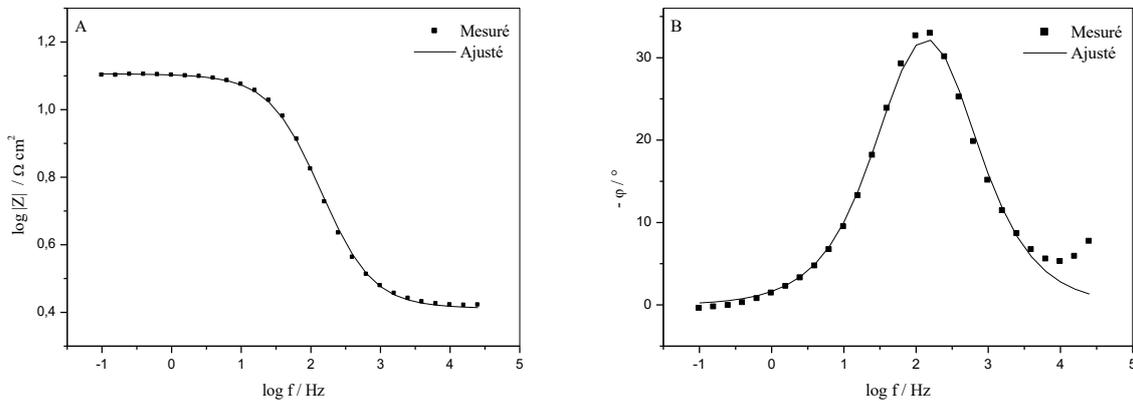


Figure 3.10. Diagrammes de Bode en module (A) et en phase (B) relatifs à la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M contenant l'hydrazide BSH 1 mM ; T = 30°C.

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance déterminées par modélisation, à l'aide du CEE de la figure 3.8, des diagrammes d'impédance de l'électrode d'acier obtenus après 1 heure d'immersion du métal dans une solution d'HCl 1 M contenant ou non les hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est également répertoriée dans ce tableau. Elle est calculée à partir de la relation :

$$EI_{R_{tc}} \% = \frac{R'_{tc} - R_{tc}}{R'_{tc}} \times 100$$

R_{tc} et R'_{tc} sont les résistances de transfert de charges de l'acier en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau 3.3. Paramètres impédancemétriques relatifs à la corrosion de l'acier XC38 immergé pendant 60 minutes dans HCl 1M à 30°C en l'absence et en présence des hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH à différentes concentrations. A : agressif.

| | C mM | R_e Ωcm^2 | $Q \cdot 10^5$ $s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$ | n | R_{tc} Ωcm^2 | C_{dc} $\mu F cm^{-2}$ | $EI_{R_{tc}}$ % |
|---------|-------------|------------------------|---|------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Blanc 1 | 0 | 2,2 | 42,2 | 0,83 | 23,3 | 163,7 | – |
| BSH | 0,75 | 2,4 | 31,0 | 0,87 | 16,3 | 140,7 | A |
| | 1 | 2,6 | 80,2 | 0,83 | 10,2 | 299,7 | A |
| | 2,5 | 2,5 | 49,2 | 0,86 | 13,9 | 218,0 | A |
| | 5 | 2,3 | 99,2 | 0,80 | 10,7 | 318,4 | A |
| pTSH | 0,75 | 2,4 | 41,0 | 0,83 | 23,5 | 158,4 | 0,9 |
| | 1 | 2,2 | 39,4 | 0,83 | 25,1 | 153,1 | 7,0 |
| | 2,5 | 2,3 | 28,2 | 0,86 | 22,9 | 124,1 | A |
| | 5 | 2,4 | 25,4 | 0,89 | 10,9 | 122,7 | A |
| Blanc 2 | 0 | 2,3 | 72,0 | 0,78 | 18,3 | 212,6 | – |
| MBSH | 0,1 | 3,3 | 49,1 | 0,79 | 31,7 | 162,4 | 42,3 |
| | 0,5 | 3,0 | 28,6 | 0,81 | 61,7 | 110,5 | 70,3 |
| | 0,75 | 2,8 | 22,4 | 0,81 | 95,8 | 90,8 | 80,9 |
| | 1 | 3,4 | 19,4 | 0,81 | 119,4 | 80,2 | 84,7 |
| | 2,5 | 3,2 | 13,4 | 0,81 | 144,0 | 53,1 | 87,3 |
| | 5 | 2,9 | 10,9 | 0,81 | 196,9 | 44,3 | 90,7 |
| MpTSH | 0,1 | 2,7 | 47,9 | 0,79 | 40,5 | 167,9 | 54,8 |
| | 0,5 | 3,1 | 25,7 | 0,81 | 60,9 | 97,1 | 70,0 |
| | 0,75 | 2,8 | 21,4 | 0,79 | 111,1 | 79,2 | 83,5 |
| | 1 | 2,6 | 21,3 | 0,79 | 131,3 | 81,8 | 86,1 |
| | 2,5 | 2,8 | 12,3 | 0,82 | 236,0 | 56,6 | 92,2 |
| | 5 | 2,7 | 13,5 | 0,78 | 264,7 | 52,8 | 93,1 |

Les données du tableau 3.3 confirment les constations graphiques tirées des diagrammes d'impédance mais aussi les résultats précédemment obtenus par les mesures de polarisation. Assurément, la résistance R_{tc} augmente tandis que la capacité C_{dc} diminue après ajout des

hydrazides MBSH ou MpTSH au milieu acide. Les solutions inhibées ont également des valeurs de n plus élevées que la solution d'HCl 1 M. Ceci peut être attribué à la réduction de l'hétérogénéité de la surface métallique suite à l'adsorption des molécules inhibitrices sur les sites actifs de cette surface. L'augmentation de R_{tc} en présence de ces deux inhibiteurs reflète également la tendance de ces molécules à réduire la mobilité des charges dans le système électrochimique, provoquant ainsi une augmentation de la résistance au processus de transfert électronique à travers l'interface électrode-électrolyte [36].

De la même manière, lorsque la concentration du MBSH ou MpTSH augmente, R_{tc} augmente conjointement à une diminution de C_{dc} . Ces évolutions respectives caractérisent aussi le blocage croissant du transfert de charge à la surface de l'électrode et l'amélioration de l'action protectrice de la couche adsorbée suite à la diminution de la surface de contact. D'une manière générale, plus la concentration de l'inhibiteur augmente, plus le taux de recouvrement de la surface et donc l'épaisseur de la couche adsorbée croît. Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance R_{tc} est élevée et la capacité C_{dc} est faible selon l'expression de la capacité de double couche présentée dans le modèle de Helmutz [13] :

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{e} \times S$$

ε et ε_0 sont respectivement la constante diélectrique du milieu et la permittivité du vide, e l'épaisseur de la double couche électrique et S la surface de l'électrode. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier a donc pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu et / ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique [13]. La comparaison des valeurs de C_{dc} et de R_{tc} obtenues pour MBSH et MpTSH, montre que ce dernier offre un meilleur recouvrement de surface ; le plus grand effet ayant été observé à 5 mM de MpTSH avec des valeurs de R_{tc} et de C_{dc} égale à 264,7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et 52,8 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivement.

Contrairement aux dérivés MBSH et MpTSH, les hydrazides BSH et pTSH exhibent la même tendance stimulatrice de corrosion décrite auparavant. En effet, l'ajout de ces composés à la solution acide et l'augmentation de leur concentration induit globalement une diminution de la résistance de transfert de charge, qui est plus marquée dans le cas du BSH comparé au pTSH. Ces deux composés accélèrent donc la corrosion de l'acier au lieu de l'inhiber.

L'évolution, avec la concentration du MBSH et MpTSH, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenu par PL, PPD et SIE, est présentée dans la figure 3.11.

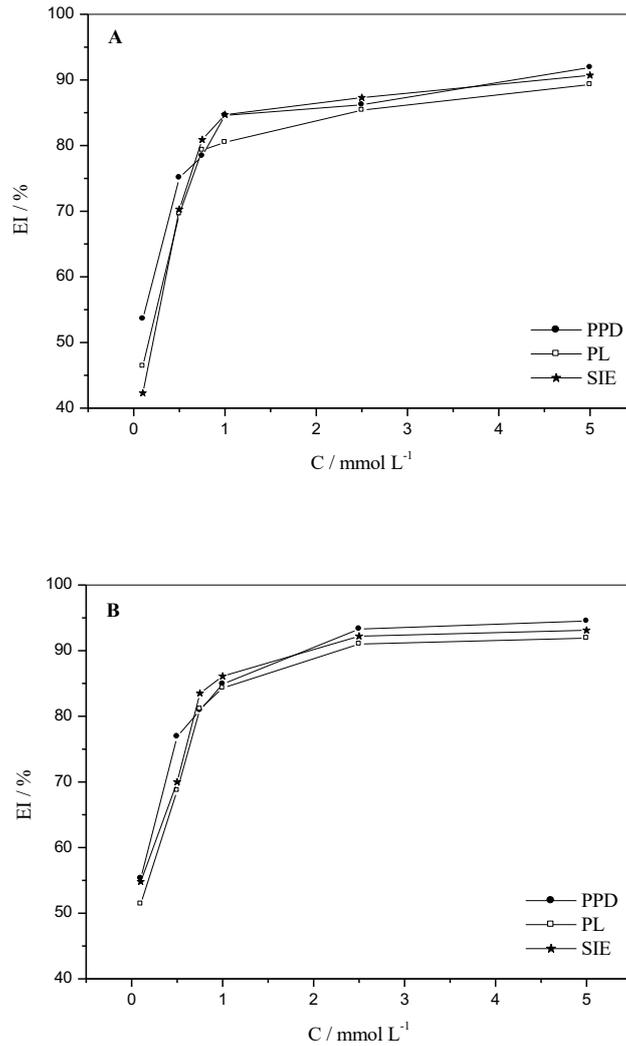


Figure 3.11. Évolution, avec la concentration du MBSH (A) et du MpTSH (B), du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M, obtenu par PL, PPD et SIE.

Comme le montre cette figure, les pouvoirs protecteurs estimés par les trois techniques d'investigation sont en très bon accord. L'efficacité inhibitrice déterminée par SIE augmente elle aussi avec la concentration du MBSH et du MpTSH pour atteindre un maximum de 93,1% et 90,7% respectivement à 5 mM en MpTSH et en MBSH.

Les résultats obtenus jusque-là permettent de confirmer le classement des hydrazides testés par ordre croissant de leur efficacité inhibitrice selon : $BSH < pTSH < MBSH < MpTSH$. Les performances anticorrosion du MpTSH seraient probablement dues au substituant méthyle introduit en position para du cycle benzénique. Ce groupement à effet inductif donneur augmenterait en effet la densité électronique au niveau du cycle aromatique, ce qui favoriserait l'adsorption du MpTSH à la surface du métal, en comparaison avec le MBSH. La revue de la

littérature montre qu'en général, les substituants donneurs d'électrons tels que $-CH_3$, $-NH_2$, $-OH$ et $-OCH_3$ favorisent l'efficacité d'inhibition tandis que les substituants attracteurs d'électrons tels que $-NO_2$, $-CN$ et $COOH$ la réduisent [4,5]. Singh et al. [15] et Fouda et al. [21] ont, par exemple, observé le même effet du substituant méthyle dans leurs études de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl respectivement par des dérivés de l'hydrazide nicotinique et des dérivés du benzohydrazide.

Dans la suite de cette étude, l'exploitation des résultats obtenus sera tout naturellement réservée aux deux sulfonohydrazides MBSH et MpTSH ; les composés BSH et pTSH étant stimulateurs de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M.

3.3.3. Influence du temps d'immersion

Le suivi par SIE de l'évolution de la résistance de transfert de charge de l'acier à différents temps d'immersion dans le milieu agressif, en présence et en l'absence des hydrazides MBSH et MpTSH, permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité de la couche adsorbée à la surface du métal lors du processus d'inhibition. Le tableau 3.4 regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier XC38 dans HCl 1 M ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découle en présence et en l'absence du PYDPTU à 0,75 mM et à différents temps d'immersion.

Tableau 3.4. Effet du temps d'immersion sur la résistance de transfert de charge de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition du MBSH et MpTSH à 0,75 mM et à 30°C.

| t_{imm} (h) | R_{tc} (Ωcm^2) | | | $EI_{R_{tc}}$ (%) | |
|---------------|----------------------------|-------|-------|-------------------|-------|
| | Blanc | MBSH | MpTSH | MBSH | MpTSH |
| 1 | 18,3 | 95,8 | 111,1 | 80,9 | 83,5 |
| 2 | 17,7 | 97,6 | 119,7 | 81,7 | 85,0 |
| 3 | 15,6 | 100,7 | 120,0 | 84,5 | 87,0 |
| 4 | 14,2 | 102,0 | 123,0 | 86,1 | 88,5 |
| 5 | 12,9 | 97,1 | 118,3 | 86,7 | 89,1 |
| 6 | 12,0 | 87,1 | 114,4 | 86,2 | 89,5 |

Les figures ci-dessous illustrent plus clairement l'évolution temporelle de la résistance R_{tc} et de l'efficacité inhibitrice qui en découle en présence des sulfonohydrazides MBSH et MpTSH.

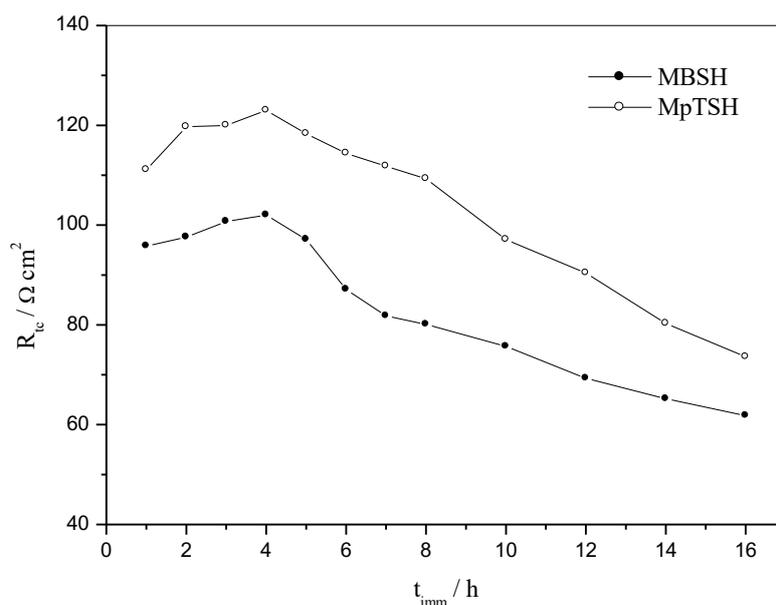


Figure 3.12. Évolution temporelle de la résistance R_{tc} de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du MBSH et du MpTSH à 0,75 mM et à 30°C.

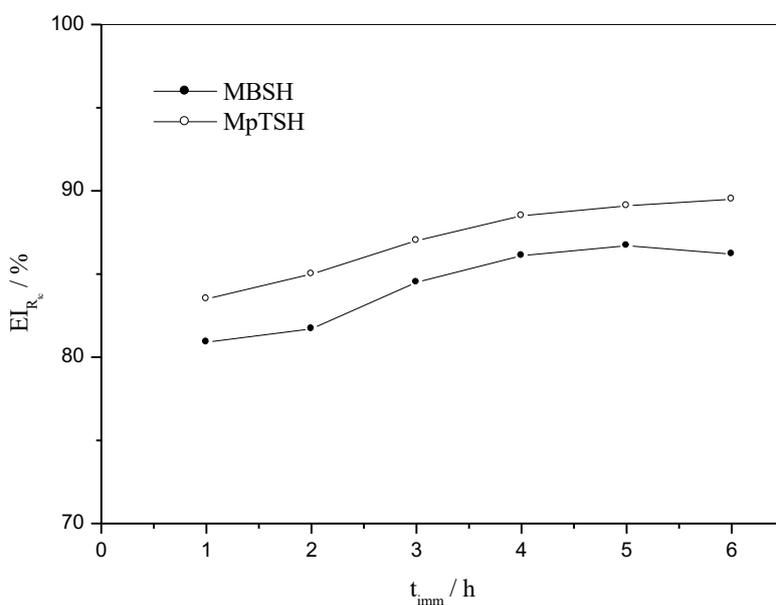


Figure 3.13. Évolution temporelle du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du MBSH et du MpTSH à 0,75 mM et à 30°C.

L'analyse de ces résultats montre que la résistance de transfert de charge augmente progressivement jusqu'à 4 heures d'immersion dans la solution corrosive contenant l'un des deux dérivés MBSH ou MpTSH. Ce comportement est vraisemblablement dû au déplacement

des molécules d'eau par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique, et formation d'une couche barrière stable et efficace qui diminue la vitesse de dissolution du métal. Au-delà de 4 heures d'immersion de l'acier dans la solution corrosive inhibée, la résistance de R_{tc} diminue graduellement pour le MBSH et le MpTSH. Ceci est probablement causé par la désorption de ces inhibiteurs de la surface métallique, ce qui augmente la vitesse de la réaction de dissolution de l'acier, sans toutefois affecter leur efficacité inhibitrice qui augmente dans l'intervalle de temps étudié.

3.3.4. Influence de la température

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un environnement agressif et à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. Les inhibiteurs utilisés par exemple pour protéger les installations métalliques des attaques acides lors des opérations de décapage acide, doivent être efficaces à des températures élevées puisque ces procédés sont habituellement effectués à des températures qui sont supérieures, dans le cas de l'acier, à 60°C dans les solutions d'HCl et à 90°C dans les solutions d'H₂SO₄ [37].

La température est en effet un facteur important qui peut modifier le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu corrosif donné, affectant ainsi la cinétique du processus de corrosion [37]. De manière générale, lorsque la température du milieu corrosif augmente, peu de molécules conservent leurs pouvoir inhibiteur ou voient leur efficacité inhibitrice augmenter en comparaison à celle qu'ils avaient à basse température. L'augmentation de la température favoriserait en effet la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi une diminution de la résistance à la corrosion de l'acier [2,38].

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition des sulfonohydrazides MBSH et MpTSH vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier XC38, nous avons examiné l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de ces composés au moyen des trois techniques d'investigation : PL, PPD et SIE. Cette étude avait également pour objectif de déterminer les paramètres d'activation du processus de corrosion. Les figures 3.14 et 3.15 présentent l'effet de la température respectivement sur les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M, en l'absence et en présence du MBSH 1 mM et du MpTSH 1 mM, dans un intervalle de température allant de 30 à 50°C.

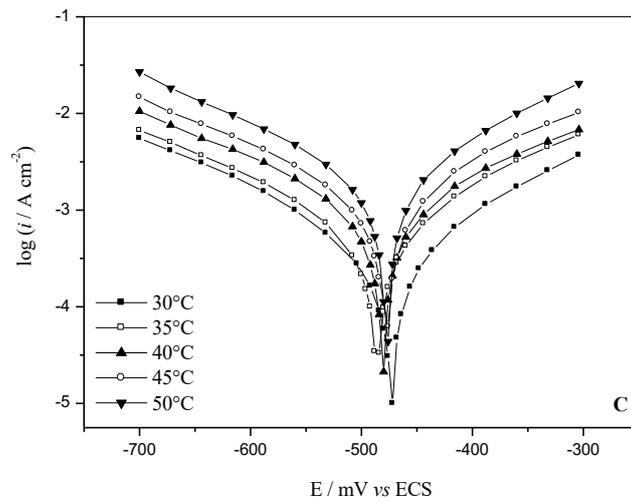
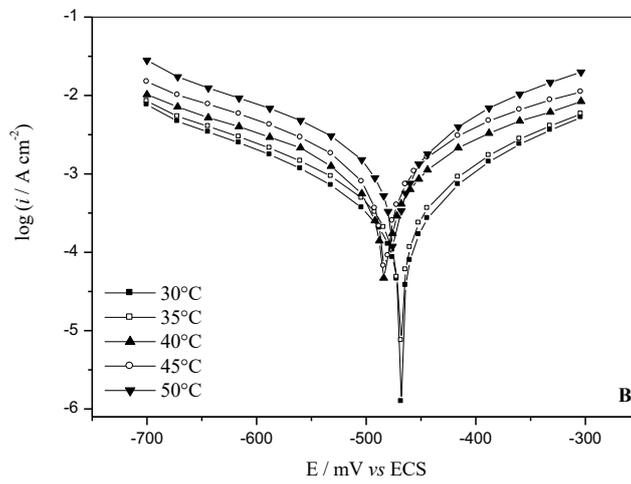
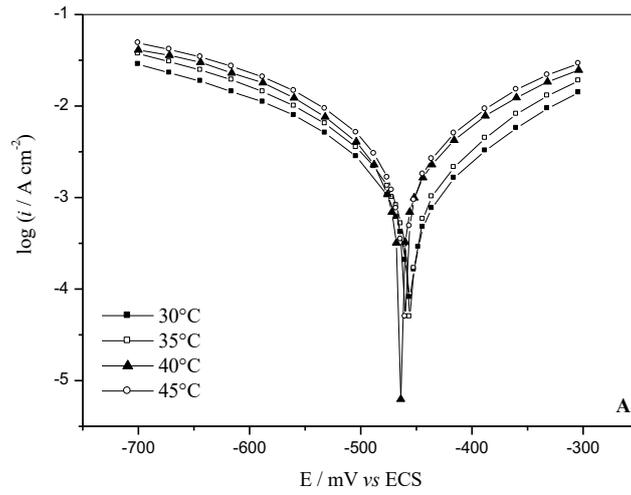


Figure 3.14. Influence de la température sur les courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en l'absence (A) et en présence du MBSH 1 mM (B) et du MpTSH 1 mM (C).

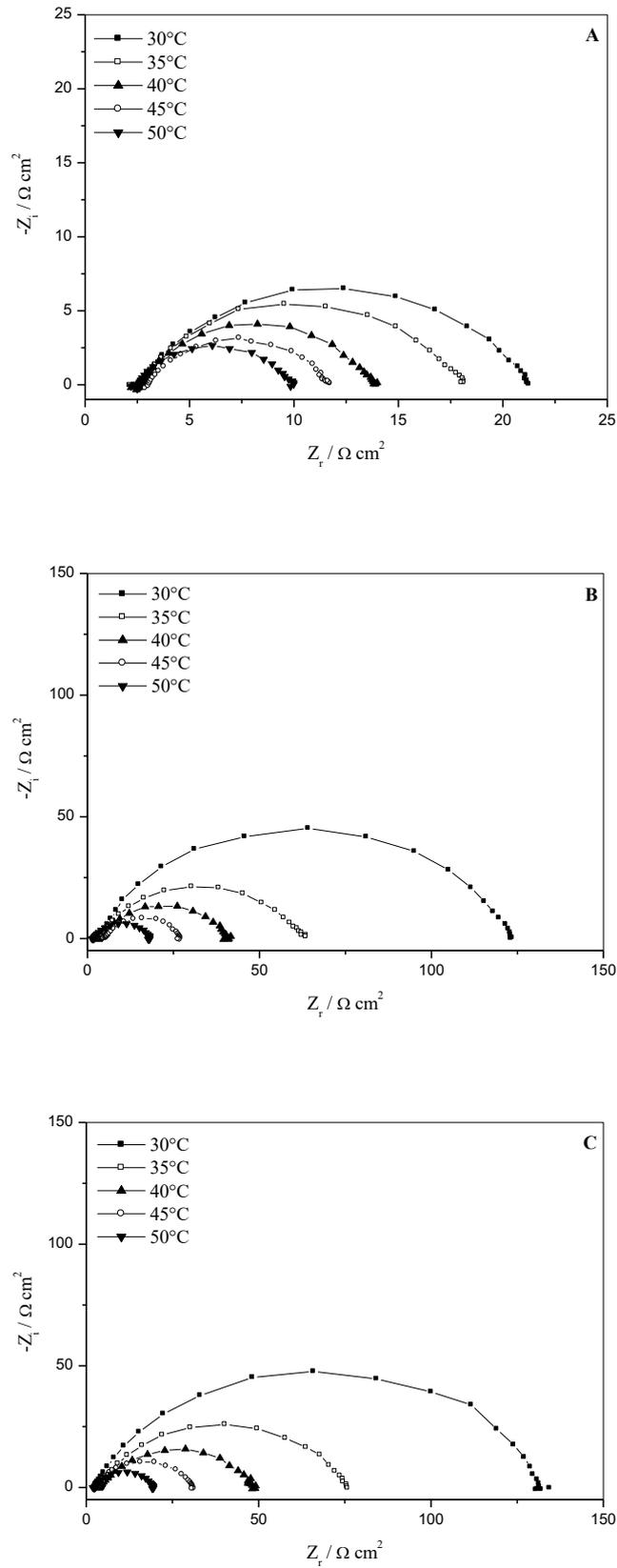


Figure 3.15. Influence de la température sur les diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en l'absence (A) et en présence du MBSH 1 mM (B) et du MpTSH 1 mM (C).

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques, déterminés par PL et PPD, associées à la corrosion de l'acier dans HCl 1 M sans et avec addition du MBSH et du MpTSH à différentes températures, sont rassemblées dans le tableau 3.5.

Le tableau 3.6 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance déterminées par modélisation, à l'aide du CEE de la figure 3.8, des diagrammes d'impédance de l'électrode d'acier obtenus après 1 heure d'immersion du métal dans une solution d'HCl 1 M contenant ou non les hydrazides MBSH et MpTSH à différentes températures. L'efficacité inhibitrice de ces deux hydrazides est également répertoriée dans ce tableau.

Tableau 3.5. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH 1 mM et du MpTSH 1mM à différentes températures.

| | T (°C) | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-b_c$ (mV/dec) | i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) | $EI_{i_{corr}}$ (%) | R_p ($\Omega.cm^2$) | EI_{R_p} (%) |
|-------|-------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|
| Blanc | 30 | 456 | 222 | 2792 | – | 21,1 | – |
| | 35 | 457 | 217 | 3497 | – | 18,1 | – |
| | 40 | 455 | 227 | 4394 | – | 15,0 | – |
| | 45 | 460 | 222 | 5465 | – | 11,3 | – |
| | 50 | 460 | 222 | 6486 | – | 09,3 | – |
| MBSH | 30 | 467 | 212 | 431 | 84,6 | 108,1 | 80,5 |
| | 35 | 468 | 222 | 672 | 80,8 | 68,6 | 73,6 |
| | 40 | 483 | 227 | 1043 | 76,3 | 44,7 | 66,4 |
| | 45 | 483 | 229 | 1555 | 71,5 | 25,3 | 55,3 |
| | 50 | 481 | 215 | 2256 | 65,2 | 17,3 | 46,8 |
| MpTSH | 30 | 471 | 213 | 420 | 84,9 | 134,7 | 84,3 |
| | 35 | 493 | 214 | 672 | 77,7 | 77,2 | 77,6 |
| | 40 | 487 | 222 | 1022 | 76,7 | 48,3 | 68,9 |
| | 45 | 478 | 224 | 1452 | 73,4 | 32,6 | 65,3 |
| | 50 | 485 | 212 | 2256 | 65,2 | 18,6 | 50,0 |

Tableau 3.6. Efficacités inhibitrices et paramètres impédancemétriques relatifs à la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en l'absence et en présence du MBSH 1 mM et du MpTSH 1mM à différentes températures.

| | T | R_e | $Q \cdot 10^5$ | n | R_{tc} | C_{dc} | $EI_{R_{tc}}$ |
|-------|-------------|---------------|---------------------------|------|---------------|-----------------|---------------|
| | $^{\circ}C$ | Ωcm^2 | $s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$ | | Ωcm^2 | $\mu F cm^{-2}$ | % |
| Blanc | 30 | 2,3 | 72,0 | 0,78 | 18,3 | 212,6 | – |
| | 35 | 2,6 | 76,3 | 0,77 | 15,4 | 202,3 | – |
| | 40 | 3,3 | 75,3 | 0,78 | 11,1 | 195,4 | – |
| | 45 | 2,4 | 84,6 | 0,78 | 09,4 | 216,5 | – |
| | 50 | 3,1 | 85,6 | 0,79 | 07,8 | 216,9 | – |
| MBSH | 30 | 3,4 | 19,4 | 0,81 | 119,4 | 80,2 | 84,7 |
| | 35 | 2,4 | 28,2 | 0,77 | 64,5 | 85,2 | 76,1 |
| | 40 | 2,7 | 26,1 | 0,83 | 37,6 | 101,2 | 70,5 |
| | 45 | 3,0 | 28,7 | 0,84 | 21,5 | 108,9 | 56,3 |
| | 50 | 1,8 | 41,7 | 0,80 | 16,4 | 119,9 | 52,7 |
| MpTSH | 30 | 2,6 | 21,3 | 0,79 | 131,3 | 81,8 | 86,1 |
| | 35 | 2,9 | 28,1 | 0,77 | 72,4 | 87,8 | 78,7 |
| | 40 | 3,1 | 27,2 | 0,80 | 44,6 | 90,2 | 75,1 |
| | 45 | 2,1 | 27,4 | 0,83 | 27,8 | 100,9 | 66,2 |
| | 50 | 1,9 | 43,9 | 0,80 | 17,0 | 129,0 | 54,1 |

L'analyse de ces résultats de polarisation et d'impédance montre que l'augmentation de la température induit :

- Une augmentation des courants partiels anodique et cathodique de corrosion dans le cas du système électrochimique inhibé (en présence de chacun des deux inhibiteurs testés) ou non inhibé (acide seul). L'élévation de la température favorise ainsi la dissolution anodique de

l'acier et accélère l'évolution de la décharge cathodique des protons sans affecter le mécanisme de ces réactions partielles. En effet, les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation se présentent toutes sous la forme de droites de Tafel presque parallèles. La température n'agit par conséquent pas sur le mécanisme de ces réactions qui sont contrôlées par le même mécanisme d'activation pure dans la plage de température explorée.

- Un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électrochimiques en l'absence et en présence du MBSH et du MpTSH.
- Un accroissement de la densité du courant de corrosion et une diminution de la résistance de polarisation aussi bien en l'absence qu'en présence du MBSH et du MpTSH, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- Une réduction du diamètre de la boucle capacitive dans le cas du système électrochimique inhibé et non inhibé. Ceci peut être dû à la désorption des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier, ce qui provoque une augmentation de la surface active exposée au milieu acide, et donc une diminution de la résistance à la corrosion de l'acier.
- Une diminution du pouvoir inhibiteur des sulfonohydrazides testés à mesure que la température du milieu corrosif passe de 30 à 50°C. Ce résultat est plus clairement illustré par les figures 3.16 et 3.17 qui représentent l'évolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par les hydrazides MBSH et MpTSH dans HCl 1 M, obtenu par PL, PPD et SIE.

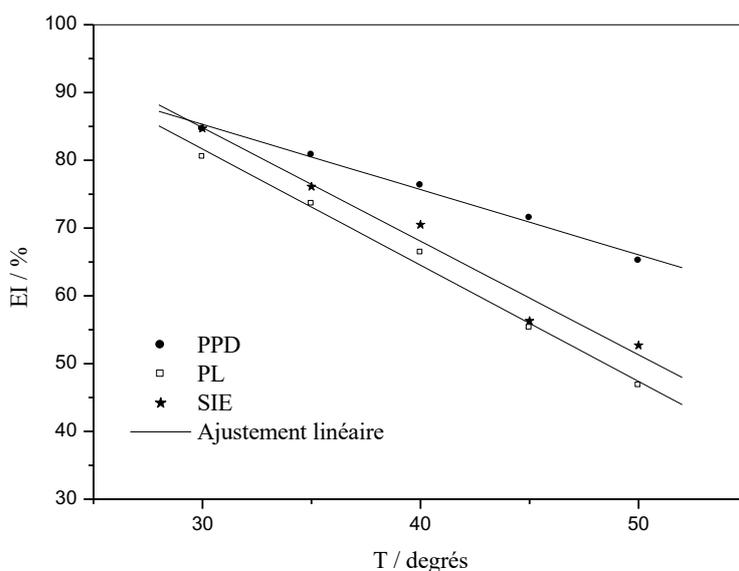


Figure 3.16. Évolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion acide de l'acier XC38 par le MBSH 1 mM, obtenu par PL, PPD et SIE.

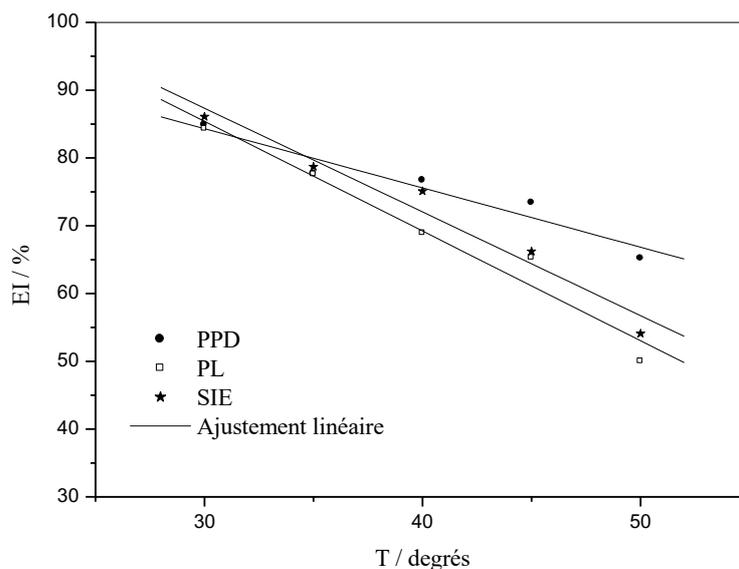
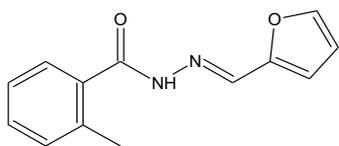
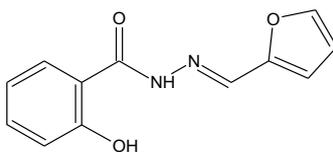


Figure 3.17. Évolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion acide de l'acier XC38 par le MpTSH 1 mM, obtenu par PL, PPD et SIE.

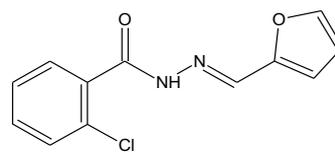
La diminution de l'efficacité inhibitrice du MBSH et MpTSH avec la température indique la tendance de ces composés à subir une désorption à des températures élevées. Ces deux sulfonohydrazides sont donc plus efficaces à basse température. Aux températures élevées, la désorption prédomine en effet sur l'adsorption. Moins d'espèces inhibitrices sont ainsi adsorbées sur la surface de l'acier et, par conséquent, un nombre plus élevé d'ions H^+ attaque la surface de l'acier en raison de la plus grande disponibilité des centres actifs de la surface métallique. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature. En effet, la plupart des dérivés hydrazides étudiés comme inhibiteurs de corrosion dans les milieux acides n'ont pas montré une bonne efficacité d'inhibition à des températures élevées [19,28,30,39-44]. Fouda et al. ont ainsi étudié l'effet de la température sur l'efficacité de trois dérivés du benzohydrazide (FMBH, FHBH, CFBH) vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1 M [21]. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur des trois inhibiteurs lorsque la température du milieu agressif augmente dans l'intervalle 30-55°C.



FMBH

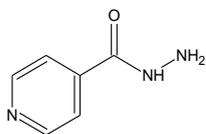


FHBH



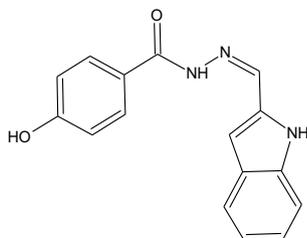
CFBH

Ishwara Bhat et Alva ont abouti aux mêmes constatations dans leur étude de l'action inhibitrice de l'hydrazide de l'acide nicotinique (NAH) vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1 M dans l'intervalle 30-50°C [39].



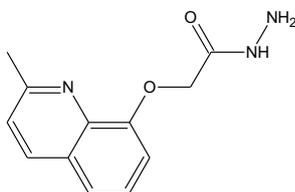
NAH

Toutefois, et malgré le nombre important de travaux qui ont observé une diminution de l'efficacité inhibitrice des dérivés hydrazides avec la température, d'autres études ont constaté la tendance inverse [16,18,31,45-49]. Nous pouvons citer à titre d'exemple, l'étude menée par Kumari et al. [46] qui ont ainsi constaté une augmentation avec la température de l'efficacité inhibitrice du 4-hydroxy-N'-[(E)-(1H-indole-2-yl)méthylidène] benzohydrazide (HIBH) vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M, dans l'intervalle 30-60°C.



HIBH

La concentration du milieu corrosif a également une influence sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice avec la température de ce milieu. C'est ce qui a été révélé par les travaux de Kumari et al. qui ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité du 2-[(2-méthylquinolin-8-yl)oxy] acétohydrazide (MQH) vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieux HCl 0,5 M et 1 M dans l'intervalle 30-60°C [18]. Cette étude a révélé que l'efficacité d'inhibition du MQH 1 mM augmente dans HCl 0,5 M (90,7 % à 60°C) alors qu'elle diminue dans HCl 1 M (76,9 % à 60°C) à mesure que la température du milieu corrosif augmente.



MQH

□ Détermination des paramètres d'activation de la réaction de dissolution de l'acier dans HCl 1 M en présence et en l'absence du MBSH et du MpTSH :

La dépendance de type Arrhenius observée entre la densité du courant de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion E_a , en l'absence et en présence des deux inhibiteurs testés, selon la relation [38,50] :

$$i_{corr} = A \exp(-E_a/RT)$$

i_{corr} est la densité du courant de corrosion ($A.cm^{-2}$); A le facteur pré-exponentiel (une constante); E_a l'énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$); R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température absolue (K). Nous avons ainsi procédé au tracé de la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M sans et avec addition du MBSH et du MpTSH à la concentration de 1 mM, en fonction de l'inverse de la température absolue. Les courbes correspondantes sont présentées dans la figure 3.18.

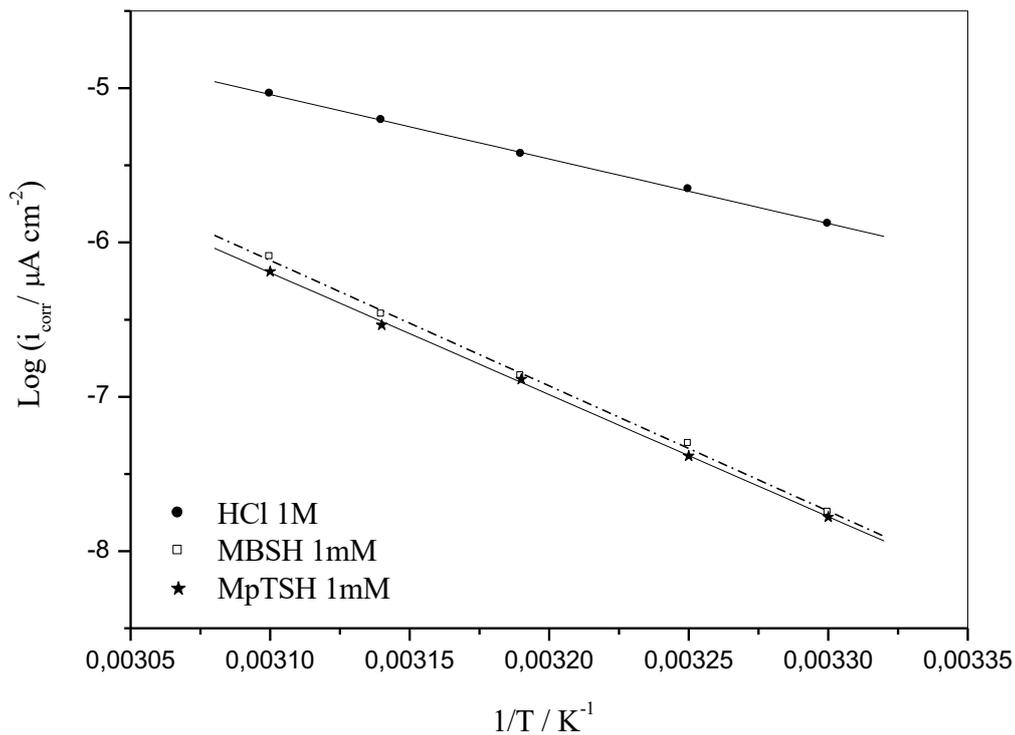


Figure 3.18. Droites d'Arrhenius correspondant à la dissolution de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH 1 mM et du MpTSH 1 mM.

La figure ci-dessus montre que la variation $\ln(i_{corr}) = f(1/T)$ est linéaire et suit la loi d'Arrhénius aussi bien en l'absence qu'en présence des inhibiteurs testés (le coefficient de corrélation étant toujours supérieur à 0,999). Ce résultat nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation, du facteur pré-exponentiel mais également celle de l'enthalpie d'activation de la dissolution ΔH_a° à partir de la relation [51] :

$$\ln(i_{corr}/T) = -\Delta H_a^\circ/RT + B ; B \text{ étant une constante.}$$

La figure 3.19 présente la variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue, pour l'acier XC38 dans HCl 1 M sans et avec addition du MBSH ou du MpTSH à la concentration 1 mM. La valeur de l'enthalpie d'activation déterminée à partir des pentes des droites obtenues (coefficient de corrélation supérieur à 0,999) est reportée dans le tableau 3.7 qui regroupe également les valeurs de l'énergie d'activation E_a et celles du facteur A.

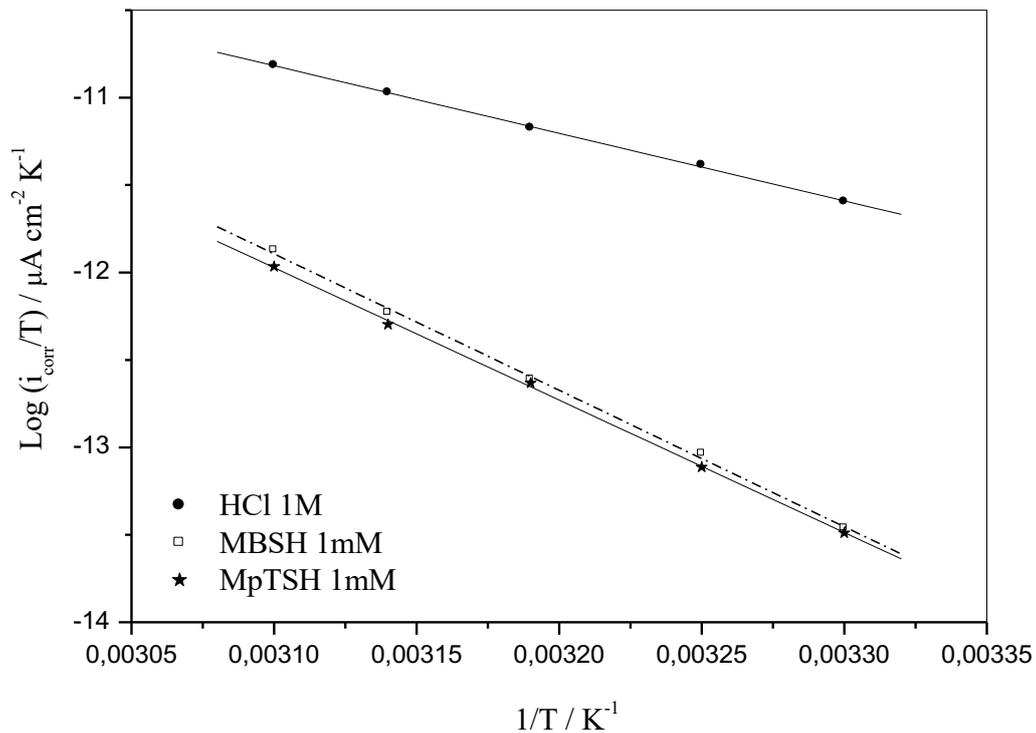


Figure 3.19. Variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH 1 mM et du MpTSH 1mM.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_a^{inh}) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température et de le classer selon la classification proposée par Radovici [37,52] :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$ s'adsorbent sur le substrat par des liaisons faibles de nature électrostatique. Ce type de liaison est sensible à la température et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$ voient leur pouvoir protecteur augmenter avec la température. Ces inhibiteurs sont les plus efficaces puisqu'ils s'adsorbent sur la surface métallique par chimisorption.

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a$. Très peu de composés appartiennent à cette catégorie qui ne présente pas d'évolution du pouvoir inhibiteur avec la température.

Tableau 3.7. Valeurs de E_a , du facteur pré-exponentiel A et de l'enthalpie d'activation ΔH_a° de l'acier XC38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence du MBSH ou du MpTSH 1 mM.

| | R^2 | E_a (kJ.mol ⁻¹) | A ($\mu A.cm^2$) | ΔH_a° (kJ.mol ⁻¹) |
|-------|---------|-------------------------------|-----------------------|--|
| Blanc | 0,99969 | 34,74 | 2,725 10 ³ | 32,22 |
| MBSH | 0,99930 | 67,53 | 1,9 10 ⁸ | 65,01 |
| MpTSH | 0,99968 | 65,72 | 8,95 10 ⁷ | 63,20 |

Dans le cas de la présente étude, l'énergie d'activation obtenue en l'absence des inhibiteurs MBSH et MpTSH est égale à 34,74 kJmol⁻¹. Les valeurs de E_a rapportées dans des conditions similaires (acier dans un milieu HCl 1 M) varient dans la littérature, comme le montre le tableau 3.8 comparatif ci-dessous.

Tableau 3.8. Valeurs comparatives de l'énergie d'activation E_a rapportées dans le cas de l'acier dans HCl 1 M.

| E_a (kJ.mol ⁻¹) | Référence |
|-------------------------------|--------------------------|
| 34,7 | Notre étude |
| 11,2 | Mohan [20] |
| 19,9 | Shanbhag et al. [41] |
| 21,8 | Saliyan et Adhikari [53] |
| 47,6 | Singh et al. [15] |
| 49,2 | Kumari et al. [16] |

Par ailleurs, les énergies d'activation obtenues en présence du MBSH et du MpTSH, sont supérieures à celles obtenues dans le cas de l'acide seul. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de ces deux sulfonohydrazides est attribuée par de nombreux auteurs à leur physisorption sur la surface métallique [2,21,37]. Ce résultat indique clairement que l'ajout du MBSH ou du MpTSH au milieu corrosif implique une énergie plus élevée pour surmonter la barrière énergétique de la réaction de dissolution de l'acier en raison de la formation d'un film protecteur, qui entrave l'accès des ions corrosifs à la surface et diminue

donc la vitesse de corrosion du métal. D'autres chercheurs ont rapporté des résultats similaires dans le cadre de leurs études sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique par des dérivés hydrazide [15,19,28,30,39-42].

L'analyse du tableau 3.7 montre enfin que les valeurs de l'enthalpie d'activation de la réaction de dissolution de l'acier XC38 dans HCl 1 M en présence du MBSH ou du MpTSH, sont plus élevées comparées au cas de l'acide seul. Ce résultat suggère une dissolution lente du métal et donc une vitesse de corrosion plus faible de l'acier XC38 en présence de ces inhibiteurs. Le signe positif de ces enthalpies en l'absence et en présence des inhibiteurs reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

3.3.5. Aspects thermodynamiques : les isothermes d'adsorption

L'étude bibliographique a montré qu'en milieu acide, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est généralement expliquée par leur adsorption. Cette dernière peut être classée en deux grandes familles selon la nature des interactions qui "retiennent" un adsorbat donné sur la surface d'un adsorbant : l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui mettent en jeu des liaisons respectivement faibles ou fortes entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant.

Les lois de variation qui relient, à une température donnée, la concentration de l'adsorbat (en l'occurrence l'inhibiteur) dans un milieu donné à la quantité de cet adsorbat adsorbée sur un adsorbant solide (l'acier) en équilibre avec ce milieu peuvent être décrites par des équations appelées isothermes d'adsorption ; l'objectif étant de corréliser les isothermes d'adsorption avec des propriétés thermodynamiques caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant.

La quantité d'adsorbat adsorbée sur le solide est souvent exprimée en fonction du domaine ou de l'application dont il est question. Dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, la quantité adsorbée d'une espèce "i" est souvent exprimée par le taux de recouvrement de la surface du métal θ_i , qui représente le nombre de sites superficiels d'adsorption effectivement occupés par cette espèce, N_i , rapporté au nombre total de sites, N_0 , par unité de surface.

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0}$$

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption [2]. Le plus ancien tentant de décrire le phénomène d'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface plane homogène, est celui de **Irvin Langmuir**. Ce modèle sert généralement de

base pour la représentation des phénomènes d'adsorption à l'interface solide-liquide impliqués dans les processus d'inhibition de la corrosion. Il peut être schématisé comme suit :

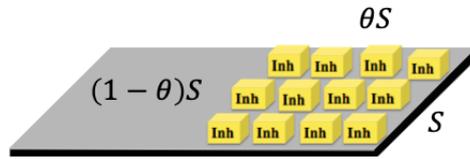


Figure 3.20. Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface.

S : surface du solide et θ : taux de recouvrement par les molécules de l'inhibiteur.

L'utilisation de l'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes : fixation d'une seule espèce adsorbée par site superficiel d'adsorption ; absence d'interactions latérales entre les molécules adsorbées ; et équivalence énergétique de tous les sites d'adsorption [2]. L'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface du métal θ . Ce dernier est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh}$$

K désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Cette relation peut être écrite sous la forme :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de **Frumkin** ou de **Temkin** permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface et de l'hétérogénéité de surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations [2] :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \times \exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{pour l'isotherme de Frumkin}$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{pour l'isotherme de Temkin}$$

où K_{ads} est le coefficient d'adsorption, C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution et a une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement connu. Dans le cadre de notre étude, il a été montré que le MBSH et MpTSH agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface

du métal. Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte, θ , et celle non couverte ($1 - \theta$) par l'inhibiteur. Le taux de recouvrement θ est ainsi déterminé à partir de l'équation [50] :

$$\theta = \frac{EI(\%)}{100}$$

$EI(\%)$ est l'efficacité inhibitrice de corrosion, obtenue par PPD, PL et par SIE, comme cela a été décrit précédemment. Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement θ ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption du MBSH et MpTSH. Pour y parvenir, différents modèles d'isothermes ont été testés (Langmuir, Temkin, etc.) en représentant graphiquement les valeurs de θ selon l'isotherme d'adsorption correspondante. La figure 3.21 présente les variations de C/θ en fonction de la concentration des inhibiteurs MBSH ou MpTSH, obtenues par PL et par SIE. Les courbes obtenues par PPD présentent exactement la même tendance. Elles n'ont pas été représentées dans un souci de clarté uniquement.

L'analyse de la figure 3.21 montre que la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration des inhibiteurs testés est linéaire, quelle que soit la méthode d'investigation utilisée. Ce résultat indique que l'adsorption du MBSH et du MpTSH sur la surface de l'acier en milieu HCl 1 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1 ($> 0,999$), confirmant la validité du modèle choisi. Toutefois, la déviation des valeurs des pentes des droites trouvées par rapport à l'unité (tableau 3.9 ci-dessous) est attribuée soit à l'existence d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface du métal qui ne sont pas prises en compte lors de la dérivation de l'équation décrivant le modèle de l'isotherme de Langmuir [54,55], soit au fait qu'une seule molécule des inhibiteurs MBSH ou MpTSH occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à 1) [56-58]. Les valeurs des paramètres thermodynamiques (tableau 3.9) ont alors été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié [50,54,56,58] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K'_{ads}} + nC_{inh}$$

Les valeurs corrigées du coefficient d'adsorption K'_{ads} , déterminées par extrapolation des droites obtenues à l'axe C_{inh}/θ (figures 3.21 A et B), nous ont enfin permis de déterminer les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° à partir de l'équation [2,50] :

$$K'_{ads} = \frac{1}{C_{Solvant}} \exp(-\Delta G_{ads}^{\circ}/RT)$$

R étant la constante des gaz parfaits en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T la température en K et C_{Solvant} la concentration molaire du solvant (égale à $55,5 \text{ mol L}^{-1}$ dans le cas de l'eau).

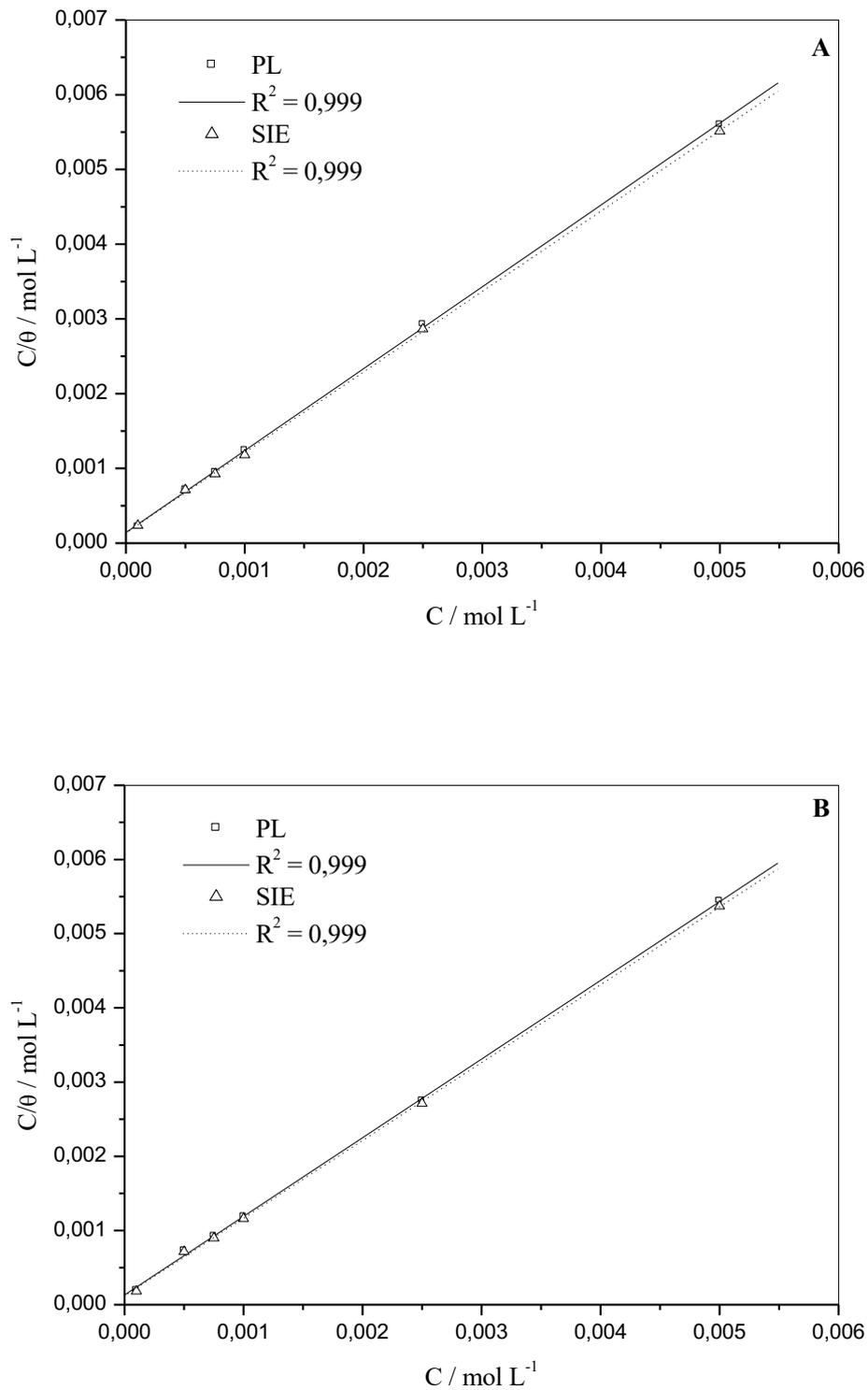


Figure 3.21. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1 M en présence du MBSH (A) et du MpTSH (B), obtenu à 30°C par PL et par SIE.

Le tableau 3.9 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, obtenues pour le MBSH et le MpTSH par les différentes techniques d'études (PPD, PL et SIE).

Table 3.9. Coefficients d'adsorption et paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBSH et du MpTSH sur l'acier XC38 dans HCl 1 M à 30 °C, obtenus par PPD, PL et SIE.

| | Technique | Pente | R^2 | K_{ads} ($L \text{ mol}^{-1}$) | K'_{ads} ($L \text{ mol}^{-1}$) | ΔG_{ads}° ($kJ \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|-------|-----------|-------|---------|---------------------------------------|--|--|
| MBSH | PPD | 1,07 | 0,99964 | 7684 | 8228 | -32,83 |
| | PL | 1,09 | 0,99987 | 7051 | 7731 | -32,67 |
| | SIE | 1,08 | 0,99990 | 7323 | 7887 | -32,72 |
| MpTSH | PPD | 1,03 | 0,99989 | 8183 | 8453 | -32,90 |
| | PL | 1,06 | 0,99982 | 7490 | 7933 | -32,74 |
| | SIE | 1,05 | 0,99980 | 8217 | 8606 | -32,94 |

L'analyse de ces différents résultats montre que :

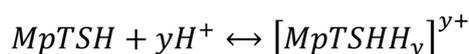
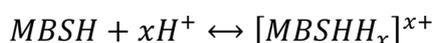
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, obtenues par les trois méthodes d'étude (PPD, PL et SIE), sont en très bon accord.
- Les valeurs élevées du coefficient d'adsorption obtenues pour le MpTSH et le MBSH suggèrent une adsorption efficace et donc de bonnes performances d'inhibition pour les deux sulfonohydrazides. Ces valeurs sont par ailleurs légèrement plus élevées dans le cas du MpTSH. Ce résultat indique une plus forte adsorption sur la surface de l'acier et donc une meilleure efficacité inhibitrice de cet inhibiteur, comparé au MBSH.
- Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° traduisent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- Les valeurs moyennes de ΔG_{ads}° pour les composés MBSH et MpTSH sont respectivement égales à -32,74 et -32,86 kJ/mol. Ce résultat indique que le processus d'adsorption de ces inhibiteurs implique à la fois des mécanismes de physisorption et de chimisorption. En effet, des valeurs de ΔG_{ads}° voisines ou supérieures à -20 kJ/mol sont généralement attribuées à la

physisorption qui implique des interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique chargée, alors que celles voisines ou inférieures à -40 kJ/mole sont associés à la chimisorption qui implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules inhibitrices et les atomes métalliques de surface avec formation de liaisons covalentes ou de coordination. Des valeurs de ΔG_{ads}° intermédiaires sont attribuées aux mécanismes d'adsorption physiques et chimiques [2,13,14,17,21,32]. Un comportement similaire a été rapporté dans le cas de la plupart des inhibiteurs à base d'hydrazide qui s'adsorbent sur la surface de l'acier via des interactions complexes impliquant à la fois des processus de physisorption et de chimisorption [19,21,29,32,44].

3.3.6. Mécanisme d'action

Les résultats obtenus jusque-là montrent que les dérivés hydrazides MBSH et MpTSH s'adsorbent physiquement et chimiquement sur la surface de l'acier XC38 et agissent par simple blocage des sites actifs de cette surface. Bien que le mode de physisorption soit soutenu par l'augmentation de l'énergie d'activation de la corrosion en présence de ces deux inhibiteurs et par la diminution de leur efficacité inhibitrice à mesure que la température du milieu corrosif augmente, les valeurs intermédiaires de l'énergie libre d'adsorption obtenues pour ces deux composés montrent que leur adsorption est bien complexe et implique à la fois des mécanismes de physisorption et de chimisorption.

Les composés organiques peuvent en effet exister en milieu acide sous forme moléculaire ou ionique. La forme ionique résulte de la dissociation de la molécule ($InhH \leftrightarrow Inh^{-} + H^{+}$) ou de sa protonation ($Inh + H^{+} \leftrightarrow InhH^{+}$). Dans la présente étude, le MBSH et le MpTSH peuvent exister en milieu HCl 1 M sous la forme de cations en équilibre avec les molécules neutres correspondantes selon :



Chacun de ces deux inhibiteurs peut donc s'adsorber à l'interface électrode-électrolyte par un et / ou plusieurs des mécanismes suivants [2,15,16,32,43,45] :

- Physisorption grâce aux interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices protonées chargées positivement et la surface métallique recouverte d'ions chlorure et donc chargée négativement. Les ions Cl^{-} préalablement adsorbés sur la surface métallique

chargée positivement en milieu acide, peuvent en effet faciliter l'adsorption des cations de l'inhibiteur.

- Chimisorption par mise en commun ou par interactions entre les orbitales d vacantes des atomes de fer superficiels et les doublets d'électrons non liants des hétéroatomes du MBSH et du MpTSH sous leur forme neutre (O, N et S) et / ou les électrons π de leurs noyaux aromatiques ou de leur groupement azométhine.

Afin de mieux comprendre les interactions entre l'adsorbat (l'inhibiteur) et l'adsorbant (l'acier) à l'échelle moléculaire, des calculs théoriques par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été entrepris. Ils feront l'objet du prochain chapitre.

3.4. Conclusion

Nous nous sommes attachés dans le présent travail à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par quatre dérivés sulfonohydrazide (BSH, pTSH, MBSH et MpTSH) dans l'acide HCl 1 M. Pour y parvenir, des méthodes électrochimiques telles que la polarisation linéaire, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées. Cette étude a montré que :

- Les composés BSH et pTSH sont stimulateurs de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M et à 30 °C. Ces deux composés accélèrent en effet la réaction anodique de dissolution du métal, pratiquement dans toute la gamme de concentrations testées. La stimulation de la corrosion de l'acier serait causée par la présence de produits de décomposition de ces molécules soufrées en milieu acide (tels que H₂S) qui peuvent contribuer directement ou indirectement à l'augmentation de la vitesse de corrosion.
- Contrairement aux dérivés BSH et pTSH, le MBSH et le MpTSH sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide. Leur efficacité inhibitrice augmente avec leur concentration et atteint une valeur maximale de 93,2% et de 90,6% (moyenne des résultats trouvés par les trois méthodes d'investigation) respectivement pour le MpTSH et le MBSH à la concentration de 5 mM. L'efficacité inhibitrice des quatre composés testés croit dans le sens : $BSH < pTSH < MBSH < MpTSH$.
- Le pouvoir protecteur élevé du MpTSH comparé au MBSH, serait probablement dû à la présence du groupement méthyle, unique différence structurale entre ces deux composés, en position para du cycle benzénique du MpTSH. Ce groupement donneur d'électrons

augmenterait la densité électronique autour du cycle aromatique et favoriserait par conséquent une plus forte adsorption du MpTSH sur la surface du métal.

- L'ajout du MBSH et du MpTSH à la solution acide induit une augmentation de la résistance de polarisation et de la résistance de transfert de charge, conjointement à une diminution de la capacité de double couche.
- Les hydrazides MBSH et MpTSH présentent un caractère d'inhibition mixte dans HCl 1 M. Leur ajout à la solution acide se traduit par une diminution des deux courants partiels anodique et cathodique ainsi qu'un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ces deux composés agissent de surcroît par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier puisque leur addition n'affecte ni la réaction de dissolution de l'acier ni le mécanisme de décharge des protons.
- L'efficacité inhibitrice du MBSH et du MpTSH diminue avec la température du milieu agressif et atteint respectivement 54,9 et 56,4 % (moyenne des résultats trouvés par les trois méthodes d'investigation) à la concentration 5 mM et à 50°C.
- L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du MBSH et du MpTSH à la surface de l'acier est spontanée (valeurs de ΔG_{ads}° négatives) et se fait selon le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physico-chimique de l'adsorption du MBSH et du MpTSH sur la surface de l'acier XC38 : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de ces deux inhibiteurs qu'en leur absence (physisorption) ; la diminution de leur efficacité inhibitrice à mesure que la température du milieu corrosif augmente (physisorption) ; les valeurs intermédiaires (entre -20 et -40 kJ/mole) de l'énergie libre d'adsorption (adsorption mixte).
- Les résultats trouvés par les trois méthodes d'étude (PPD, PL et SIE) sont en très bon accord.

Références bibliographiques

- [1]. M.R. Vinutha and T.V. Venkatesha. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media. *Port. Electrochim. Acta.* **2016**; 34(3):157–184.
- [2]. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*. 1st Edition. Elsevier Inc. Amsterdam. **2020**.
- [3]. C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*. In *Traité Matériaux : Corrosion Vieillissement. Techniques de l'ingénieur*. **1990** ; COR1005 v1-14.

- [4]. C. Verma, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso et al. Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review. *J. Mol. Liq.* **2018**; (251):100–118.
- [5]. M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, et al. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. *J. Mol. Liq.* **2018**; (256):565–573.
- [6]. T.J. Harvey, F.C. Walsh and A.H. Nahlé. A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. *J. Mol. Liq.* **2018**; (266):160–175.
- [7]. P. Shetty. Hydrazide Derivatives: An Overview of Their Inhibition Activity against Acid Corrosion of Mild Steel. *S. Afr. J. Chem.* **2018**; (71):46–50.
- [8]. R. Narang, B. Narasimhan and S. Sharma. A Review on Biological Activities and Chemical Synthesis of Hydrazide Derivatives. *Curr. Med. Chem.* **2012**; (19):569–612.
- [9]. F.L. Yang and S.K. Tian. Sulfonyl hydrazides as sulfonyl sources in organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* **2017**;(58):487–504.
- [10]. S. Murtaza, S. Shamim, N. Kousar, et al. Synthesis, biological investigation, calf thymus DNA binding and docking studies of the sulfonyl hydrazides and their derivatives. *J. Mol. Struct.* **2016**; (1107):99–108.
- [11]. L. Larabi, Y. Harek, A. Reguig, et al. Synthesis, structural study and electrochemical properties of coppe (II) complexes derived from benzene- and p-toluenesulphonylhydrazone. *J. Serb. Chem. Soc.* **2003**; (68):85–96.
- [12]. C. Verma, I.B. Obot, I. Bahadur, et al. Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steel surface in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo Simulation studies. *Appl. Surf. Sci.* **2018**; (457):134–149.
- [13]. M.E. Mashuga, L. O. Olasunkanmi and E.E. Ebenso. Experimental and theoretical investigation of the inhibitory effect of new pyridazine derivatives for the corrosion of mild steel in 1 M HCl. *J. Mol. Struct.* **2017**; (1136) 127–139.
- [14]. T.K. Chaitra, K.N. Mohana and H.C. Tandon. Evaluation of newly synthesized hydrazones as mild steel corrosion inhibitors by adsorption, electrochemical, quantum chemical and morphological studies. *Arab. J. Basic Appl. Sci.* **2018**; (25):45–55.
- [15]. D.K. Singh, E.E. Ebenso, M.K. Singh, et al. Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* **2018**; (250):88–99.
- [16]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative. *Arab. J. Chem.* **2017**; (10):653–663.

- [17]. D.K. Singh, S. Kumar, G. Udayabhan, et al. 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: An experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **2016**;(216):738–746.
- [18]. P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao et al. Inhibition Behaviour of 2-[(2-Methylquinolin-8-yl) Oxy] Acetohydrazone on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Trans. Indian Inst. Met.* **2016**; (70):1139–1150.
- [19]. M. Yadav, R.R. Sinha, S. Kumar, et al. Synthesis and application of new aceto hydrazone derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: insight from electrochemical and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* **2015**; (208):322–332.
- [20]. P. Mohan, R. Usha, G. Paruthimal Kalaignan et al. Inhibition Effect of Benzohydrazone Derivatives on Corrosion Behaviour of Mild Steel in 1 M HCl. *J. Chem.* **2013**; (2013):1–7.
- [21]. A.S. Fouda, M.T. Mohamed and M.R. Soltan. Role of some benzo hydrazone derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2013**; 4 (2):61–70.
- [22]. F.B. Mansfeld. *Corrosion Mechanisms (Chemical industries; 28)*. Marcel Dekker Inc. **1986**; p.134–135.
- [23]. S. Rengamani, S. Muralidharan, M. Anbu Kulandainathan et al. Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions. *J. Appl. Electrochem.* **1994**; 24(4):355–360.
- [24]. M. El Azhar, M. Traisnel, B. Mernari, et al. Electrochemical and XPS studies of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3, 4-thiadiazoles adsorption on mild steel in perchloric acid solution. *Appl. Surf. Sci.* **2002**; (185):197–205.
- [25]. F.M. Donahue, A. Akiyama and K. Nobe. Theory of Organic Corrosion Inhibitors: II . Electrochemical Characteristics of Iron in Acidic Solutions Containing Ring-Substituted Anilines. *J. Electrochem. Soc.* **1967**; 114(10):1006-1011.
- [26]. O. Benali, L. Larabi and Y. Harek. Adsorption and inhibitive corrosion properties of thiourea derivatives on cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions. *J. Appl. Electrochem.* **2009**; (39):769–778.
- [27]. M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi et al. Investigation of the inhibitive effect of substituted oxadiazoles on the corrosion of mild steel in HCl medium. *Corros. Sci.* **2001**; (43):951–962.
- [28]. A.A. Al-Amiery, F.A. Binti Kassim, A.A.H. Kadhum et al. Synthesis and characterization of a novel eco-friendly corrosion inhibition for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Sci. Rep.* **2016**; (6):1–13.
- [29]. T.K. Chaitra, K.N. Mohana, D.M. Gurudatt, et al. Inhibition activity of new thiazole hydrazones towards mild steel corrosion in acid media by thermodynamic,

- electrochemical and quantum chemical methods. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2016**; (67):521–531.
- [30]. C.B.P. Kumar and K.N. Mohana. Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2014**; (45):1031–1042.
- [31]. V. Ramesh Saliyan and A.V. Adhikari. *N'*-[4-(diethylamino)benzylidene]-3-[[8-(trifluoro-methyl)quinolin-4-yl]thio]propano hydrazide as an effective inhibitor of mild steel corrosion in acid media. *Mater. Chem. Phys.* **2009**; (115):618–627.
- [32]. H. Lgaz, I.M. Chung, M.R. Albayati, et al. Improved Corrosion Resistance of Mild Steel in Acidic Solution by Hydrazone Derivatives: An Experimental and Computational Study. *Arab. J. Chem.* **2020**; 13(1):2934–2954.
- [33]. Z.A. Abdallah, M.S. Mohamed Ahmed and M.M. Saleh. Organic synthesis and inhibition action of novel hydrazide derivative for mild steel corrosion in acid solutions. *Mater. Chem. Phys.* **2016**; (174):91–99.
- [34]. J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* **1987**; (223):25–50.
- [35]. H. Ma, X. Cheng, G. Li, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. *Corros. Sci.* **2000**; (42):1669–1683.
- [36]. A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, et al. New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies. *Corros. Sci.* **2015**; (90):572–584.
- [37]. A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva et al. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corros. Sci.* **2003**; 45(1),33–58.
- [38]. F. Bentiss, M. Lebrini and M. Lagrenée. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corros. Sci.* **2005**; 47(12):2915–2931.
- [39]. J. Ishwara Bhat and Vijaya D. P. Alva. Inhibiting Effect of Nicotinic Acid Hydrazide on Corrosion of Aluminum and Mild Steel in Acidic Medium. *J. Korean Chem. Soc.* **2014**; (58):85–91.
- [40]. A.S. Fouda, M. Abdallah and A. Attia. Inhibition of carbon steel corrosion by some cyanoacetohydrazide derivatives in HCl solution. *Chem. Eng. Commun.* **2010**; (197):1091–1108.
- [41]. A.V. Shanbhag, T.V. Venkatesha, R.A. Prabhu, et al. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using hydrazide derivatives, *J. Appl. Electrochem.* **2008**; (38):279–287.
- [42]. M.A. Quraishi, R. Sardar and D. Jamal. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some aromatic hydrazides. *Mater. Chem. Phys.* **2001**; (71):309–313.

- [43]. A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi et al. Inhibitory effect of a new isoniazid derivative as an effective inhibitor for mild steel corrosion in 1.0 M HCl: combined experimental and computational study. *Res. Chem. Intermed.* **2020**; (46):2919–2950.
- [44]. M.P. Chakravarthy and K.N. Mohana. Inhibition Behaviour of Some Isonicotinic Acid Hydrazides on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Int. J. Corros.* **2013**; (5-6):1–13.
- [45]. P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao et al. Synthesis, characterization and anticorrosion behaviour of a novel hydrazide derivative on mild steel in hydrochloric acid medium. *Bull. Mater. Sci.* **2020**; 43(46):1–14.
- [46]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Corrosion inhibition effect of 4-hydroxy-N'-[(E)-(1H-indole-2-ylmethylidene)] benzohydrazide on mild steel in hydrochloric acid solution. *Inter. J. Corros.* **2014**; (2014):1–11.
- [47]. N.K. Mohd, M.J. Ghazali, S.K. Yeong et al. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution using fatty acid derivatives. *J. Oil Palm Res.* **2017**; 29(1):97–109.
- [48]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Electrochemical investigation of hydrazide derivative as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium. *Indian J. Chem. Technol.* **2016**; (23):196–203.
- [49]. V. Ramesh Saliyan and A.V. Adhikari. Inhibition of corrosion of mild steel in acid media by N'-benzylidene-3-(quinolin-4-ylthio)propanohydrazide. *Bull. Mater. Sci.* **2008**; 31(4):699–711.
- [50]. L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, et al. Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Prog. Org. Coat.* **2005**; (54):256–26.
- [51]. L. Larabi, O. Benali and Y. Harek. Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphthyl N'-phenylthiourea. *Materials Letters.* **2007**; 61(14-15):3287–3291.
- [52]. O. Radovici. In: *Proceedings of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors.* Ann. Univ. Ferrara (Italy). **1965**, p. 178.
- [53]. V. Ramesh Saliyan and A.V. Adhikari. Quinolin-5-ylmethylene-3-[[8-(trifluoromethyl)-quinolin-4-yl]thio} propanohydrazide as an effective inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. *Corros. Sci.* **2008**; (50):55–61.
- [54]. Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, et al. A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *Desalination.* **2009**; 237(1-3):175–189.
- [55]. E.E.Oguzie, Y. Li and F.H. Wang. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion. *J. Coll. Interf. Sci.* **2007**; 310 (1):90–98.

- [56]. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, et al. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.* **2008**; 50(8):2172–2181.
- [57]. L. Larabi, O. Benali and Y. Harek. Corrosion Inhibition of Copper in 1 M HNO₃ solution by N-Phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-Phenylhydrazide N'-Phenylthiosemicarbazide. *Port. Electrochim. Acta* **2006**; 24, 337–346.
- [58]. S. Cheng, S. Chen, T. Liu et al. Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Mater. Lett.* **2007**; 61(14-15):3276–3280.

Chapitre 4

Chapitre 4. Étude théorique par DFT de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M par des dérivés hydrazides

4.1. Introduction

Parmi les méthodes les plus utilisées en modélisation des systèmes moléculaires, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT est désormais devenue un outil presque incontournable d'aide à l'analyse et à l'interprétation des données expérimentales dans le domaine de l'inhibition de la corrosion. Son application dans ce domaine ne s'est généralisée qu'à partir des années 2000 comme illustré sur la figure 4.1 [1-3]. La plupart des travaux récemment publiés sur les inhibiteurs de corrosion combinent en ce sens des approches expérimentales et numériques pour comprendre le mécanisme anticorrosif des inhibiteurs.

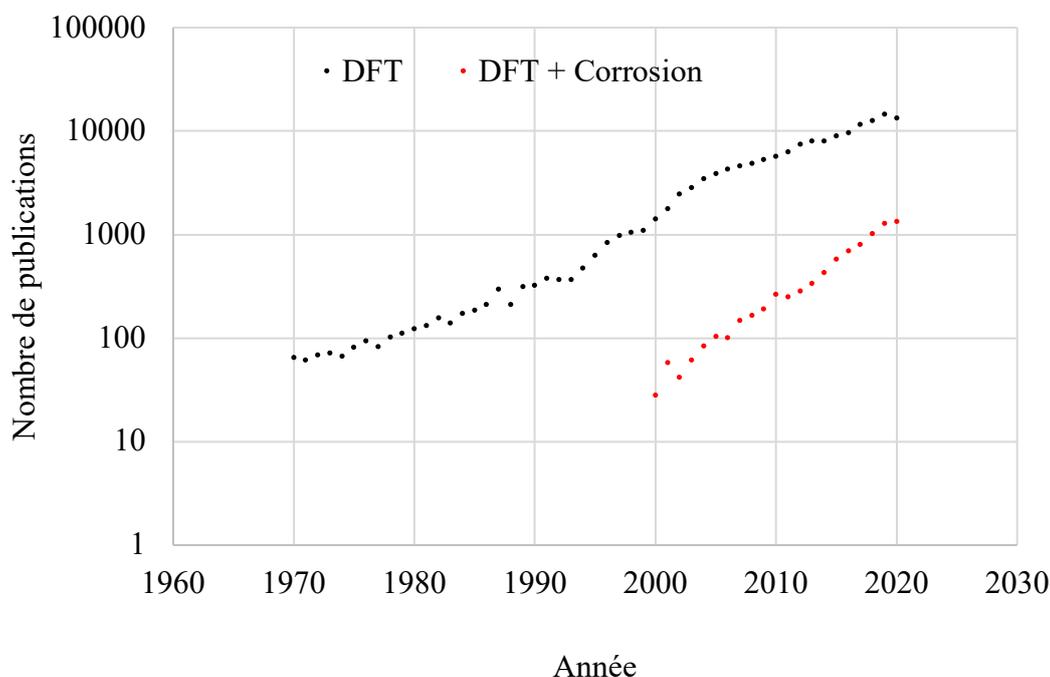


Figure 4.1. Évolution du nombre de publications portant sur la DFT ou sur la DFT et la corrosion durant les cinquante dernières années.

Les raisons de la popularité grandissante de la DFT tiennent au fait que cette technique offre un très bon compromis entre précision et temps (et donc coût) de calcul, permettant ainsi de traiter des systèmes réalistes de plusieurs centaines d'atomes, avec la possibilité de prendre en considération l'environnement chimique également. En outre, les capacités prédictives de la

DFT en font une véritable "expérience à l'ordinateur", capable de trier virtuellement les inhibiteurs de corrosion les plus performants, préalablement (voire préférablement) à toute expérimentation. En effet, la DFT permet non seulement de chercher une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice mais aussi de prédire les performances anticorrosion des molécules, voire même de concevoir de nouvelles molécules inhibitrices avant de les tester expérimentalement [3]. En 2008, Gece a été le premier à publier une revue de la littérature sur l'utilisation des méthodes de chimie quantique dans l'étude des inhibiteurs de corrosion [1]. L'objectif principal des premiers travaux était de corréler les performances inhibitrices des molécules à certaines de leurs propriétés quantico-chimiques, telles que le moment dipolaire μ , l'énergie des orbitales moléculaires la plus haute occupée par les électrons E_{HOMO} (Highest Occupied Molecular Orbital) et la plus basse inoccupée E_{LUMO} (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ainsi que l'écart énergétique entre ces deux niveaux énergétiques $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$. La tendance générale qui ressort de ces études est qu'une géométrie plane, un niveau HOMO élevé, un niveau LUMO faible et une faible énergie du gap entre les deux orbitales HOMO et LUMO, sont associés à de meilleures performances anticorrosion [4-20]. Les conclusions concernant la relation entre le moment dipolaire et les propriétés inhibitrices des molécules sont à ce jour controversées.

Dans ce contexte, le présent travail a pour objectif d'étudier au moyen de la DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p), la structure moléculaire et les propriétés électroniques des quatre dérivés hydrazides testés précédemment par les méthodes électrochimiques PL, PPD et SIE, à savoir le BSH, le pTSH, le MBSH et le MpTSH. Le but étant de déterminer l'existence d'une corrélation entre leur structure moléculaire et électronique et leur efficacité inhibitrice. Cette étude se veut également une contribution à la compréhension des interactions qui ont lieu à l'interface métal-solution. Ce qui permettrait de fournir une explication aux différences observées entre l'activité inhibitrice ou stimulatrice des quatre inhibiteurs testés vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide. Un mécanisme d'action des hydrazides étudiés sera enfin proposé en se basant sur les résultats obtenus.

4.2. Méthode de calcul

L'optimisation de la géométrie des quatre molécules étudiées et tous les calculs de chimie quantique ont été effectués à l'aide du programme Gaussian-09 avec l'interface de visualisation graphique Gauss View 5.08 (Gaussian Inc.) en utilisant la méthode DFT avec les fonctionnelles hybrides B3LYP (pour échange selon Becke version 3, et corrélation selon Lee, Yang, Parr) et

la base polarisée 6-31G(d,p). L'ancienne notation équivalente à cette base est 6-31G**. Pour décrire une orbitale atomique, la base 6-31G fait intervenir une contraction de 6 gaussiennes pour les états de cœur (couches internes). Les couches de valence sont représentées chacune par une contraction de 3 gaussiennes plus une fonction diffuse [4,21]. Cette base contient de plus des fonctions de polarisation qui tiennent compte de la distorsion du nuage électronique que subit l'atome dans une molécule par rapport à sa symétrie globalement sphérique. La base 6-31G(d,p) ajoute ainsi 6 primitives d'ordre 2 (donc de type d) pour les atomes autres que H, plus des fonctions de type p pour H et He [4,21]. La détermination des charges atomiques a été effectuée en utilisant l'analyse de population de Mulliken.

Les indices quantiques qui ont été évalués sont : le moment dipolaire μ et l'énergie des orbitales frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} . Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour calculer les valeurs de paramètres dérivés qui sont largement utilisés comme descripteurs de la réactivité chimique, à savoir l'énergie du gap ΔE , l'électronégativité χ , l'affinité électronique A , le potentiel d'ionisation I , la dureté η , la mollesse s , l'électrophilie ω et la fraction d'électrons transférés ΔN de la molécule du sulfonohydrizide vers l'atome métallique de fer [22-29]. Ces grandeurs globales sont issues de la DFT conceptuelle (ou DFT interprétative, de l'anglais conceptual DFT) qui s'attache à définir des descripteurs de la réactivité chimique "utiles aux chimistes" pour remplacer le concept des orbitales moléculaires frontières [22,29,30]. Ils représentent un moyen simple pour interpréter et rationaliser le comportement chimique des molécules et les mécanismes réactionnels, sur la base de la théorie HSAB (acronyme de "Hard and Soft Acids and Bases principle" ou principe des acides et bases durs et mous), et son application dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières [23].

La fraction d'électrons transférés ΔN est ainsi calculée à partir de la relation [24,26] :

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

χ_{Fe} et χ_{inh} sont respectivement l'électronégativité absolue du fer et de la molécule étudiée. η_{Fe} et η_{inh} désignent respectivement la dureté absolue du fer et de la molécule inhibitrice. Les valeurs théoriques de χ_{Fe} et η_{Fe} sont égales respectivement à 7 et 0 eV/mol [24,26].

L'électronégativité globale χ et la dureté absolue η des molécules sont liées à l'affinité électronique A et à l'énergie de première ionisation I par les relations [22,25] :

$$\chi = 1/2 (I + A) \text{ et } : \eta = 1/2 (I - A).$$

I et A sont à leur tour égales, au signe près, à E_{HOMO} et E_{LUMO} , selon l'analogie DFT du théorème de Koopmans [22,25] : $I = -E_{HOMO}$ et $A = -E_{LUMO}$.

La mollesse de la molécule s est simplement l'inverse de la dureté : $s = 1/\eta$.

L'indice d'électrophilie global ω , qui mesure la propension d'une entité à accepter des électrons (pouvoir électrophile), est finalement lié à l'électronégativité et à la dureté par la relation [27] :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta}$$

Le diagramme énergétique ci-dessous résume les calculs précédents.

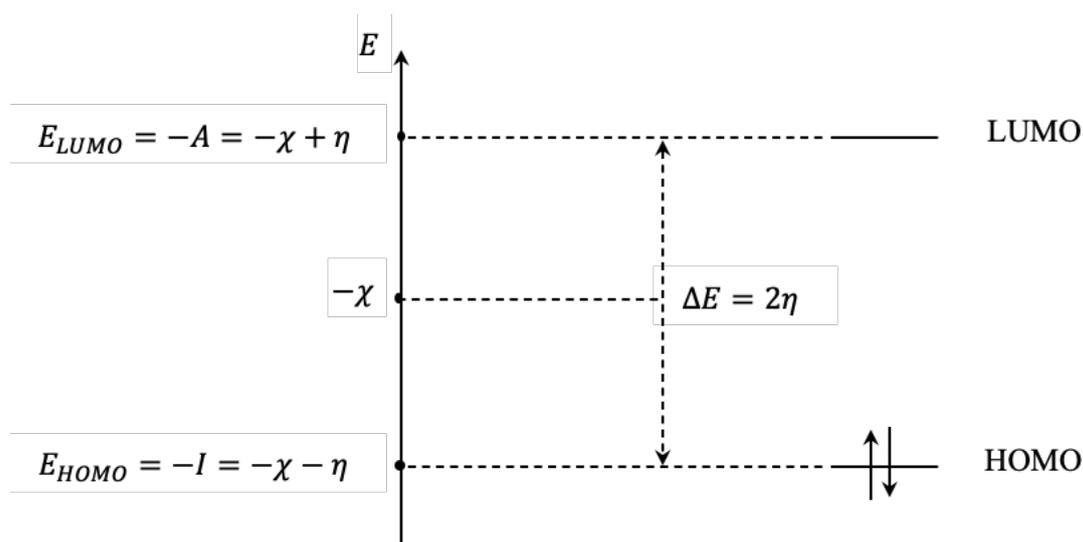


Figure 4.2. Diagramme énergétique montrant les principaux indices quantiques et les descripteurs de réactivité dérivés dans un système d'orbitales moléculaires.

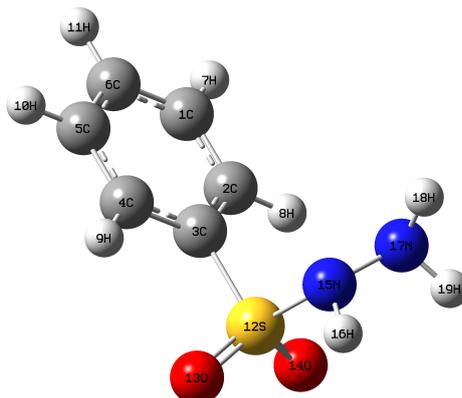
4.3. Résultats et discussion

4.3.1. Géométries optimisées des inhibiteurs étudiés

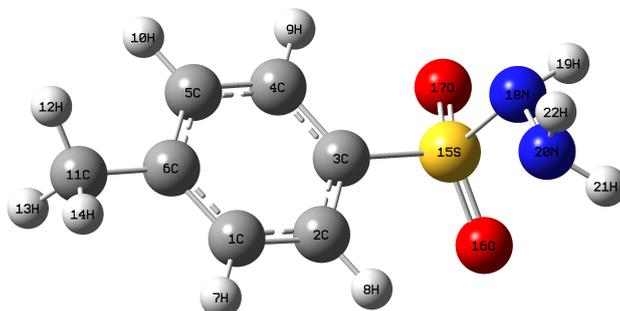
Le principe de l'optimisation de la géométrie consiste à trouver la configuration la plus stable d'un système moléculaire par une procédure de convergence itérative qui déplace les atomes de leurs coordonnées initiales jusqu'à la minimisation des forces agissant entre les noyaux. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule.

Les géométries optimisées des inhibiteurs testés, obtenues par DFT B3LYP/6-31G(d,p), sont présentées dans la figure 4.3. Cette figure montre clairement que les molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH présentent toutes une configuration générale non plane.

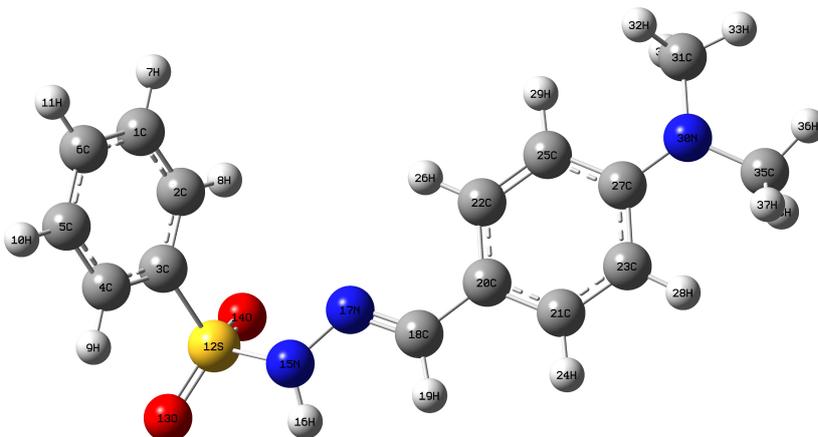
BSH



pTSH



MBSH



MpTSH

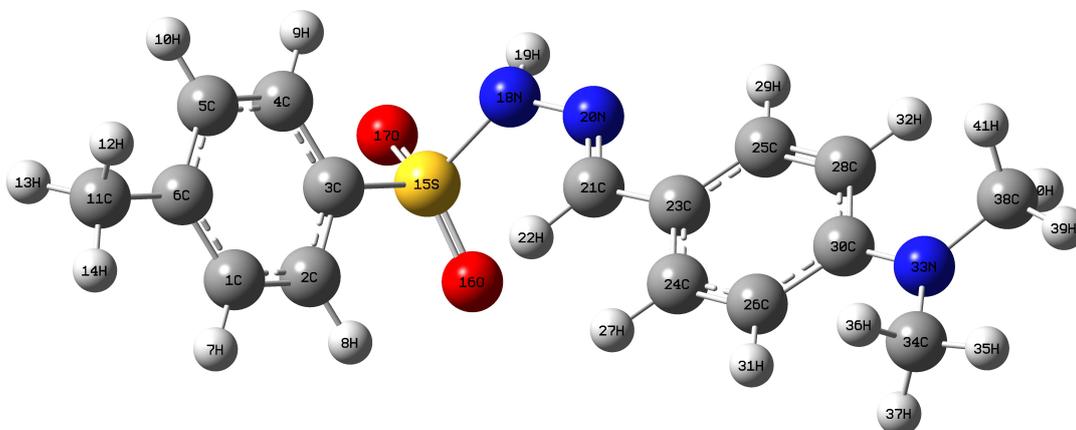


Figure 4.3. Structures optimisées des hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, obtenues par DFT B3LYP/6-31G(d,p).

4.3.2. Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO

Les distributions de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO pour les formes neutres des quatre molécules étudiées sont représentées dans la figure 4.4 pour le BSH et le pTSH et dans la figure 4.5 pour le MBSH et le MpTSH.

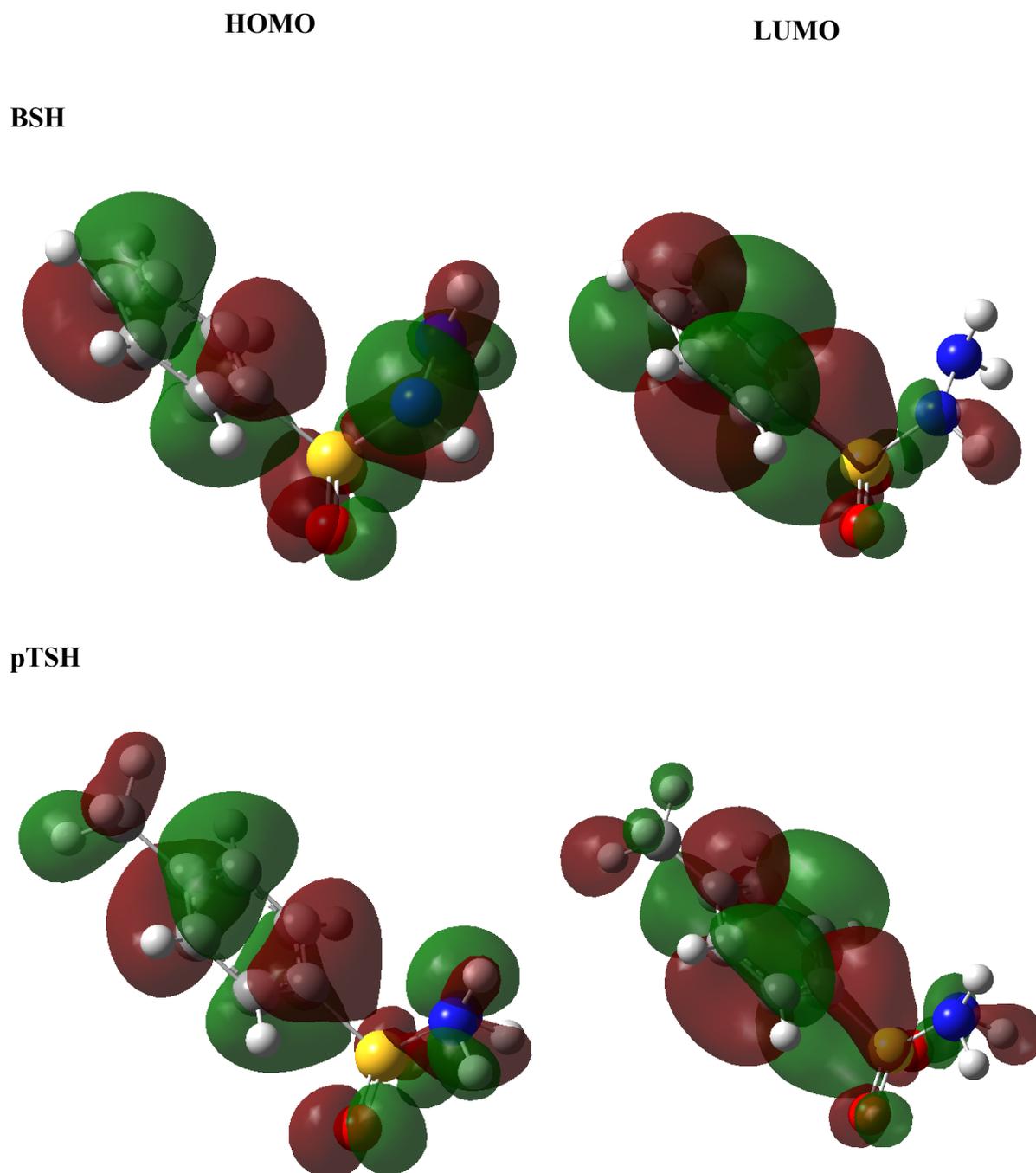
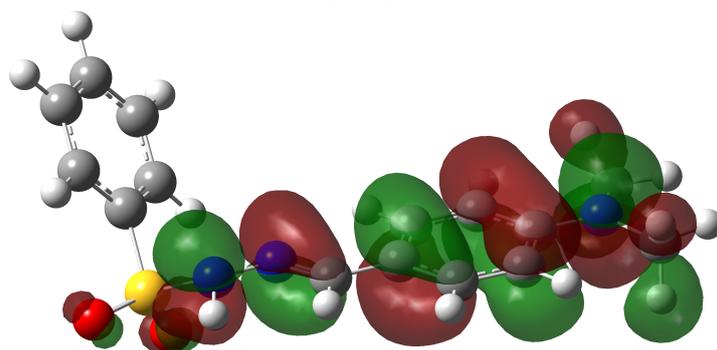


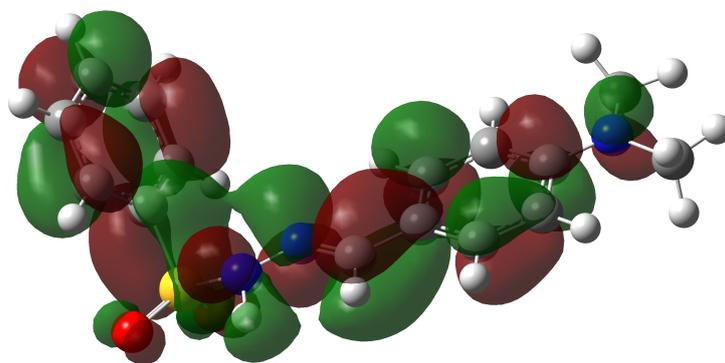
Figure 4.4. Répartition des surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du BSH et du pTSH, obtenue par DFT B3LYP/6-31G(d,p).

MBSH

HOMO

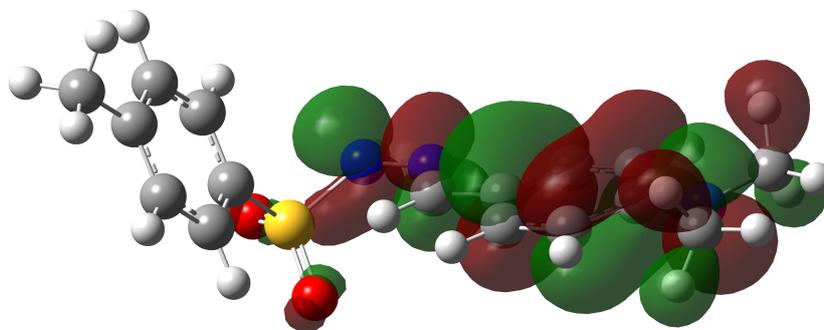


LUMO



MpTSH

HOMO



LUMO

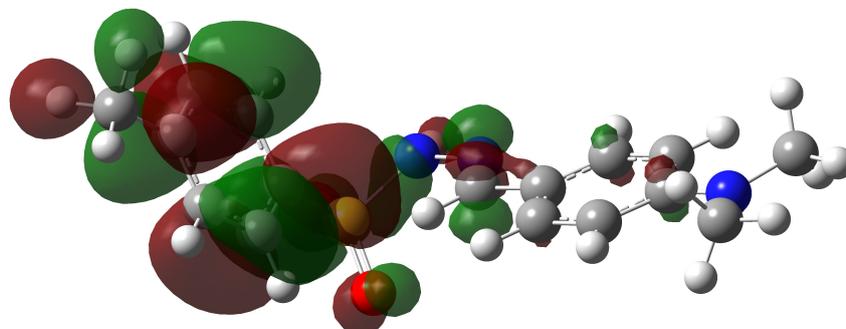


Figure 4.5. Répartition des surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du MBSH et du MpTSH, obtenue par DFT B3LYP/6-31G(d,p).

Comme illustré sur la figure 4.4, les orbitales HOMO et LUMO des deux inhibiteurs BSH et pTSH sont distribuées sur pratiquement l'ensemble de la structure moléculaire de ces deux composés. La densité HOMO la plus élevée se trouve en effet au niveau des groupements phényle ou méthylbenzène et des hétéroatomes N du groupement hydrazine et O du groupement sulfonyle, respectivement dans le cas du BSH et du pTSH. La densité électronique LUMO de ces deux composés est répartie sur l'ensemble de leur structure, de la même manière que leurs orbitales HOMO, à l'exception des hétéroatomes N17 et N20, respectivement dans le cas du BSH et du pTSH. Ces deux molécules peuvent donc en principe donner des électrons aux orbitales 3d partiellement remplies des atomes superficiels du fer via leurs orbitales HOMO (la configuration électronique d'un atome de fer dans son état fondamental étant $[Ar] 3d^6 4s^2$) et accepter les électrons de ces atomes à travers leurs orbitales LUMO. Toutefois, et malgré leur caractère donneur-accepteur, l'étude expérimentale a montré que le BSH et le pTSH stimulent la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M. Ce comportement est probablement dû à leur décomposition dans ce milieu avec dégagement du H₂S.

Par ailleurs, et bien que les géométries optimisées du MBSH et du MpTSH ne soient pas planes, chacune de ces deux molécules présente une structure en forme de "L" avec deux parties presque planes qui contiennent des groupements électro-donneurs (diméthylphénylamine et azométhine) et d'autres accepteurs d'électrons (phényle ou méthylbenzène), pontés par un groupement sulfonyle (figure 4.5). En effet, les orbitales HOMO des inhibiteurs MBSH et MpTSH sont principalement distribuées autour de la partie horizontale qui se compose des groupements conjugués entre eux : l'azométhine et le diméthylphénylamine. Ces sites ont donc la plus forte tendance à interagir avec la surface métallique et sont, par conséquent, les sites privilégiés d'adsorption. La présence conjointe des doublets non liants des atomes d'azote et d'oxygène et celle des électrons π (azométhine et cycles aromatiques) qui peuvent interagir avec les orbitales 3d partiellement remplies des atomes superficiels de Fe, augmente la densité électronique sur cette partie horizontale, et confère un bon pouvoir donneur d'électrons à ces deux dérivés hydrazides.

La densité électronique LUMO est par ailleurs répartie pratiquement sur l'ensemble de la structure moléculaire du MBSH (figure 4.5). Les groupements benzène sulfonohydrazide et phénylamine dans cette molécule peuvent être impliqués dans un processus de rétrodonation qui est dû à un transfert de charge des orbitales des atomes de Fe vers l'orbitale LUMO de cet inhibiteur.

Dans le cas du MpTSH, la densité électronique LUMO est concentrée sur le fragment méthylbenzène sulfonohydrasidique, qui peut être impliqué dans la rétrodonation avec le métal de la même manière que pour le MBSH. Cependant, la possibilité, pour la molécule MpTSH d'accepter, à travers son orbitale LUMO, un transfert de charge de la surface métallique plus facilement que pour le MBSH peut expliquer son efficacité légèrement meilleure (une attaque nucléophile est en effet plus favorable comparé au MBSH à cause de la présence du groupement électrodonneur méthyle). Toutes ces observations sont confirmées ci-dessous par la détermination des charges atomiques et par le calcul des paramètres quanto-chimiques et des indices de réactivité chimique dérivés.

4.3.3. Charges atomiques de Mulliken

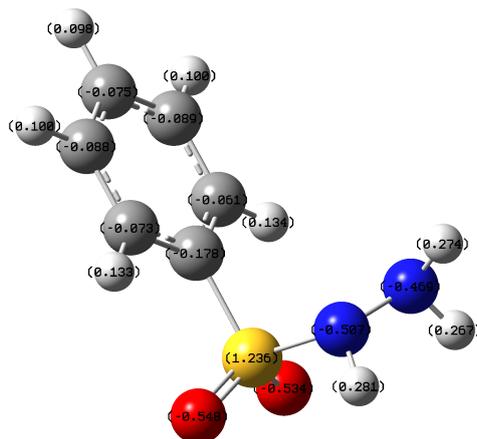
Tout comme la distribution de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO, l'évaluation des charges atomiques de la molécule inhibitrice permet de déterminer les sites réactifs les plus importants de cette molécule qui jouent le rôle de centres d'adsorption sur la surface métallique [10,13,17]. Le tableau 4.1 regroupe les valeurs des charges atomiques de Mulliken des molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH. La figure 4.8 présente la distribution des charges atomiques correspondantes à chacun de ces inhibiteurs.

L'examen des résultats obtenus montre qu'il existe plusieurs centres actifs probables dans les molécules d'inhibiteurs BSH, pTSH, MBSH et MpTSH. Les données de la littérature indiquent en effet que plus la charge atomique du centre adsorbé est négative, plus cet atome donne facilement ses électrons aux orbitales d inoccupées du métal [10,13,17]. Dans les molécules étudiées, les charges négatives les plus élevées sont portées par les atomes d'**oxygène** du groupement sulfonyle, les atomes d'**azote** des groupements azométhine ou diméthylephénylamine, et certains atomes de **carbone** (en particulier ceux du substituant méthyle dans le pTSH et le MpTSH, qui les différencie des composés BSH et MBSH ; ceux directement liés au groupement sulfonyle ; et ceux du groupement diméthylamine). C'est le cas en particulier des atomes O13, O14, N15, N17 et C3 dans l'hydrazide BSH, des atomes O17, O16, N18, N20, C11 dans le pTSH, des atomes O13, O14, N30, N15, N17, C11 et C3 dans le MBSH et des atomes O16, O17, N18, N33, N20 et C11 dans le MpTSH. L'attaque électrophile se produirait donc probablement sur ces centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface de l'acier. Il s'agit donc des sites les plus réactifs pour l'adsorption des sulfonohydrasides à la surface du métal.

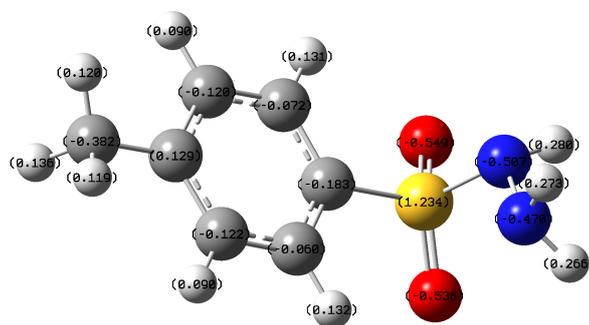
Tableau 4.1. Charges atomiques de Mulliken calculées par DFT B3LYP/6-31G(d,p) pour les molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH.

| BSH | | pTSH | | MBSH | | MpTSH | |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Atome | Charge | Atome | Charge | Atome | Charge | Atome | Charge |
| O13 | -0,548 | O17 | -0,549 | O13 | -0,549 | O17 | -0,539 |
| O14 | -0,534 | O16 | -0,536 | O14 | -0,514 | O16 | -0,535 |
| N15 | -0,507 | N18 | -0,507 | N30 | -0,507 | N18 | -0,508 |
| N17 | -0,469 | N20 | -0,470 | N15 | -0,475 | N33 | -0,507 |
| C3 | -0,178 | C11 | -0,382 | N17 | -0,278 | N20 | -0,311 |
| C1 | -0,089 | C3 | -0,183 | C3 | -0,181 | C11 | -0,383 |
| C5 | -0,088 | C1 | -0,122 | C31 | -0,169 | C3 | -0,191 |
| C6 | -0,075 | C5 | -0,120 | C35 | -0,169 | C38 | -0,168 |
| C4 | -0,073 | C4 | -0,072 | C21 | -0,145 | C34 | -0,168 |
| C2 | -0,061 | C2 | -0,060 | C23 | -0,138 | C24 | -0,146 |
| S12 | 1,236 | C6 | 0,129 | C25 | -0,131 | C26 | -0,137 |
| | | S15 | 1,234 | C22 | -0,121 | C28 | -0,133 |
| | | | | C1 | -0,088 | C25 | -0,120 |
| | | | | C5 | -0,087 | C1 | -0,120 |
| | | | | C6 | -0,074 | C5 | -0,118 |
| | | | | C4 | -0,070 | C2 | -0,080 |
| | | | | C2 | -0,064 | C4 | -0,057 |
| | | | | C27 | 0,353 | C30 | 0,352 |
| | | | | C20 | 0,104 | C6 | 0,130 |
| | | | | C18 | 0,101 | C21 | 0,121 |
| | | | | S12 | 1,236 | C23 | 0,099 |
| | | | | | | S15 | 1,251 |

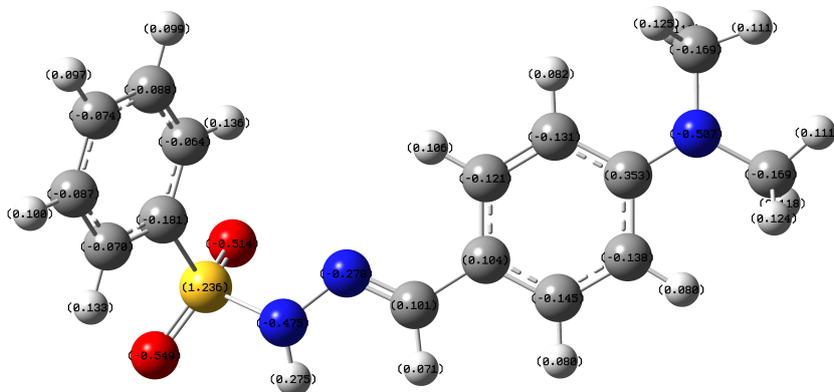
BSH



pTSH



MBSH



MpTSH

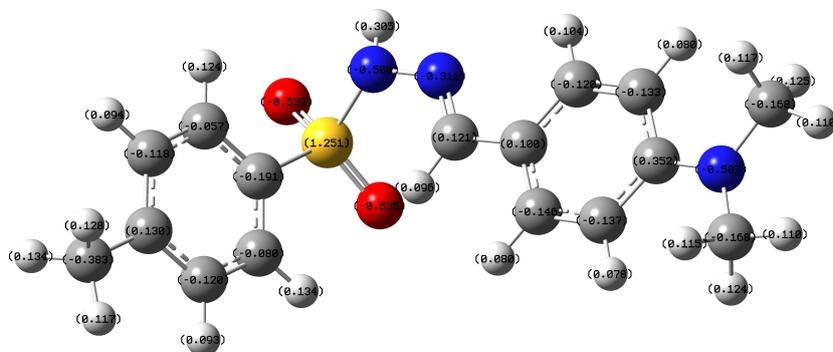


Figure 4.6. Distribution des charges atomiques des molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, obtenue par DFT B3LYP/6-31G(d,p).

4.3.4. Paramètres chimiques quantiques et descripteurs de réactivité dérivant de la DFT

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique est associé à son adsorption à la surface du métal par l'intermédiaire d'interactions interfaciales de type donneur-accepteur entre les orbitales moléculaires de l'inhibiteur et les orbitales 3d vacantes ou 4s remplies des atomes superficiels du métal. La détermination des paramètres quanto-chimiques de ces molécules est un moyen d'aide à la compréhension de ces interactions. Le tableau 4.2 regroupe à cet effet les paramètres chimiques quantiques calculés pour chacun des quatre composés testés, ainsi que les indices globaux qui décrivent la réactivité de ces molécules. Ce tableau présente également les valeurs des efficacités inhibitrices, obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique, de l'acier XC38 en présence de ces inhibiteurs à la concentration 5 mM en milieu HCl 1 M à 30°C.

Tableau 4.2. Efficacités inhibitrices obtenues par SIE, pour l'acier XC38 en milieu HCl 1 M à 30°C, en présence de 5 mM en BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, et valeurs des indices quantiques (E_{LUMO} , E_{HOMO} , E_T , et ΔE) obtenus par DFT B3LYP/6-31G(d,p) et des indices de réactivité globaux dérivés (μ , η , σ , I , A , χ , ω et N).

| Dérivé hydrazide | BSH | pTSH | MBSH | MpTSH |
|--|----------|----------|---------|---------|
| Efficacité inhibitrice (EI , %) | Agressif | Agressif | 90,7 | 93,1 |
| Énergie LUMO (E_{LUMO} , eV) | -0,96 | -0,84 | -0,92 | -0,99 |
| Énergie HOMO (E_{HOMO} , eV) | -7,16 | -6,91 | -5,12 | -5,01 |
| Énergie du gap (ΔE , eV) | 6,20 | 6,07 | 4,21 | 4,02 |
| Énergie totale ($E_T \cdot 10^{-3}$, eV) | -24,26 | - 25,33 | - 35,23 | - 36,30 |
| Moment dipolaire (μ , D) | 4,36 | 4,56 | 6,79 | 6,71 |
| Dureté (η , eV) | 3,10 | 3,03 | 2,11 | 2,01 |
| Mollesse (s , eV ⁻¹) | 0,32 | 0,33 | 0,47 | 0,49 |
| Énergie d'ionisation (I , eV) | 7,16 | 6,91 | 5,12 | 5,01 |
| Affinité (A , eV) | 0,96 | 0,84 | 0,92 | 0,99 |
| Électronégativité (χ , eV) | 4,06 | 3,88 | 3,02 | 3,00 |
| Indice d'électrophilie (ω , eV) | 2,66 | 2,48 | 2,16 | 2,24 |
| Nombre d'électrons transférés (ΔN) | 0,47 | 0,51 | 0,94 | 0,99 |

Une première inspection du tableau 4.1 montre, comme on pouvait s'y attendre, que les valeurs des indices quantiques et des descripteurs chimiques des molécules BSH et pTSH d'une part et MBSH et MpTSH d'autre part sont très proches. Ceci est probablement dû à la similitude

structurale de ces quatre inhibiteurs, pris deux par deux. Néanmoins, il ressort clairement de ce tableau que la molécule MpTSH, comparée aux trois autres molécules testées, présente les valeurs les plus élevées de E_{HOMO} , de l'affinité électronique, de la mollesse, de l'électrophilie et du nombre fractionnaire d'électrons transférés au métal. Ce dérivé hydrazide a également les valeurs les plus faibles de l'énergie totale, l'énergie du gap, E_{LUMO} , l'énergie d'ionisation, l'électronégativité, le moment dipolaire et la dureté. Ces résultats suggèrent que l'inhibiteur MpTSH est le plus réactif et présente un pouvoir donneur d'électrons plus fort comparé aux autres molécules étudiées, en particulier le MBSH, ce qui explique ses performances anticorrosion plus élevées. Ces constatations sont explicitées plus en détail ci-après.

□ **Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO :** Selon le théorème des orbitales moléculaires frontières de Fukui sur la réactivité chimique, l'état de transition est modélisé par un complexe formé par les réactifs. La formation de cet état implique un échange d'électrons entre les orbitales frontières HOMO du donneur (nucléophile) et LUMO de l'accepteur (électrophile). La réaction la plus probable étant celle qui correspond au plus faible écart énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO [4,6,23].

Dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, l'aptitude d'une molécule à former des liaisons avec une surface métallique dépendrait ainsi de la valeur de l'énergie des deux orbitales frontières HOMO et LUMO. L'orbitale HOMO traduit le caractère électrodonneur (nucléophile) de la molécule. Plus son énergie E_{HOMO} est grande, plus la molécule cédera facilement des électrons à un accepteur approprié qui a une orbitale LUMO vacante et de faible énergie. Des valeurs élevées de E_{HOMO} sont ainsi associées à une adsorption plus facile sur la surface métallique et donc à une meilleure efficacité d'inhibition. À l'inverse, l'orbitale LUMO traduit le caractère électroaccepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale moléculaire E_{LUMO} est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons des atomes métalliques superficiels [4-6,10,15,19].

Les résultats obtenus montrent une bonne corrélation entre E_{HOMO} et le pouvoir protecteur des quatre composés testés. Plus l'énergie E_{HOMO} augmente plus l'efficacité inhibitrice évolue dans l'ordre croissant (tableau 4.1) :



L'hydrazide MpTSH a donc la valeur la plus élevée de E_{HOMO} . Ce résultat concorde avec les observations expérimentales puisque ce composé présente l'efficacité inhibitrice la plus élevée

($EI\% = 93,1\%$). L'introduction du groupement méthyle dans le MpTSH a de toute évidence renforcé le pouvoir électrodonneur de cette molécule et donc la force des interactions entre cet inhibiteur et la surface de l'acier.

L'hydrazide MpTSH possède également la valeur la plus basse de E_{LUMO} . Elle est égale à $-0,99$ eV. Le MpTSH est donc le composé le plus électroaccepteur et par conséquent le meilleur inhibiteur parmi les dérivés sulfonhydrazides testés. En effet, Gece, dans sa revue de la littérature sur l'utilisation des méthodes de chimie quantique dans l'étude des inhibiteurs de corrosion, a rapporté que les composés organiques qui offrent des électrons aux orbitales d'inoccupées de la surface métallique et acceptent en même temps les électrons de cette surface, autrement dit les inhibiteurs donneurs-accepteurs d'électrons, présentent les meilleures propriétés anticorrosion [1].

□ **Gap électronique** : L'écart énergétique ΔE entre les orbitales HOMO et LUMO correspond à l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Il est associé à la réactivité de cette dernière : plus cet écart est élevé, plus la molécule est stable et peu réactive. À l'inverse, plus ce gap est faible, plus la molécule a tendance à réagir avec son environnement.

Dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, l'écart énergétique ΔE renseigne ainsi sur la stabilité du complexe inhibiteur-métal formé. Par conséquent, lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente, ce qui se traduit par une meilleure efficacité inhibitrice [4-6,10,15,19,23].

Des études antérieures ont également rapporté que le pouvoir électrodonneur ou électroaccepteur d'un inhibiteur dépend du signe de ΔE : une valeur positive de cet écart énergétique confirme l'existence d'un transfert électronique de l'inhibiteur vers l'atome superficiel du métal, tandis qu'une valeur négative de ΔE traduit un transfert d'électrons de l'atome métallique vers la molécule d'inhibiteur [5].

La figure 4.7 fournit une représentation schématique du diagramme énergétique des sulfonhydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH. Comme le montre cette figure et les résultats exposés dans le tableau 4.1, les valeurs de ΔE évoluent dans le sens :

$$\Delta E_{BSH} > \Delta E_{pTSH} > \Delta E_{MBSH} > \Delta E_{MpTSH}$$

Le composé MpTSH a donc la valeur la plus basse de l'écart énergétique ($\Delta E = 4,02$ eV). Cet inhibiteur est par conséquent plus réactif que les trois autres dérivés testés (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible). Il a une capacité de

s'adsorber sur la surface du métal plus grande et par conséquent le taux d'inhibition le plus élevé, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

Comme pour E_{HOMO} , une corrélation claire a été objectivée entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion et ΔE . Plus cet écart est faible plus le pouvoir protecteur augmente dans le sens :

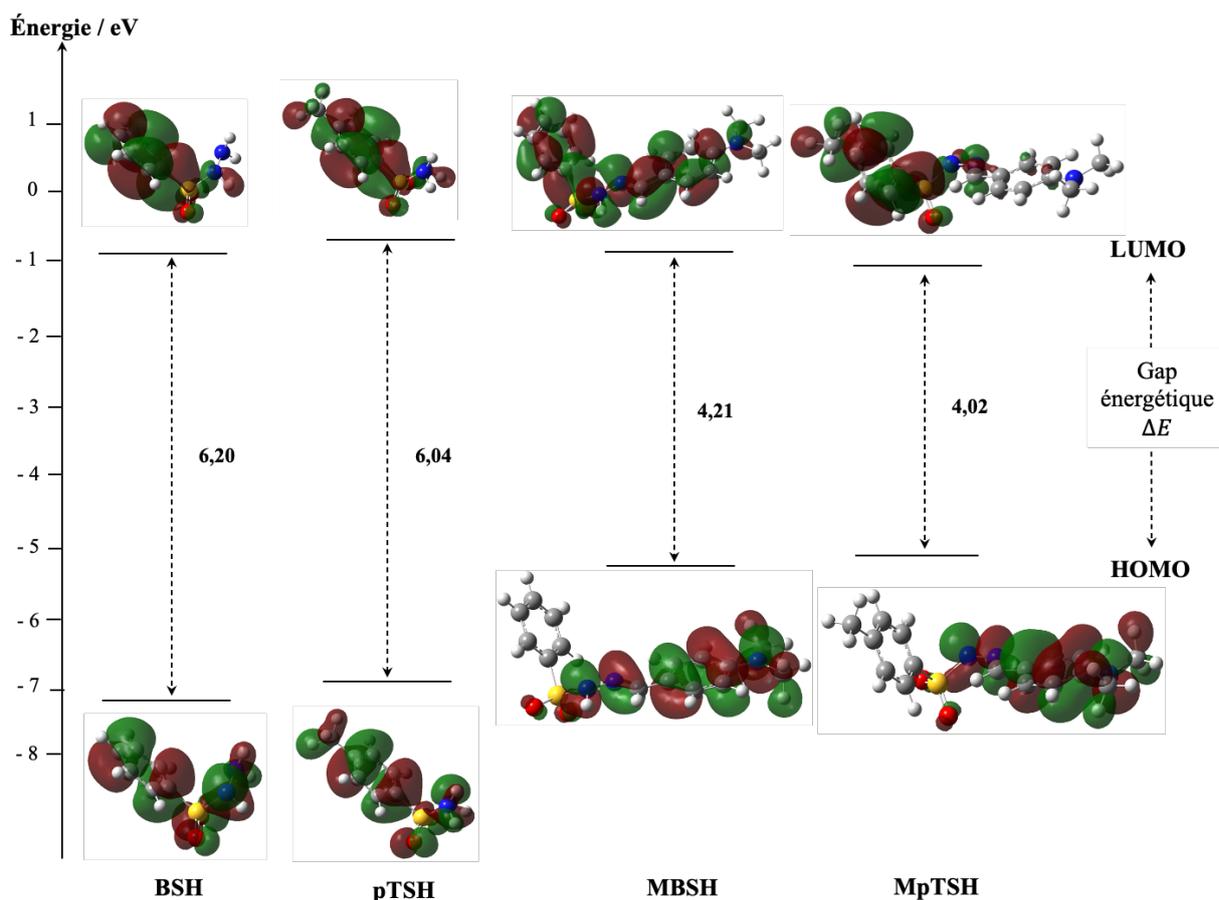


Figure 4.7. Diagramme énergétique des sulfonohydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, obtenu par DFT B3LYP/6-31G(d,p).

□ **Moment dipolaire :** Ce paramètre est une mesure de la polarité d'une molécule donnée puisqu'il traduit la présence d'un barycentre des charges positives différent du barycentre des charges négatives dans cette molécule [31].

Le lien entre le moment dipolaire et la réactivité des molécules est à ce jour controversé et n'est pas encore clairement défini. Alors que certains auteurs suggèrent que l'augmentation du moment dipolaire facilite l'adsorption de la molécule inhibitrice à la surface du métal et

augmente son pouvoir inhibiteur, d'autres soutiennent la tendance inverse : une faible valeur de μ favorise l'accumulation des molécules inhibitrices à la surface du métal, augmentant ainsi l'efficacité d'inhibition [1,4,7,11,15].

Comparé au MBSH, le MpTSH présente la valeur de μ la plus faible ($\mu = 6,71 D$). Ce résultat s'accorde bien avec le dernier point de vue, confirmant la plus grande efficacité d'inhibition du MpTSH. Toutefois, une lecture comparative des valeurs de μ obtenues pour les dérivés BSH et pTSH d'une part et MBSH et MpTSH d'autre part, montre que le MBSH et le MpTSH présentent les valeurs les plus élevées du moment dipolaire, ce qui est plutôt en accord avec le premier point de vue.

Les résultats obtenus ne permettent par conséquent pas de statuer sur le lien entre la valeur de μ et l'efficacité inhibitrice si on compare les quatre dérivés étudiés ensemble. La controverse ne semble donc pas prête de s'estomper.

□ **Énergie d'ionisation** : Il s'agit d'un autre descripteur fondamental de la réactivité chimique des atomes et des molécules. C'est l'énergie nécessaire pour enlever un électron (depuis le niveau HOMO) et passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) [6]. Une énergie d'ionisation élevée est associée à une stabilité et à une inertie chimique élevées et vice versa [6,10]. Les valeurs calculées de l'énergie d'ionisation évoluent dans l'ordre (tableau 4.1) :

$$I_{BSH} > I_{pTSH} > I_{MBSH} > I_{MpTSH}$$

Ce résultat confirme l'existence d'une corrélation entre l'énergie d'ionisation et l'efficacité inhibitrice des quatre dérivés hydrazide. Plus I diminue plus $EI\%$ augmente dans l'ordre :

$$BSH < pTSH < MBSH < MpTSH$$

Comparée aux valeurs de I obtenues dans le cas des hydrazides BSH, pTSH et MBSH, la faible énergie d'ionisation 5,01 eV obtenue pour le MpTSH indique sa grande réactivité (il cède facilement un électron (ou un doublet) à un partenaire) et donc son efficacité d'inhibition élevée.

□ **Affinité électronique** : L'électroaffinité est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron (dans le niveau LUMO), autrement dit, c'est le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion [22].

Comparé aux autres sulfonhydrazides testés, l'inhibiteur MpTSH présente la valeur de l'électroaffinité la plus élevée (0,99 eV), et par conséquent la réactivité la plus grande.

□ **Électronégativité** : L'électronégativité est une grandeur qui caractérise l'aptitude d'une entité à conserver ses électrons de valence et à attirer les électrons de ses partenaires. Il existe plusieurs manières de définir l'électronégativité (Pauling, Mulliken, Sanderson, Allred-Rochow, etc.) [22,28,29]. Dans l'échelle de Mulliken, l'électronégativité s'exprime par une simple combinaison de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique des atomes selon la relation vue précédemment $\chi = 1/2 (I + A)$. Soulignons qu'il s'agit là d'une électronégativité absolue, autrement dit, une caractéristique globale de l'entité étudiée qui peut comporter plusieurs atomes.

Les valeurs de l'électronégativité χ calculées pour les quatre sulfonohydrazides testés suivent l'ordre décroissant suivant (tableau 4.1) :

$$\chi_{BSH} > \chi_{pTSH} > \chi_{MBSH} > \chi_{MpTSH}$$

La différence d'électronégativité, qui représente la force motrice du transfert d'électrons entre le métal fer et les quatre inhibiteurs testés, évolue par conséquent dans l'ordre :

$$MpTSH > MBSH > pTSH > BSH$$

L'intensité du transfert de charge entre l'inhibiteur et la surface métallique est donc plus importante dans le cas du MpTSH. Ce résultat confirme l'ordre d'efficacité d'inhibition obtenu expérimentalement.

En effet, selon le principe d'égalisation des électronégativités de Sanderson, dans une réaction impliquant deux systèmes qui ont des électronégativités différentes, comme la surface métallique et la molécule inhibitrice, le flux d'électrons passe de l'entité avec la plus faible électronégativité vers celle de plus grande électronégativité, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient les mêmes [22,28,29].

La molécule MpTSH qui présente la plus faible électronégativité parmi les sulfonohydrazides testés atteint donc le moins rapidement l'égalisation des électronégativités réalisée par un transfert électronique vers l'atome le plus électronégatif. Une grande réactivité et au final une meilleure efficacité d'inhibition sont donc prévisibles pour cette molécule [10].

□ **Dureté et mollesse** : La dureté et la mollesse sont deux autres descripteurs importants de la réactivité chimique. Par analogie électrique, la dureté exprime "la résistance" d'un système au transfert de charges qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte d'électrons. Il s'agit là aussi d'une mesure de la stabilité et donc de la réactivité du système : plus la dureté est grande, plus la

molécule est stable et moins réactive [4,6,7,16,19]. La mollesse, définie comme l'inverse de la dureté, est, quant à elle, la capacité d'un atome ou d'une molécule à conserver une charge acquise. De manière générale, une entité molle est caractérisée par une faible énergie du gap ΔE contrairement à une entité dure. Cette dernière est généralement moins réactive que la première. En outre, selon le principe HSAB, les acides durs ont tendance à s'associer aux bases dures tandis que les acides mous préfèrent se lier à des bases molles. Les atomes métalliques comme Fe, connus pour être des acides mous, se coordonneront donc préférentiellement avec des molécules ayant une mollesse élevée et une faible énergie du gap [7].

Les valeurs de la dureté chimique calculées (tableau 4.1) suivent l'ordre :

$$\eta_{BSH} > \eta_{pTSH} > \eta_{MBSH} > \eta_{MpTSH}$$

Ce résultat indique que le MpTSH est le composé le moins dur et donc le plus réactif. Les valeurs de la dureté et celles des efficacités inhibitrices sont par conséquent bien corrélées.

De la même façon, les valeurs calculées de la mollesse évoluent à l'évidence dans l'ordre (tableau 4.1) :

$$s_{BSH} < s_{pTSH} < s_{MBSH} < s_{MpTSH}$$

Les résultats obtenus montrent l'existence d'une bonne corrélation entre la mollesse et l'efficacité inhibitrice. Plus la molécule est molle plus son pouvoir anticorrosion est élevé. L'inhibiteur MpTSH présente la mollesse la plus élevée (0,49 eV⁻¹). Ce composé qui joue le rôle d'une base molle, a par conséquent la plus grande aptitude à se lier aux atomes de fer considérés comme des acides mous. Il présente ainsi la plus grande efficacité inhibitrice.

□ **Nombre d'électrons transférés :** Le nombre ou fraction d'électrons transférés ΔN indique la tendance de la molécule à donner des électrons au métal [4,6,9,12,13]. Ce paramètre ne correspond pas au nombre exact d'électrons transférés du composé donneur à celui accepteur. L'expression "capacité de donner des électrons" est à ce titre plus appropriée que "nombre d'électrons transférés" [4].

Les valeurs de ΔN obtenues pour les quatre hydrazides sont fortement corrélées avec l'efficacité inhibitrice obtenue expérimentalement. Elles évoluent en effet dans le sens (tableau 4.1) :

$$\Delta N_{BSH} < \Delta N_{pTSH} < \Delta N_{MBSH} < \Delta N_{MpTSH}$$

La fraction la plus élevée d'électrons transférés est donc associée au meilleur inhibiteur MpTSH. Plus la grandeur ΔN est élevée, plus le pouvoir donneur d'électrons de l'inhibiteur à

la surface métallique est grand et plus son pouvoir inhibiteur l'est aussi et suit l'ordre observé expérimentalement :



Ce résultat est en accord avec la conclusion de Lukovits et al. [26], qui montre que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation du pouvoir donneur d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique lorsque $\Delta N < 3,6$.

De plus, les valeurs ΔN suivent le même ordre que celui des valeurs des énergies E_{HOMO} , ce résultat indique que le pouvoir électrodonneur des molécules inhibitrices joue un rôle crucial dans la différence observée entre ces composés [12,13].

□ **Indice d'électrophilie ou d'électrophilicité** (de l'anglais "electrophilicity index") : il s'agit d'un autre paramètre important de la réactivité chimique qui renseigne sur la probable aptitude d'une molécule à interagir avec une surface métallique. Cet indice exprime la capacité de l'inhibiteur (l'électrophile) à accepter une charge électronique supplémentaire du métal [10].

Les résultats obtenus montrent l'existence d'une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice et l'indice d'électrophilie des hydrazides MBSH et MpTSH. Les valeurs calculées de ω sont en effet égales à 2,16 et 2,24 eV respectivement pour le MBSH et le MpTSH et indiquent que ce dernier a un pouvoir électrophile plus important que celui du MBSH.

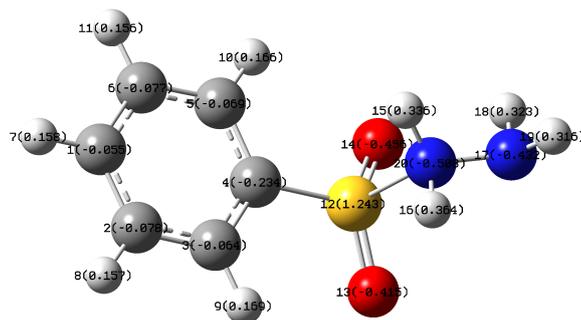
4.3.5. Effet de la charge des molécules d'inhibiteurs

L'ensemble des résultats théoriques obtenus jusque-là concernent les dérivés hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH sous leur forme moléculaire neutre. Or, en milieu acide, milieu de notre étude expérimentale, ces inhibiteurs organiques peuvent également exister sous forme ionique $InhH^+$ qui résulte de leur protonation selon : $Inh + H^+ \leftrightarrow InhH^+$.

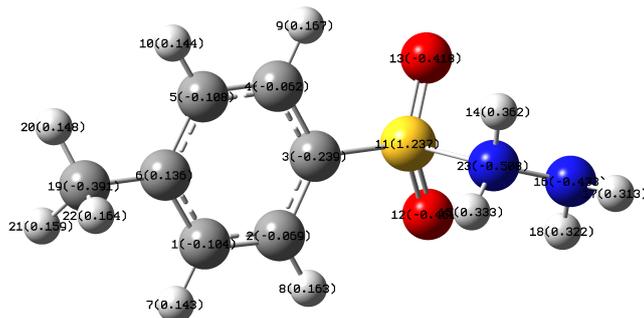
Nous avons donc jugé utile de mener, exactement dans les mêmes conditions qu'auparavant, une étude par DFT B3LYP/6-31G(d,p) des propriétés moléculaires et électroniques des quatre sulfonohydrazides sous leur forme protonée.

Les figures 4.8 et 4.9 illustrent respectivement les géométries optimisées non planes (avec les distributions des charges atomiques) et les distributions de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO pour les formes protonées des quatre molécules d'inhibiteurs testées.

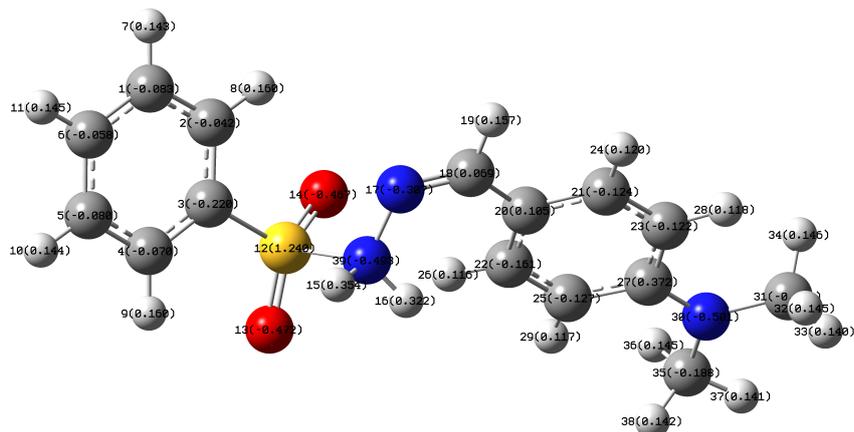
BSH



pTSH



MBSH



MpTSH

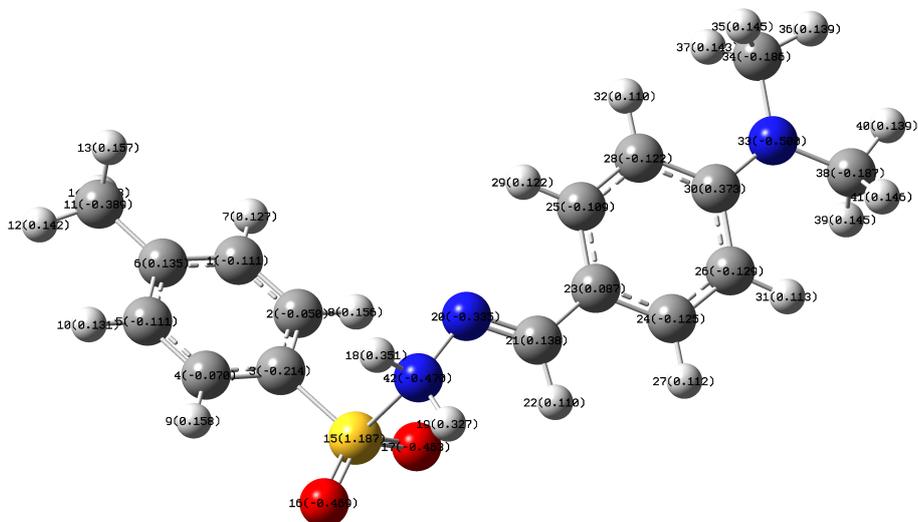


Figure 4.8. Structures optimisées et distribution des charges atomiques des hydrazides BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, sous leur forme protonée, obtenues par DFT B3LYP/6-31G(d,p).

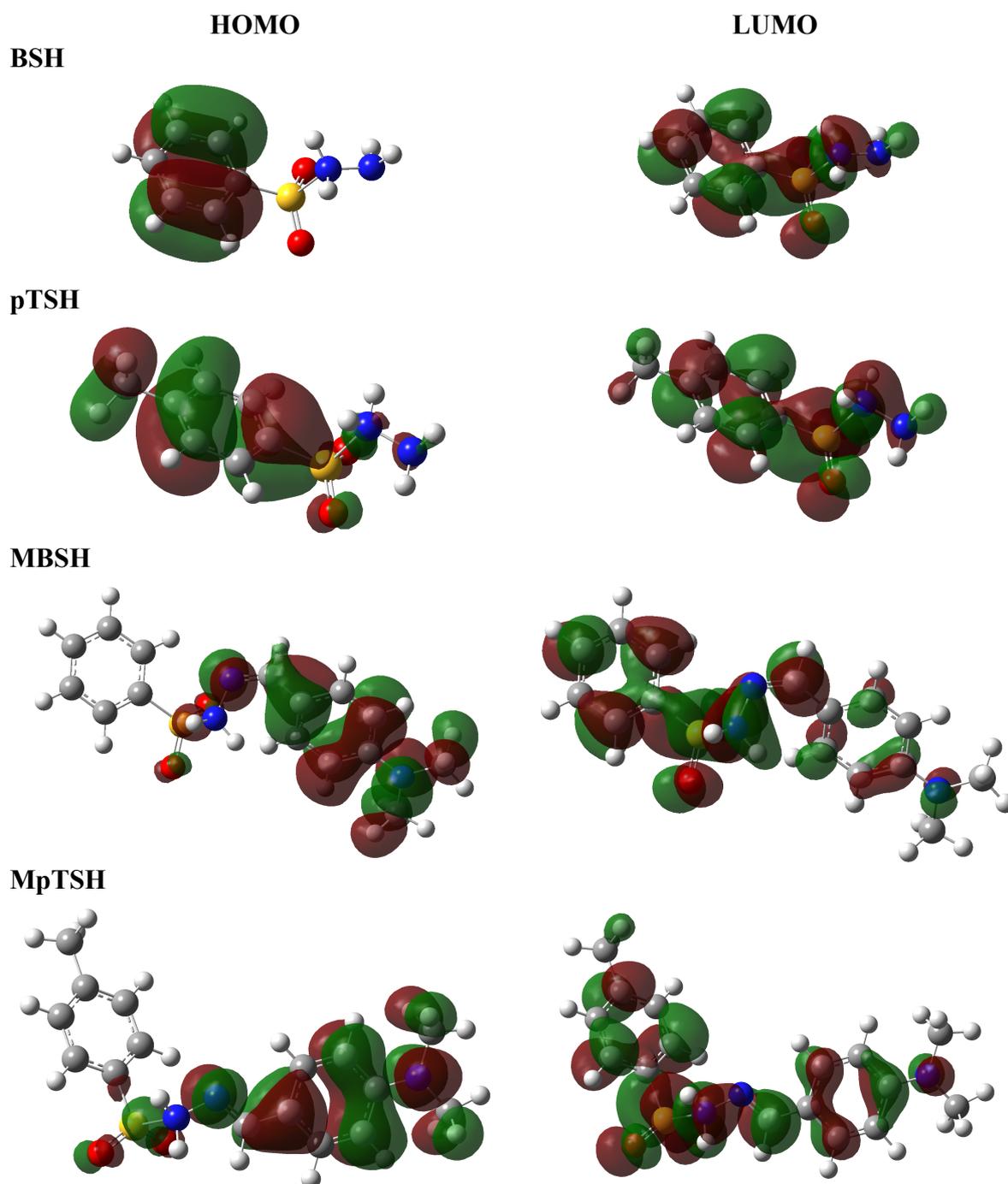


Figure 4.9. Distribution des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, sous leur forme protonée, obtenue par DFT B3LYP/6-31G(d,p).

Le tableau 4.3 ci-dessous présente les valeurs des charges atomiques de Mulliken des molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH (forme protonée). Les indices quantiques et les descripteurs globaux de la réactivité de ces quatre molécules sous leur forme protonée sont regroupés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.3. Charges atomiques de Mulliken calculées par DFT B3LYP/6-31G(d,p) pour les molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH sous leur forme protonée.

| BSH | | pTSH | | MBSH | | MpTSH | |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Atome | Charge | Atome | Charge | Atome | Charge | Atome | Charge |
| N20 | -0,508 | N23 | -0,508 | N30 | -0,501 | N33 | -0,500 |
| O14 | -0,456 | O12 | -0,460 | N39 | -0,493 | N42 | -0,470 |
| N17 | -0,432 | N16 | -0,433 | O14 | -0,472 | O16 | -0,469 |
| O13 | -0,415 | O13 | -0,418 | O13 | -0,467 | N17 | -0,463 |
| C4 | -0,234 | C19 | -0,391 | N17 | -0,307 | C11 | -0,389 |
| C2 | -0,078 | C3 | -0,239 | C3 | -0,220 | N20 | -0,335 |
| C6 | -0,077 | C5 | -0,108 | C35 | -0,188 | C3 | -0,214 |
| C5 | -0,069 | C1 | -0,104 | C31 | -0,188 | C38 | -0,187 |
| C3 | -0,064 | C2 | -0,069 | C22 | -0,161 | C34 | -0,186 |
| C1 | -0,055 | C4 | -0,062 | C25 | -0,127 | C26 | -0,129 |
| S12 | 1,243 | C6 | 0,136 | C21 | -0,124 | C24 | -0,125 |
| | | S11 | 1,237 | C23 | -0,122 | C28 | -0,122 |
| | | | | C1 | -0,083 | C1 | -0,111 |
| | | | | C5 | -0,080 | C5 | -0,111 |
| | | | | C4 | -0,070 | C25 | -0,109 |
| | | | | C6 | -0,058 | C4 | -0,070 |
| | | | | C2 | -0,042 | C2 | -0,050 |
| | | | | C27 | 0,372 | C30 | 0,372 |
| | | | | C20 | 0,105 | C21 | 0,138 |
| | | | | C18 | 0,069 | C6 | 0,135 |
| | | | | S12 | 1,240 | C23 | 0,087 |
| | | | | | | S15 | 1,187 |

Tableau 4.4. Efficacités inhibitrices obtenues par SIE, pour l'acier XC38 en milieu HCl 1 M à 30°C, en présence de 5 mM en BSH, pTSH, MBSH et MpTSH, et valeurs des indices quantiques obtenus par DFT B3LYP/6-31G(d,p) et des indices de réactivité globaux dérivés correspondant à la forme protonée des molécules étudiées.

| Dérivé hydrazide | BSH | pTSH | MBSH | MpTSH |
|--|----------|----------|--------|--------|
| Efficacité inhibitrice (EI , %) | Agressif | Agressif | 90,7 | 93,1 |
| Énergie LUMO (E_{LUMO} , eV) | -6,65 | -6,51 | -5,72 | -5,64 |
| Énergie HOMO (E_{HOMO} , eV) | -11,51 | -11,29 | -8,52 | -8,30 |
| Énergie du gap (ΔE , eV) | 4,86 | 4,78 | 2,80 | 2,66 |
| Énergie totale ($E_T \cdot 10^{-3}$, eV) | -24,27 | -25,34 | -35,23 | -36,31 |
| Moment dipolaire (μ , D) | 6,65 | 6,54 | 2,83 | 3,67 |
| Dureté (η , eV) | 2,43 | 2,39 | 1,40 | 1,33 |
| Mollesse (s , eV ⁻¹) | 0,41 | 0,42 | 0,71 | 0,75 |
| Énergie d'ionisation (I , eV) | 11,51 | 11,29 | 8,52 | 8,30 |
| Affinité (A , eV) | 6,65 | 6,51 | 5,72 | 5,64 |
| Électronégativité (χ , eV) | 9,08 | 8,90 | 7,12 | 6,97 |
| Indice d'électrophilie (ω , eV) | 16,96 | 16,57 | 18,11 | 18,26 |
| Nombre d'électrons transférés (ΔN) | -0,43 | -0,40 | -0,04 | 0,01 |

L'examen de l'ensemble de ces résultats nous permet de faire les constatations suivantes :

- Les orbitales HOMO des deux inhibiteurs MBSH et MpTSH sous leur forme protonée, présentent les mêmes distributions et se concentrent essentiellement au niveau des groupements conjugués azométhine et diméthylphénylamine, et dans une moindre mesure au niveau des atomes d'oxygène du groupement sulfonyle (figure 4.9). Ces sites ont donc la plus forte tendance à interagir avec la surface métallique et sont, par conséquent, les sites privilégiés d'adsorption.

Les orbitales LUMO de ces deux composés présentent également des distributions similaires : elles se répartissent essentiellement au niveau des groupements benzène (ou méthylbenzène) sulfonohydrazide et dans une moindre mesure au niveau du cycle phényle

et de l'atome d'azote du groupement diméthylamine ($-C_6H_5-N<$). Ces groupements peuvent donc être impliqués dans un processus de rétrodonation électronique entre les orbitales du Fe métallique et l'orbitale LUMO de ces inhibiteurs.

- De la même manière, l'orbitale HOMO est répartie exclusivement au niveau du cycle aromatique dans le cas du BSH ; et en grande partie au niveau des groupements méthylbenzène (et sulfonohydrazine dans une moindre mesure) dans le cas du pTSH (figure 4.9). Ces sites représentent donc les sites privilégiés d'adsorption. Les orbitales LUMO de ces deux molécules présentent la même allure et sont distribuées sur l'ensemble de leur structure moléculaire. Ces deux composés peuvent donc également interagir avec la surface métallique via un transfert électronique de type donneur-accepteur.
- Les sites d'adsorption les plus probables pour les quatre molécules protonées sont les mêmes que ceux observés dans le cas des molécules neutres. La distribution des charges de Mulliken (figure 4.8 et tableau 4.3) révèle en effet que les charges les plus négatives dans ces molécules sont portées par les atomes d'**azote** des groupements azométhine ou diméthylephénylamine, les atomes d'**oxygène** du groupement sulfonyle, et certains atomes de **carbone**, en particulier ceux du substituant méthyle dans le pTSH et le MpTSH, ceux directement liés au groupement sulfonyle, et ceux du groupement diméthylamine dans le cas du MBSH et MpTSH.
- Tout comme pour les molécules neutres, les valeurs des paramètres quanto-chimiques et des descripteurs dérivés des formes protonées du BSH et pTSH d'une part et du MBSH et MpTSH d'autre part sont très proches en raison de leur similitude structurale (tableau 4.4).
- Une très bonne corrélation est observée entre l'efficacité inhibitrice des molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH sous leur forme protonée et presque la totalité de leurs propriétés moléculaires et électroniques. En effet, une lecture approfondie du tableau 4.4 montre de toute évidence que des valeurs élevées de E_{HOMO} , de E_{LUMO} , de la mollesse et du nombre d'électrons transférés, tout comme des valeurs faibles du gap énergétique, de la dureté, de l'électronégativité, de l'énergie totale, de l'affinité électronique et de l'énergie d'ionisation, sont associées à de meilleures performances anticorrosion selon l'ordre trouvé expérimentalement :



□ Comparé aux formes protonées des dérivés BSH, pTSH et MBSH, le meilleur inhibiteur, le MpTSH sous sa forme protonée, présente en effet les caractéristiques suivantes :

☆ Le pouvoir électrodonneur ou nucléophile le plus élevé puisqu'il présente la valeur la plus élevée de E_{HOMO} et de ΔN .

☆ Le caractère électroaccepteur ou électrophile le plus élevé parmi les quatre composés testés puisqu'il possède l'indice d'électrophilie ω le plus élevé.

☆ C'est le composé le plus réactif vis-à-vis de la surface du fer puisqu'il présente la mollesse la plus élevée, et l'énergie du gap, l'énergie d'ionisation, l'électronégativité et la dureté les plus faibles.

□ **L'analyse comparative** entre les formes neutres et protonées des quatre sulfonhydrazides étudiés nous permet de constater que :

☆ Les valeurs E_{HOMO} des formes protonées sont toutes inférieures (varient de -11,51 à -5,64 eV) à celles obtenues dans le cas des formes neutres correspondantes (varient de -7,16 à -5,01 eV). Ce résultat suggère que les formes neutres ont plus tendance à s'adsorber sur la surface de l'acier en transférant leur(s) électron(s) aux orbitales 3d vacantes du fer métallique.

☆ De la même manière, les valeurs E_{LUMO} des formes protonées sont toutes inférieures (varient de -6,65 à -5,64 eV) à celles obtenues dans le cas des formes neutres correspondantes (varient de -0,84 à -0,99 eV). Ces formes protonées ont donc un pouvoir électrophile plus grand et accepteront plus facilement des électrons des orbitales du fer métallique. Ce résultat est également reflété par des valeurs de l'indice d'électrophilie très élevées et des valeurs de la fraction d'électrons transférés plus faibles (et globalement négatives) dans le cas des formes protonées comparées aux molécules neutres. La protonation diminue en effet les valeurs de ΔN et augmente en conséquence la capacité des inhibiteurs étudiés à accepter des électrons.

Dans le cas des molécules protonées, les fractions ΔN évoluent dans le sens (tableau 4.4) :

$$\Delta N_{BSH} < \Delta N_{pTSH} < \Delta N_{MBSH} < \Delta N_{MpTSH}$$

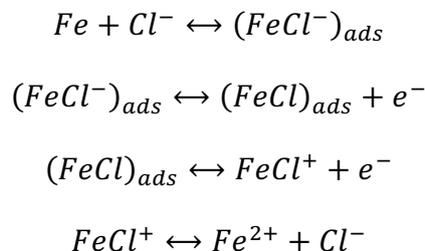
Le pouvoir protecteur de ces molécules protonées est donc bien corrélé à la fraction d'électrons transférés. Toutefois, le signe négatif des ΔN obtenus pour les composés BSH, pTSH et MBSH sous leur forme protonée traduit la capacité de ces inhibiteurs à accepter (et non à donner) des électrons des atomes métalliques de la surface [9,12,13]. Ces valeurs négatives sont également dues à la forte électronégativité de ces molécules par rapport à l'atome de fer. Ce résultat suggère une rétrodonation électronique des orbitales des atomes

superficiels du fer vers les orbitales moléculaires vides de ces molécules inhibitrices protonées. Contrairement à ces trois composés, le ΔN obtenu dans le cas du MpTSH protoné est positif. Ce composé a donc un pouvoir donneur d'électrons aux atomes de la surface métallique plus grand que celui des autres dérivés testés, et ce quelle que soit sa forme moléculaire, neutre ou protonée.

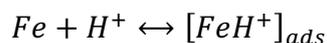
- ☆ Les valeurs de l'énergie du gap obtenues pour les composés BSH, pTSH, MBSH et MpTSH sous leur forme protonée sont inférieures à celles obtenues dans le cas des formes neutres correspondantes. Ces formes protonées sont donc plus réactives et ont une plus grande propension à s'adsorber sur la surface du métal.
- ☆ La protonation a diminué les valeurs du moment dipolaire dans le cas des hydrazides MBSH et MpTSH, et les a par contre augmentés dans le cas du BSH et du pTSH. La diminution de μ pour les composés MBSH et MpTSH protonés favoriserait leur plus grande accumulation sur la surface de l'acier et donc l'augmentation de leur pouvoir protecteur. Il n'en demeure pas moins que la littérature reste controversée au sujet de l'utilisation de μ comme prédictiveur permettant de distinguer les inhibiteurs selon leurs performances anticorrosion [1,8,11,15].
- ☆ Les molécules BSH, pTSH, MBSH et MpTSH sous leur forme protonée sont plus molles (s variant de à 0,41 et 0,75 eV⁻¹) que les molécules neutres correspondantes (s variant de à 0,32 et 0,49 eV⁻¹). La protonation augmente ainsi la mollesse et par conséquent la réactivité des molécules testées.

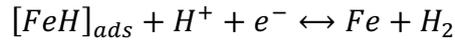
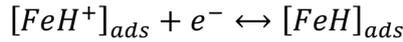
4.3.6. Mécanisme d'action des inhibiteurs MBSH et MpTSH

Le mécanisme de la dissolution anodique du Fe dans les solutions d'acide chlorhydrique implique l'intermédiaire adsorbé $(FeCl)_{ads}$, comme indiqué ci-dessous [4,6,18] :



La réaction cathodique correspondante est le dégagement d'hydrogène gazeux via la réduction des ions hydrogène, selon [4,6,18] :





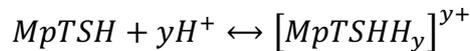
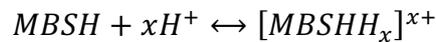
Les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques exposés au chapitre précédent ont montré que les dérivés hydrazides MBSH et MpTSH agissent par un simple blocage des sites actifs anodiques et cathodiques de la surface de l'acier XC38. Leur mécanisme d'action est expliqué par la formation, via leur adsorption à l'interface métal-solution, d'une barrière physique qui empêche le contact entre le métal et son environnement. Cette adsorption est complexe et implique à la fois des mécanismes de physisorption et de chimisorption.

La présente étude théorique a par ailleurs montré que ces deux inhibiteurs sous leur forme neutre, sont de type donneur-accepteur d'électrons. Un transfert d'électrons est donc possible de ces molécules inhibitrices vers le métal (ΔE et ΔN étant > 0) et du métal vers ces molécules (valeurs élevées des indices d'électrophilicité).

Sous sa forme protonée, le MpTSH a une plus grande propension à donner des électrons aux atomes métalliques de surface alors que le MBSH protoné a une plus grande tendance à accepter les électrons de cette surface (ΔN étant < 0).

La présence des hétéroatomes azote et oxygène confère à ces hydrazides, neutre ou protonés, le caractère de bases molles et contribue à leur forte interaction avec la surface de l'acier [12]. La substitution d'un hydrogène dans le MBSH par un groupement méthyle dans le MpTSH renforce, de toute évidence, la force des interactions entre cet inhibiteur et la surface de l'acier.

En milieu acide, les deux inhibiteurs MBSH et le MpTSH peuvent exister sous la forme de cations en équilibre avec les molécules neutres correspondantes, selon :



Chacun de ces deux inhibiteurs peut donc s'adsorber à l'interface électrode-électrolyte par un et / ou plusieurs des mécanismes suivants [4,6,12,13,15,16,18,19,32] :

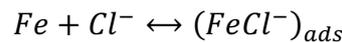
□ **Physisorption** grâce aux interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices protonées (et donc chargées positivement) et la surface métallique recouverte d'ions chlorure (et donc chargée négativement). La charge de surface de l'acier joue en effet un rôle crucial lors de l'interaction avec les molécules inhibitrices. Elle est donnée par :

$$\phi = E_{corr} - E_{q=0}$$

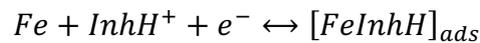
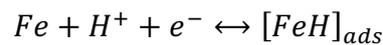
où E_{corr} est le potentiel de corrosion et $E_{q=0}$ est le potentiel de charge nulle (PCN) de la surface métallique.

Dans les solutions acides, la surface métallique peut donc être chargée positivement ou négativement par rapport à son PCN [4,33,34]. Le processus d'adsorption et d'inhibition de la corrosion peut ainsi se dérouler comme suit : Lorsque la surface de l'acier est chargée négativement, les molécules inhibitrices protonées peuvent s'adsorber directement sur la surface métallique via des interactions électrostatiques, en remplaçant les molécules d'eau protonées préalablement adsorbées sur la surface métallique [34].

Lorsque la surface métallique porte un excès de charges positives, ce cas étant celui généralement observé dans des études similaires effectuées en milieu HCl 1 M [6,12,15,33,], les ions chlorure vont préalablement s'adsorber sur la surface métallique chargée positivement. Leur adsorption sous la forme $(FeCl^-)_{ads}$ facilitera ensuite celle des cations de l'inhibiteur $InhH^+$ et la formation d'une barrière physique constituée d'un complexe métal-inhibiteur de la forme $(FeInhH^+)_{ads}$ selon le mécanisme suivant [4,32] :



Il existe également une compétition entre les molécules protonées de l'inhibiteur et les ions H^+ de l'acide pour les électrons qui sont libérés à partir de la surface métallique. En effet, la réduction de la vitesse de la réaction de corrosion cathodique du Fe en présence d'un inhibiteur peut suivre le mécanisme suivant [4] :



Les cations H^+ et $InhH^+$ entreront donc en compétition pour être adsorbés au niveau du même site cathodique actif de la surface métallique.

□ **Chimisorption :**

- ☆ Soit par des **interactions de type donation** entre les doublets d'électrons non liants des hétéroatomes du MBSH et du MpTSH (O et N) et / ou les électrons π de leurs noyaux aromatiques ou de leur groupement azométhine et les orbitales 3d partiellement remplies des atomes de fer superficiels.

☆ Soit par **rétrodonation** par un transfert de charge à partir des atomes de Fe superficiels vers l'orbitale LUMO des deux inhibiteurs qui est concentrée au niveau des groupements benzène sulfonohydrazone et phénylamine dans le cas du MBSH et au niveau du fragment méthylbenzène sulfonohydrazone dans le cas du MpTSH.

En tenant compte de toutes ces possibilités, la figure 4.11 ci-dessous propose une représentation schématique des interactions inhibiteur-métal probablement impliquées dans le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par les inhibiteurs MBSH et MpTSH.

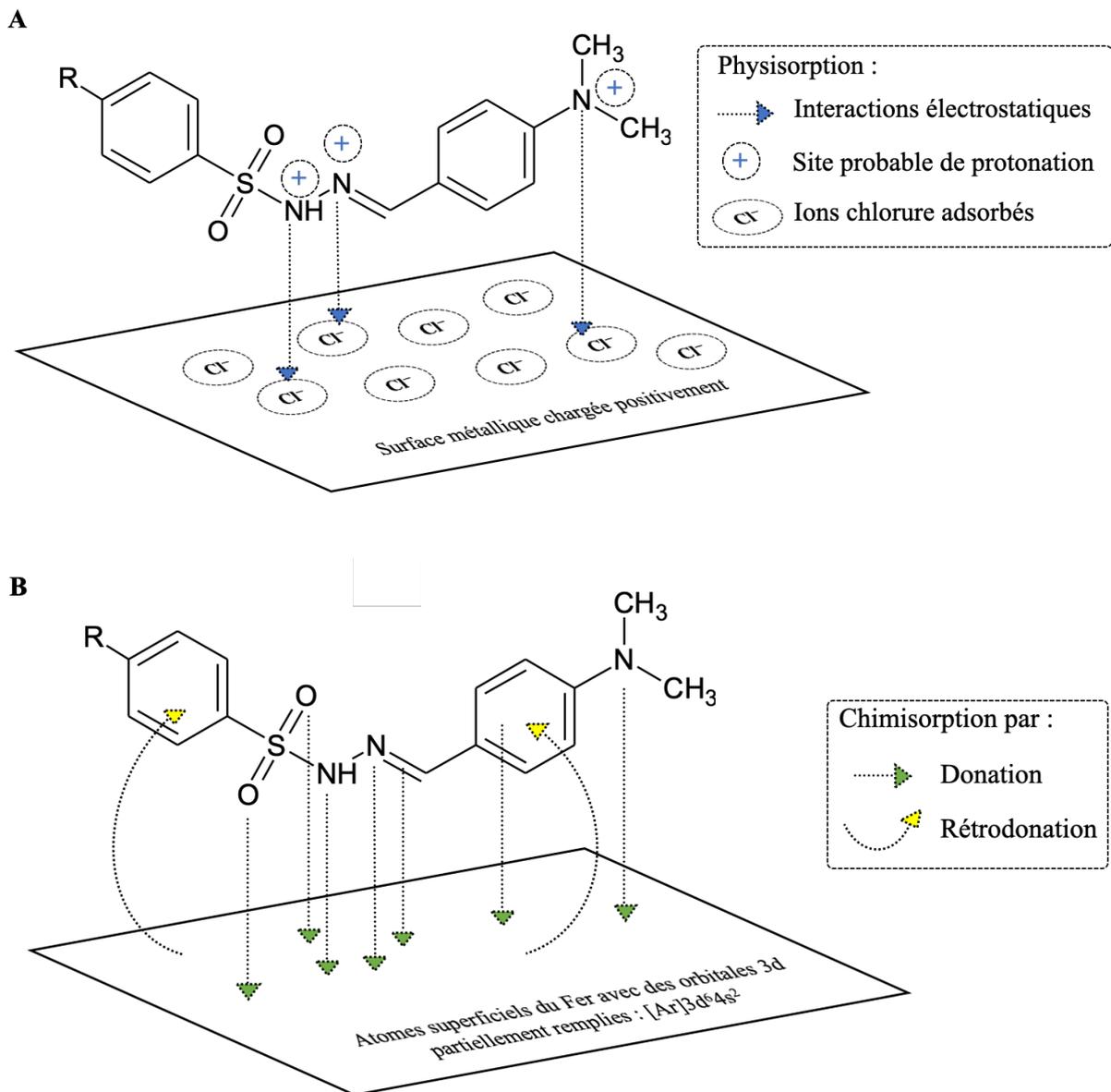


Figure 4.10 : Représentation schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M par les hydrazides MBSH ($R = H$) et MpTSH ($R = CH_3$) :

A : physisorption ; B : chimisorption.

4.4. Conclusion

La présente étude avait pour objectif d'approfondir nos connaissances sur les sulfonhydrazides testés et leur mécanisme d'action en étudiant leurs propriétés moléculaires et électroniques au moyen de la méthode DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p). Les résultats obtenus soutiennent les données expérimentales et confirment la fiabilité de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude des inhibiteurs de corrosion. En effet, l'étude computationnelle comparative entre les quatre composés étudiés, sous leur forme neutre ou protonée, a permis d'objectiver une très bonne corrélation entre leur efficacité d'inhibition observée expérimentalement selon l'ordre $BSH < pTSH < MBSH < MpTSH$, et la plupart de leurs propriétés moléculaires ou électroniques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit par conséquent un cadre très utile pour l'interprétation des processus liés au phénomène de corrosion. Il faut toutefois utiliser cette méthode avec discernement : un calcul effectué avec une méthode inappropriée ou avec un ensemble de données insuffisant, peut en effet conduire à des conclusions incorrectes.

Références Bibliographiques

- [1]. G. Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros. Sci.* **2008**; 50(11):2981–2992.
- [2]. D. Costa and P. Marcus. Adsorption of Organic Inhibitor Molecules on Metal and Oxidized Surfaces Studied by Atomistic Theoretical Methods. In *Molecular Modeling of Corrosion Processes*. C.D. Taylor and P. Marcus, Eds. John Wiley & Sons. **2015**; 125–156.
- [3]. I.B. Obot, D.D. Macdonald and Z.M. Gasem. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors: Part 1: An overview. *Corros.* **2015**; (99):1–30.
- [4]. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*. 1st Edition. Elsevier Inc. Amsterdam. **2020**; ISBN: 9780128185582.
- [5]. A.K. Singh, A.K. Pandey, P. Banerjee et al. Eco-friendly disposal of expired anti-tuberculosis drug isoniazid and its role in the protection of metal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**; (7):102971.
- [6]. P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao et al. Synthesis, characterization and anticorrosion behaviour of a novel hydrazide derivative on mild steel in hydrochloric acid medium. *Bull. Mater. Sci.* **2020**; 43(46):1–14.

- [7]. T.K. Chaitra, K.N. Mohana and H.C. Tandon. Evaluation of newly synthesized hydrazones as mild steel corrosion inhibitors by adsorption, electrochemical, quantum chemical and morphological studies. *Arab J. Basic Appl. Sci.* **2018**; (25):45–55.
- [8]. S. Shahabi, S. Hamidi, J.B. Ghasemi et al. Synthesis, experimental, quantum chemical and molecular dynamics study of carbon steel corrosion inhibition effect of two Schiff bases in HCl solution. *J. Mol. Liq.* **2019**; (285):626–639.
- [9]. B. Chugh, A.K. Singh, A. Chaouiki. A comprehensive study about anti-corrosion behaviour of pyrazine carbohydrazide: Gravimetric, electrochemical, surface and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **2020**; (299):112160.
- [10]. K.O. Sulaiman and A.T. Onawole. Quantum chemical evaluation of the corrosion inhibition of novel aromatic hydrazide derivatives on mild steel in hydrochloric acid. *Comput. Theor. Chem.* **2016**; (1093):73–80
- [11]. D.K. Singh, S. Kumar, G. Udayabhanu et al. 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: An experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **2016**; (216):738–746.
- [12]. H. Lgaz, I-M. Chung, M.R. Albayati et al. Improved Corrosion Resistance of Mild Steel in Acidic Solution by Hydrazone Derivatives: An Experimental and Computational Study. *Arab. J. Chem.* **2020**; (13):2934–2954.
- [13]. A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi et al. Inhibitory effect of a new isoniazid derivative as an effective inhibitor for mild steel corrosion in 1.0 M HCl: combined experimental and computational study. *Res. Chem. Intermed.* **2020**; (46):2919–2950.
- [14]. N. Arshad, A. Kumar Singh, B. Chugh et al. Experimental, theoretical, and surface study for corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by using synthetic anti-biotic derivatives. *Ionics.* **2019**; (25):5057–5075.
- [15]. D.K. Singh, E.E. Ebenso, M.K. Singh et al. Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* **2018**; (250):88–99.
- [16]. H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui et al. Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations. *J. Mol. Liq.* **2020**; (307):112957.
- [17]. M. Yadav, R.R. Sinha, S. Kumar et al. Synthesis and application of new aceto hydrazide derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: insight from electrochemical and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* **2015**; (208):322–332.
- [18]. H. Liu, L. Zhu and Q. Zhao. Schiff base compound as a corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Res. Chem. Intermed.* **2014**; 41(7):4943–4960.
- [19]. M. Yadav, R.R. Sinha, T.K. Sarkar et al. Application of new isonicotinamides as a corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT investigations. *J. Mol. Liq.* **2015**; (212):686–698.

- [20]. I. Ahamad, R. Prasad and M.A. Quraishi. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corros. Sci.* **2010**; (52):933–942.
- [21]. H. Toulhoat. Modélisation moléculaire - Bases théoriques (partie 2). In : *Traité Génie de la réaction chimique. Techniques de l'ingénieur.* **2015** ; J1012 V1–12.
- [22]. P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**; (103):1793–1873.
- [23]. R.G. Pearson. Hard and soft acids and bases-the evolution of a chemical concept. *Coord. Chem. Rev.* **1990**; (100):403–425.
- [24]. V.S. Sastri and J.R. Perumareddi. Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors. *Corros.* **1997**; 53(8):617–622.
- [25]. R.G. Pearson. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg. Chem.* **1988**; (27):734–740.
- [26]. I. Lukovits, E. Kalman and F. Zucchi. Corrosion inhibitors – correlation between electronic structure and efficiency. *Corros.* **2001**; (57):3–8.
- [27]. R.G. Parr, L. Szentpaly and S. Liu. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**; (121):1922–1924.
- [28]. O. Fichera. L'électronégativité, un concept scientifique en perpétuelle évolution. *Chimie Nouvelle.* **2015**; (120):1–24.
- [29]. P. Geerlings and F. De Profit. Chemical Reactivity as Described by Quantum Chemical Methods. *Int. J. Mol. Sci.* **2002**; (3):276.
- [30]. R.E. Eastes and B. Bensaude-Vincent. Philosophie de la chimie. Collection Philosophie des sciences. 1^{ère} édition. De Boeck Supérieur SA, Paris. **2020** ; p174.
- [31]. E. Vernack. Inhibition de la corrosion d'alliages d'aluminium par des molécules organiques : approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat. PSL Research University, **2019**. HAL Id. tel-02879932.
- [32]. P.P. Kumari, P. Shetty and S.A. Rao. Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative. *Arab. J. Chem.* **2017**; (10):653–663.
- [33]. A.K. Singh and P. Singh. Adsorption behaviour of o-hydroxy acetophenone benzoyl hydrazone on mild steel/hydrochloric acid interface. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**; (21):552–560.
- [34]. M.R. Vinutha and T.V. Venkatesha. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media. *Port. Electrochim. Acta.* **2016**; 34(3):157–184.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont été consacrés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique molaire par quatre dérivés sulfonohydrazides. Ces travaux se sont appuyés sur deux approches complémentaires : une approche expérimentale basée sur des techniques électrochimiques (PL, PPD et SIE), associée à une approche théorique basée sur des calculs par DFT. Ces deux approches ont été étançonnées par une revue de la littérature sur l'utilisation des dérivés hydrazides en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique.

La revue de la littérature a permis de fournir les données de référence qui ont servi de fil conducteur tout au long du manuscrit, afin de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature mais aussi pour mieux comprendre les systèmes métal-électrolyte étudiés (inhibés ou non) et les mécanismes d'inhibition mis en jeu. Elle a montré que les hydrazides sont généralement de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M. Ils sont pour la plupart de type mixte et agissent par adsorption physique et/ou chimique à la surface du substrat métallique, généralement selon le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ces inhibiteurs sont toutefois souvent efficaces aux basses températures.

Les résultats de l'étude électrochimique ont montré que les deux dérivés commercialisés BSH et pTSH présentent un comportement similaire, mais très différent de celui des dérivés nouvellement synthétisés au laboratoire MBSH et MpTSH, vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1 M et à 30 °C. En effet, les composés BSH et pTSH stimulent la corrosion de cet acier au lieu de l'inhiber. La stimulation de la corrosion de l'acier serait causée par la décomposition de ces molécules soufrées en milieu acide avec formation de sulfure d'hydrogène qui favorise la pénétration de l'hydrogène et la fragilisation de l'acier.

À l'opposé, les dérivés MBSH et le MpTSH inhibent efficacement la corrosion de l'acier en milieu acide. Leur efficacité inhibitrice augmente avec leur concentration mais diminue avec la température du milieu agressif. Elle croit dans le sens : $BSH < pTSH < MBSH < MpTSH$.

Le pouvoir protecteur élevé du MpTSH comparé au MBSH, serait probablement dû à la substitution d'un hydrogène dans le MBSH par un groupement méthyle en position para du cycle benzénique dans le MpTSH. Ce groupement donneur d'électrons augmenterait la densité

électronique autour du cycle aromatique et favoriserait par conséquent une plus forte adsorption du MpTSH sur la surface du métal.

L'ajout des inhibiteurs MBSH et du MpTSH à la solution acide induit une augmentation de la résistance de polarisation et de la résistance de transfert de charge, conjointement à une diminution de la capacité de double couche et de la densité des courants partiels de corrosion. Ces dérivés présentent un caractère d'inhibition mixte dans HCl 1 M. Ils agissent de surcroît par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a montré que leur adsorption à la surface de l'acier est spontanée et se fait selon le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les résultats obtenus par l'étude théorique par DFT soutiennent les résultats expérimentaux et confirment la fiabilité cette méthode pour l'étude des inhibiteurs de corrosion. En effet, l'étude numérique comparative entre les quatre composés étudiés a permis d'objectiver une très bonne corrélation entre leur efficacité d'inhibition, et la plupart de leurs propriétés moléculaires, qui ont été quantifiées par les indices quantiques et les descripteurs de réactivité suivants : le gap énergétique, E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie totale, la dureté, la mollesse, l'énergie d'ionisation, l'électronégativité, la fraction d'électrons transférés et l'indice d'électrophilie. Ainsi, des valeurs faibles du gap énergétique, de la dureté, de l'électronégativité, de l'énergie totale et de l'énergie d'ionisation, et des valeurs élevées de E_{HOMO} , de la mollesse et du nombre d'électrons transférés, sont associées à de meilleures performances anticorrosion. Ces résultats concordent avec les conclusions rapportées dans la littérature.

Cette étude théorique a par ailleurs montré que les composés BSH et pTSH ont un caractère donneur-accepteur d'électrons qui favoriserait les interactions avec la surface de l'acier, notamment via leurs hétéroatomes oxygène et azote et / ou leurs groupements aromatiques phényle ou méthylbenzène qui constituent les sites actifs privilégiés pour l'adsorption de ces sulfonohydrazides sur la surface du métal. De toute évidence, l'étude théorique n'a pas permis d'expliquer l'effet stimulateur de corrosion de l'acier XC38 observé expérimentalement et qui serait probablement dû à leur décomposition dans ce milieu avec dégagement du H₂S.

La corrélation "pouvoir inhibiteur - structure moléculaire et propriétés électroniques" a été particulièrement vérifiée dans le cas des sulfonohydrazides MBSH et MpTSH, et ce pour la totalité des descripteurs quantiques ou de réactivité chimique calculés. Ces deux composés sont de type donneur-accepteur puisqu'ils contiennent à la fois des groupements donneurs d'électrons tels le diméthylphénylamine et l'azométhine et d'autres accepteurs d'électrons

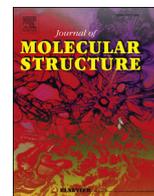
comme le groupement phényle ou méthylbenzène, pontés par un fragment sulfonyle. Les performances anticorrosion meilleures du MpTSH ont été expliquées sur la base de ses propriétés électroniques. Comparé au composé MBSH, le MpTSH présente en effet les valeurs les plus élevées de E_{HOMO} , de l'affinité électronique, de la mollesse, de l'indice d'électrophilie et de la fraction d'électrons transférés au métal. Ce composé a également les valeurs les plus faibles de l'énergie totale, l'énergie du gap, E_{LUMO} , le moment dipolaire, l'énergie d'ionisation, l'électronégativité et la dureté.

Les valeurs de E_{HOMO} et de E_{LUMO} de la forme protonée des composés MBSH et MpTSH sont inférieures à celles obtenues dans le cas de la forme neutre des quatre molécules étudiées. La protonation diminue par conséquent le pouvoir donneur d'électrons aux orbitales 3d vides des atomes superficiels du fer, mais augmente la tendance de ces molécules à recevoir des électrons de ces atomes métalliques.

En perspective, il serait intéressant de compléter l'étude électrochimique par des méthodes de caractérisation de surface telles que la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) qui permettront de vérifier l'état de la surface métallique recouverte de la barrière protectrice et de confirmer la nature de l'adsorption des molécules inhibitrices.

Par ailleurs, et bien que l'étude théorique ait confirmé la puissance de la DFT pour l'étude à l'échelle moléculaire des processus fondamentaux liés à l'inhibition de la corrosion, la mise en œuvre de cette méthode doit faire l'objet d'une grande prudence, car les calculs effectués avec une méthode inexacte ou avec un ensemble de données insuffisant, peuvent conduire à des conclusions erronées. Il faut également garder en mémoire que les valeurs numériques obtenues sont les résultats d'un modèle qui ne décrit pas toute la réalité physique. Pour toutes ces raisons, la comparaison avec les données expérimentales reste souveraine afin d'estimer la pertinence et la fiabilité des résultats obtenus. De plus, des tests de corrosion préliminaires réalisés en milieu H_2SO_4 0,5 M ont montré que les hydrazides BSH et du pTSH inhibent et ne stimulent donc plus la corrosion de l'acier dans ce milieu. Ceci démontre l'importance, lors de l'évaluation d'un inhibiteur donné, de la prise en considération de l'influence de la nature de l'électrolyte sur les interactions de cet inhibiteur avec la surface métallique. Il serait donc judicieux de prendre en compte l'effet du solvant lors de la modélisation de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique.

Annexe



Electrochemical evaluation and DFT calculations of aromatic sulfonylhydrazides as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in acidic media

Imane Ichchou^{*}, Lahcène Larabi, Houria Rouabhi, Yahia Harek, Amel Fellah

Laboratory of Analytical Chemistry and Electrochemistry, Department of Chemistry, Tlemcen University, 13000, Tlemcen, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April 2019

Received in revised form

30 July 2019

Accepted 2 August 2019

Available online 7 August 2019

Keywords:

Hydrazide derivatives

Acid corrosion

Carbon steel

EIS

DFT

ABSTRACT

Two newly synthesized sulfonylhydrazide derivatives, namely N'-((E)-[4-(dimethylamino)phenyl]methylidene)benzenesulfonylhydrazide (MBSH), and N'-((E)-[4-(dimethylamino)phenyl]methylidene)-4-methylbenzenesulfonylhydrazide (MpTSH) have been investigated as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in 1 M HCl using electrochemical measurements (potentiodynamic polarization, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy) and theoretical calculations.

Results obtained show that these derivatives are good corrosion inhibitors for carbon steel in molar HCl. Their inhibition efficiency increases with their concentration, but decreases with increasing temperature. Substituting a methyl group in MpTSH for a hydrogen atom in MBSH slightly improves its effectiveness. Both inhibitors display a mixed-type. Their adsorption on the steel surface proceeds essentially via physisorption mode and obeys the Langmuir adsorption isotherm. Good correlations were obtained between the anti-corrosion performance of these donor-acceptor compounds and their molecular properties.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic solutions is of both academic and industrial concern and, as such, has been widely investigated in the past years. Indeed, carbon steel is a well-known material used in various industries owing to its good mechanical properties and low cost. However, this metal exhibits poor corrosion resistance in hydrochloric acid solutions used for the removal of undesirable scale and rust in many industrial processes. This corrosion affects the performance and durability of the treated equipment, leading to significant economic consequences in terms of repair, replacement and product losses [1]. The acid solution must therefore be treated, without disrupting processes, to prevent extensive dissolution of the underlying metal.

One of the most common and convenient corrosion prevention techniques is the use of corrosion inhibitors [2–5]. These compounds reduce the corrosion rate in aggressive environments mainly through the geometrical blocking of the active sites of metal

dissolution and/or hydrogen evolution by adsorbed inhibiting species [6]. Most effective corrosion inhibitors are organic compounds containing unsaturated bonds, aromatic rings and heteroatoms such as nitrogen, sulfur and oxygen [2–5]. At industrial level, demand for corrosion inhibitors has grown rapidly in recent years and is expected to witness significant growth in the coming years, particularly in key industries for corrosion inhibitors, such as chemicals and metals manufacturing, oil and gas exploration and production, petroleum refining, water treatment and other sectors such as pulp and paper, and cement and concrete. A recent study from the Freedonia Group, a Cleveland-based industry research firm, estimates that U.S. demand for corrosion inhibitors is forecast to rise to \$2.8 billion by 2020 [7]. Additionally, growing environmental, health and safety concerns, which have led to stringent government rules and regulations across the globe, have aroused great interest in the development of novel efficient, ecofriendly, easily available and cost-effective corrosion inhibitors [4].

Among these compounds, hydrazides and their derivatives have been demonstrated to be efficient inhibitors for steel corrosion in acidic media [8]. These compounds are widely used as precursors or intermediates for many important molecules in organic synthesis, and are of wide interest because of their diverse biological and

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: ichchou.imane@gmail.com, imane.ichchou@student.univ-tlemcen.dz (I. Ichchou).

clinical applications [9]. Literature survey reveals that nearly fifty papers have been devoted to hydrazides and their derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acid solutions [8,10–36]. These derivatives include acid hydrazides [18], acetohydrazides [17,19,23,30], nicotinohydrazides [13,15,25,26,33], alkylhydrazides [32] and benzohydrazides [10,11,27,28]. Al-Amiery et al. [18] have reported the acid corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl medium by azelaic acid dihydrazide. Maximum inhibitor efficiency of 93% was observed at 5 mM and 30 °C. This compound is of mixed-type, its adsorption follows Langmuir isotherm model. Yadav et al. [23] stated acetohydrazides *N'*-[(1*Z*)-phenylmethylene]-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide (PQA) and *N'*-[(1*Z*)-4-chlorophenylmethylene]-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide (CPQA) to be two effective corrosion inhibitors of mild steel in 15% HCl, with a maximum inhibition efficiency of 95.1% (PQA) and 94.2% (CPQA), at 400 ppm and 303 K. However, literature review shows that the inhibition efficiency of most investigated hydrazide-based inhibitors increased with their concentration but decreased with increasing temperature [18,23–25,30,33,36]. Furthermore, to the best of our knowledge, no published research studies have addressed the effect of sulfonylhydrazide derivatives on carbon steel corrosion inhibition.

The work presented in this paper falls within the framework of our earlier research for developing promising corrosion inhibitors [35]. Its aims to ascertain the effectiveness of two newly synthesized sulfonylhydrazide derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl using electrochemical methods (potentiodynamic polarization, PDP, linear polarization resistance, LPR, and electrochemical impedance spectroscopy, EIS) and theoretical calculations. The choice of this class of organic compounds was based on environmental, economical and molecular structure considerations. Indeed, sulfonylhydrazides are known to display various pharmacological activities in particular as anticancer, antitumour, anti-inflammatory, antidiabetic and antimicrobial agents [9,37,38]. Furthermore, these molecules are easily prepared in high yield and purity and contain heteroatoms (N, S, O), π electrons, benzene rings which are likely to facilitate their

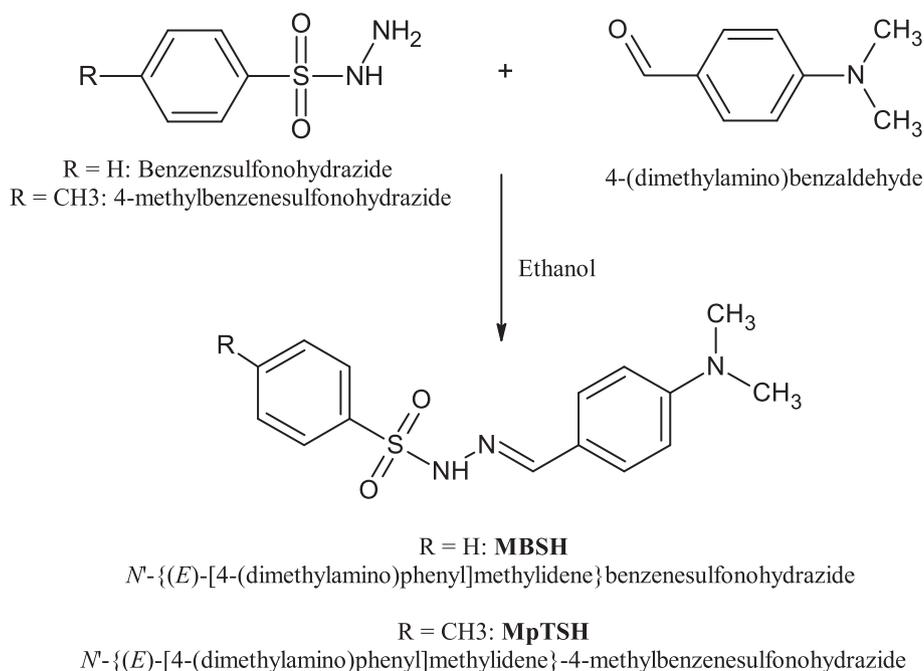
adsorption on metallic surfaces and enhance their effectiveness as corrosion inhibitors. The present work also aims to study the effect of an electron-donating methyl substituent, only structural variation between the two sulfonylhydrazide derivatives, on their inhibitive performance. Quantum chemical calculations, using the density functional theory (DFT), were finally performed to gain a better understanding of the relationship between the inhibition performance of the investigated inhibitors in 1 M HCl and their molecular structure.

2. Material and methods

2.1. Inhibitors

Two sulfonylhydrazides have been tested as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl, namely *N'*-{(E)-[4-(dimethylamino)phenyl]methylidene} benzenesulfonylhydrazide, and *N'*-{(E)-[4-(dimethylamino)phenyl]methylidene}-4-methylbenzenesulfonylhydrazide (IUPAC names), which will be referred to as M-BenzeneSulfonylHydrazide or MBSH and M-para-TolueneSulfonylHydrazide or MpTSH, respectively (Scheme 1).

These compounds were prepared from the corresponding aldehydes in hot ethanol by a simple condensation reaction of 4-(dimethylamino)benzaldehyde (art. 3058 MERCK) and benzenesulfonylhydrazide (98%; ACROS ORGANICS) or para-toluenesulfonylhydrazide (97%; ACROS ORGANICS), respectively, according to a previously described experimental procedure [39]. Their syntheses are depicted in Scheme 1. The solid compounds obtained in both cases were then recrystallized, purified from ethanol and characterized before use by spectral techniques including ¹H NMR. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker 600 MHz Avance III spectrometer. MBSH inhibitor was obtained as an orange solid. Yield = 83%. Its melting temperature is 152 °C. ¹H NMR (600 MHz, DMSO; δ ppm): 11.05 (s, 1H, -NH), 7.85 (s, 1H, -CH), 6.67–7.80 (m, 9H, Ar-H), 2.92 (s, 6H, 2 -CH₃). MpTSH inhibitor was obtained as an off-white solid. Yield = 87%. Its melting temperature is 176 °C. ¹H NMR (600 MHz, DMSO; δ ppm): 10.95 (s,



Scheme 1. Molecular structure, IUPAC name and mechanistic pathway for synthesis of sulfonylhydrazides MBSH and MpTSH.

1H, –NH), 7.78 (s, 1H, –CH), 6.66–7.72 (m, 8H, Ar–H), 2.90 (s, 6H, 2–CH₃), 2.35 (s, 3H, –CH₃).

2.2. Specimens and solutions

Cylindrical specimens of carbon steel XC38 (AFNOR/Euronorm: C35E carbon steel and US specification: SAE 1035), prepared by cutting commercially available steel rod of the following composition (wt.%): 0.370% C, 0.230% Si, 0.680% Mn, 0.016% S, 0.077% Cr, 0.011% Ti, 0.059% Ni, 0.009% Co, 0.160% Cu and the remainder iron (Fe), were used as the working electrode (WE) with an active surface area of 0.5 cm². Prior to each experiment, the carbon steel samples were polished successively with different grades of emery paper up to 1,200, rinsed with double distilled water, degreased, washed with double distilled water and dried in a stream hot air.

Aggressive blank test solutions of 1 M HCl were prepared by dilution of analytical reagent grade of 37% HCl (Prolabo) with double distilled water. The concentration of investigated inhibitors ranges from 10^{−4} M to 5 10^{−3} M.

2.3. Electrochemical corrosion measurements

All electrochemical measurements were carried out using a VoltaLab potentiostat (Tacussel-Radiometer PGZ 301) controlled by VoltaMaster 4 software. Electrochemical experiments were performed in a 450 mL double-walled thermostated electrolytic cell (CEC/TH-Radiometer) with a conventional three-electrode cell assembly. Platinum disc was used as a counter-electrode (CE) and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode (RE). All potentials were referred to this electrode. Before each running electrochemical test, the WE was immersed in 200 mL of 1 M HCl during 60 min until a steady state open circuit potential (E_{OCP}) was obtained. Electrochemical impedance measurements were then performed at OCP in the frequency range 100 kHz to 10 mHz with an a.c signal amplitude perturbation of 10 mV. Impedance parameters were obtained by fitting impedance curves according to an appropriate equivalent electrical circuit by means of Zview impedance analysis software (2.80 version, 2002, Scribner Associates, Inc.). Polarization resistance measurements were recorded on the same electrode without any surface treatment, by applying a controlled potential scan over a small range, typically ± 10 mV with respect to OCP. The resulting current was plotted vs potential. The slope of the line at OCP was taken as the polarization resistance (R_p). Potentiodynamic current-potential curves were then plotted by varying the electrode potential automatically from -700 to -300 mV vs SCE with a scan rate of 0.5 mVs^{−1}. Corrosion current densities (i_{corr}) and Tafel slopes were determined by Tafel extrapolation of the cathodic and anodic curves to the corrosion potentials (E_{corr}). To ensure the reproducibility of the results, all the measurements were repeated at least twice.

Inhibition efficiencies, $IE\%$, obtained by the above electrochemical techniques, were calculated as follows:

$$IE_{i_{corr}}\% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

for potentiodynamic polarization measurements, where i_{corr} and i'_{corr} are the corrosion current densities in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

$$IE_{R_p}\% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (2)$$

for linear polarization measurements, where R_p and R'_p are

polarization resistances in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

$$IE_{R_t}\% = \frac{R'_t - R_t}{R'_t} \times 100 \quad (3)$$

for impedance measurements, where R_t and R'_t are polarization resistances at the acid | metal interface in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

2.4. Theoretical calculations

Geometry optimization of both inhibitor molecules and quantum chemical calculations were performed in the Gaussian-09 program with Gauss View 5.08 interface (Gaussian Inc.) using DFT at the B3LYP level of theory with 6–31G (d,p) basis set without any constraint in the geometry. Different quantum related parameters were considered: the energy of the highest occupied (E_{HOMO}) and the lowest unoccupied (E_{LUMO}) molecular orbitals, the energy gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) and the dipole moment (μ). Other quantities that are widely used as descriptors of chemical reactivity, e.g., the number of electrons transferred, hardness, softness, electronegativity, ionization potential, electron affinity and electrophilicity were also evaluated and discussed. The fractional number, ΔN , of electrons transferred from sulfonohydrazide molecules to iron, was thus calculated according to equation (4) [40,41]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (4)$$

where χ_{Fe} and χ_{inh} are the absolute electronegativity of the iron and the inhibitor molecule, respectively. η_{Fe} and η_{inh} denote the absolute hardness of iron and the inhibitor molecule respectively. Sastri and Perumareddi set $\chi_{Fe} = 7\text{eV/mol}$ and $\eta_{Fe} = 0\text{eV/mol}$ [38,39].

Global electronegativity (χ) and hardness (η) of the molecules are related to electron affinity (A) and ionization energy (I) as follows [42,43]:

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A) \quad (5)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (6)$$

I and A are in turn approximated as the negative of E_{HOMO} and E_{LUMO} , respectively, according to DFT analog of Koopman's theorem [42]:

$$I = -E_{HOMO} \quad (7)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (8)$$

The softness of the molecule (σ), which measures the molecular stability and reactivity, is simply the inverse of the hardness:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (9)$$

The global electrophilicity index (ω), which measures the propensity of chemical species to accept electrons, was finally calculated from the following equation [44]:

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

3. Results and discussion

3.1. Open circuit potential measurements

The open circuit potential refers to the potential of the working electrode relative to the reference electrode without applying any external current. Its measurement is necessary to know the immersion time required to establish steady state conditions, which are essential prior to electrochemical experiments. Fig. 1 depicts the variation of the open circuit potential as a function of time for XC38 steel immersed in 1 M HCl solutions containing or not different concentrations of sulfonylhydrazides MBSH and MpTSH at 30 °C. As clearly seen in Fig. 1, the duration of 1 h was enough to obtain a stable open circuit potential and was used as the exposure time before further PDP and EIS measurements. There is also a general tendency for the studied compounds to shift the steady-state E_{OCP} to more negative values relative to that of the blank solution. This suggests that MBSH and MpTSH might act mainly as cathodic-type inhibitors [45].

3.2. Polarization measurements

Polarization measurements have been carried out to gain better

knowledge concerning the type of the inhibitors tested and their effect on the kinetics of the anodic and cathodic interfacial reactions. Fig. 2 depicts potentiodynamic polarization curves for XC38 carbon steel in molar HCl containing different concentrations of sulfonylhydrazide compounds at 303 K. Values of electrochemical kinetic parameters, derived from these polarization curves, such as corrosion current density (i_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), anodic and cathodic Tafel slopes (b_a , b_c), are listed in Table 1. Linear polarization resistance (R_p) and percentage inhibition efficiencies ($IE\%$) derived from equations (1) and (2) are also given in Table 1.

The polarization curves in Fig. 2 show that the addition of MBSH and MpTSH to the aggressive corrosive solution promotes a decrease in both anodic and cathodic partial current densities. This result indicates that the presence of these inhibitors reduces the anodic dissolution of the carbon steel and retards the cathodic hydrogen evolution reaction.

Moreover, cathodic Tafel curves give rise to parallel Tafel lines and cathodic Tafel slopes (b_c) remain almost constant with increasing inhibitor concentration. This indicates that the cathodic process, the hydrogen evolution reaction, is activation controlled and that the addition of the inhibitors does not affect the mechanism of this process. Indeed, in acidic medium, the reduction of H^+ ions on the steel surface takes place mainly through a charge transfer mechanism. The anodic curves are, for most concentrations of the two inhibitors, almost parallel with that of the blank solution. This reveals that the mechanism of the anodic dissolution of XC38 steel is not altered by the addition of MBSH and MpTSH. These findings indicate that both inhibitors first adsorb onto the metallic

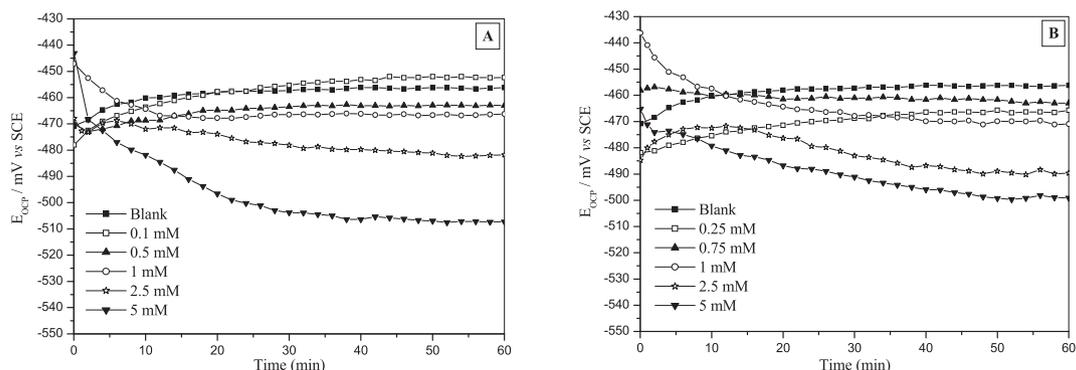


Fig. 1. OCP-time curves for XC38 steel immersed in 1 M HCl solution without and with different concentrations of sulfonylhydrazides: (A) MBSH, and (B) MpTSH at 303 K.

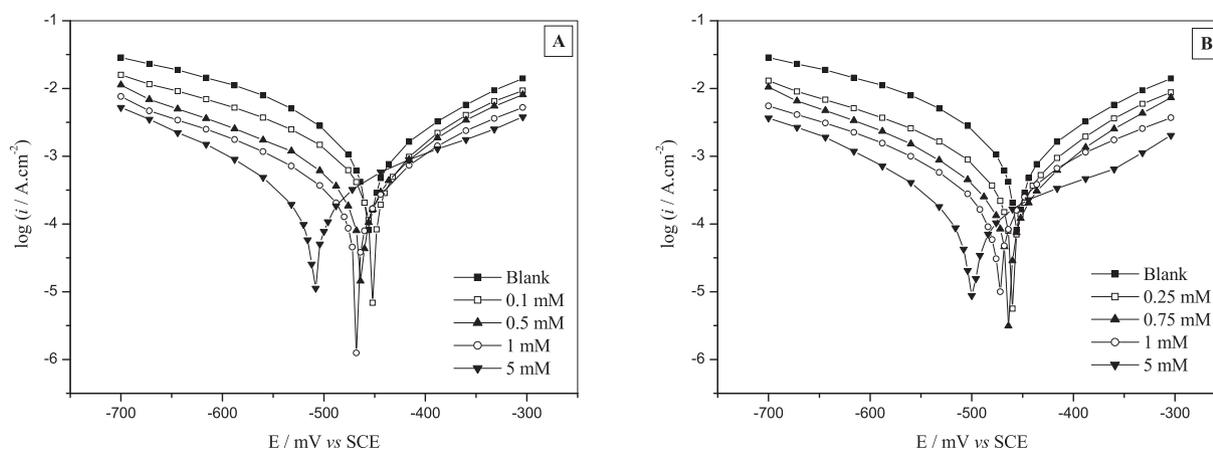


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for XC38 steel immersed during 1 h in 1 M HCl containing or not different concentrations of sulfonylhydrazides: (A) MBSH, and (B) MpTSH at 303 K.

Table 1

Electrochemical corrosion kinetic parameters and the corresponding inhibition efficiencies, obtained from polarization measurements for the XC38 carbon steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of sulfonohydrazide derivatives MBSH and MpTSH at 303 K, immersion time = 1 h.

| | $C \cdot 10^4$ (mol/L) | $-E_{corr}$ (mV/ECS) | $-b_c$ (mV/dec) | b_a (mV/dec) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | $IE_{i_{corr}}$ (%) | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | IE_{R_p} (%) |
|-------|------------------------|----------------------|-----------------|----------------|--|---------------------|--------------------------------------|----------------|
| Blank | 0 | 456 | 222 | 104 | 2792 | – | 21,1 | – |
| MBSH | 1 | 452 | 218 | 107 | 1293 | 53.6 | 39,4 | 46.4 |
| | 5 | 463 | 207 | 112 | 695 | 75.1 | 69,4 | 69.6 |
| | 7.5 | 460 | 208 | 103 | 602 | 78.4 | 102,0 | 79.3 |
| | 10 | 467 | 212 | 108 | 431 | 84.6 | 108,1 | 80.5 |
| | 25 | 482 | 198 | 113 | 385 | 86.2 | 144,9 | 85.4 |
| | 50 | 507 | 196 | 135 | 225 | 91.9 | 198,0 | 89.3 |
| MpTSH | 1 | 456 | 217 | 102 | 1248 | 55.3 | 43,4 | 51.4 |
| | 5 | 475 | 200 | 116 | 645 | 76.9 | 67,5 | 68.7 |
| | 7.5 | 463 | 204 | 114 | 532 | 80.9 | 111,6 | 81.1 |
| | 10 | 471 | 213 | 102 | 420 | 84.9 | 134,7 | 84.3 |
| | 25 | 489 | 196 | 123 | 185 | 93.3 | 234,1 | 91.0 |
| | 50 | 499 | 198 | 139 | 153 | 94.5 | 260,6 | 91.9 |

surface and then inhibit corrosion by blocking the active sites of the XC38 surface without affecting the mechanism of the corrosion reaction.

The addition of MBSH and MpTSH also shifts E_{corr} towards more cathodic values. The maximum shift in E_{corr} of the inhibited systems compared to the uninhibited ones is 51 mV (Table 1). This small magnitude in the shift in E_{corr} might imply geometric blocking of the active sites on the carbon steel surface by the inhibitor molecules [46]. In the literature, it has been reported that a shift in corrosion potential below 85 mV with respect to E_{corr} of the uninhibited solution, is generally linked with mixed-type inhibitive action [12–15]. Therefore, MBSH and MpTSH can be classified as mixed-type inhibitors in 1 M HCl, that is, they inhibit both the anodic half reaction, i.e. the carbon steel dissolution, and the cathodic half reaction involved in the corrosion process.

Results in Table 1 also show that the corrosion current density decreases considerably in the presence of MBSH and MpTSH, and as the concentration of these inhibitors increases. Correspondingly, the inhibition efficiency increases with increasing inhibitor concentration to reach its highest value 94.5% and 91.9% at 5 mM of MpTSH and MBSH, respectively. Similarly, polarization resistance values increase with increasing the inhibitor concentration. This in turn leads to an increase in IE_{R_p} to attain a maximum of 91.9% and 89.3% at 5 mM of MpTSH and MBSH, respectively.

3.3. Electrochemical impedance measurements

Further information about the corrosion electrochemical

processes that occurred at the metal/inhibited or uninhibited electrolyte interface was obtained from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. Fig. 3 shows a typical set of the Nyquist plots obtained for XC38 steel at open-circuit potential in 1 M HCl solution in the absence and presence of different concentrations of sulfonohydrazide derivatives MBSH and MpTSH. An example of the corresponding Bode diagrams for the carbon steel in 1 M HCl solution containing or not 5 mM of MBSH and MpTSH is given in Fig. 3.

As shown in Fig. 3, each Nyquist diagram exhibits, at high frequency, a depressed semicircle with the center below the real impedance x-axis, corresponding to one single maximum (and consequently one time constant) in the equivalent Bode-phase representation (Fig. 4). This type of diagram with a single capacitive loop generally indicates that the dissolution reaction of XC38 in 1 M HCl, is controlled by a single charge transfer process which is unaffected by the presence of the inhibitor molecules [31]. This behavior is typical of solid electrodes of heterogeneous and irregular surface [14,18,22,24,31]. Similar flattened Nyquist plots have been reported for steel in HCl in the presence of most hydrazide derivatives [11,12,17–19].

An enlargement of the diameter of the capacitive loop, which corresponds to the polarization resistance, is observed when inhibitors MBSH or MpTSH are added to the corrosive solution, and as their concentration increases. The Bode phase angle plots also show increased area under the curves and a broadening of their single maximum in the presence of each sulfonohydrazide derivative compared to the blank solution. These graphical observations

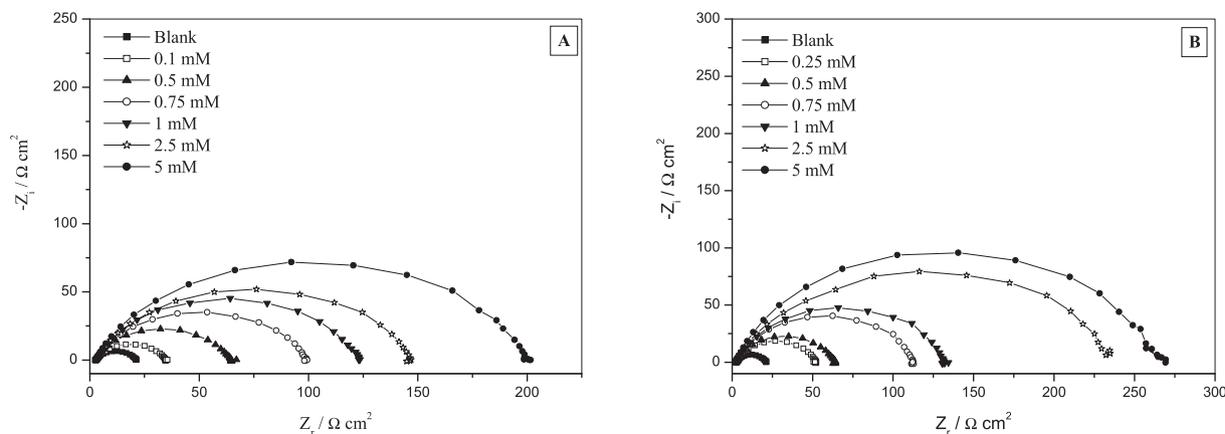


Fig. 3. Nyquist diagrams for XC38 steel after 1 h of immersion in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of: (A) MBSH, and (B) MpTSH at 303 K.

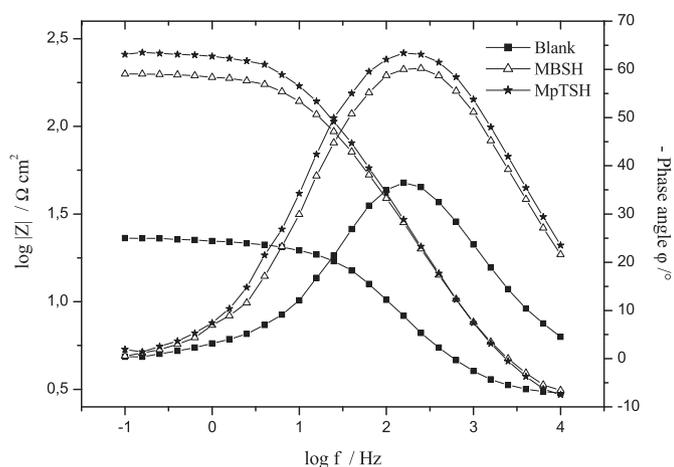


Fig. 4. Bode plots for the XC38 carbon steel after 1 h of immersion in 1 M HCl in the absence and presence of 5 mM of MBSH, and MpTSH at 303 K.

reflect the adsorption of the inhibitor molecules on the steel surface and the formation of a protective barrier that isolates the metal from an immediate exposure to the acid aggressive media [12,13,19,22,23].

Simple Randles circuit, given in Fig. 5, was used to determine the impedance parameters by fitting the impedance spectra obtained in the absence and presence of inhibitors. Excellent fit was obtained with this model for all experimental data. In this equivalent circuit, R_e is the electrolyte resistance, CPE or Q the Constant Phase Element and R_t the polarization resistance whose value is the sum, inter alia, of the charge transfer resistance in the absence of

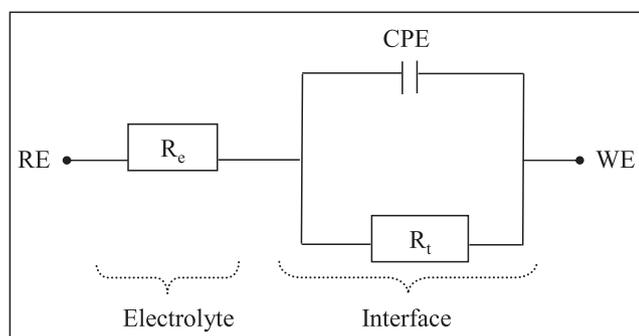


Fig. 5. Electrical Equivalent Circuit used to model the metal|solution interface.

inhibitor molecules (R_{ct}) and the resistance of the inhibitive film adsorbed on the Carbon steel surface in the presence of the inhibitor (R_f). Note that the polarization resistance R_t was given with the index “t” instead of “p” to differentiate it from the polarization resistance R_p obtained by the LPR method. It should also be emphasized that since electric double layer in electrode | electrolyte interfaces almost never behaves as a pure capacitor, the CPE was used instead of a pure capacitor to account for the deviation from ideal capacitive behavior in order to get a more accurate fit of the experimental EIS data.

The impedance of the CPE is given by equation (11) [47,48]:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (11)$$

where Q and n stand for the CPE constant and exponent, respectively. $i = (-1)^{1/2}$ is the imaginary number, and $\omega = 2\pi f$ is the radial frequency (f is the frequency expressed in Hz). The parameter n , which lies between 0 and 1, is related to the phase shift and can be used as a measure of the heterogeneity or roughness of the metal surface [12]. When this exponent is equal to 1, the CPE is equivalent to a perfect capacitor.

Fitted impedance parameters such as R_t , R_e , Q and n are listed in Table 2, as well as corrosion inhibition efficiencies (IE_R , %) derived from equation (3), and double layer capacitance (C_{dl}) calculated using the following equation [48]:

$$C_{dl} = (QR_t^{1-n})^{1/n} \quad (12)$$

The relaxation time constant τ of charge-transfer process (for the parallel R_t – CPE system) is given by Ref. [48]:

$$\tau = R_t C_{dl} \quad (13)$$

Results in Table 2 reveal that the inhibited solutions exhibit higher R_e values than the blank. This is consistent with the expected lower conductivity of the solution in the presence of organic compounds. Both inhibitors containing solutions have higher R_t and decreased C_{dl} values compared to the uninhibited solutions, confirming the corrosion inhibiting effect of the compounds tested. The inhibited solutions also have higher n values than the blank solution. This can be attributed to the reduction of surface heterogeneity as a consequence of the adsorption of the inhibitor compounds on the maximum active sites of the metal surface. Increased R_t values, when inhibitor molecules are added to the aggressive media, reflect their tendency to reduce mobility of charges in the electrochemical system, thus causing an increase in the resistance to charge transfer process across the electrode|electrolyte interface as a result of the adsorption of a protective

Table 2
Impedance parameters and the corresponding inhibition efficiencies for XC38 carbon steel in 1 M HCl, obtained in the absence and presence of different concentrations of sulfonohydrazide derivatives at 303 K.

| | C.10 ⁴ (mol/L) | R_e ($\Omega.cm^2$) | $Q.10^5$ ($s^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$) | n | R_t ($\Omega.cm^2$) | $C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$ | τ ms | E_R (%) |
|---------|---------------------------|-------------------------|--|------|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------|
| 1 M HCl | 0 | 2.3 | 72.0 | 0.78 | 18.3 | 212.6 | 3.9 | – |
| MBSH | 1 | 3.3 | 49.1 | 0.79 | 31.7 | 162.4 | 5.2 | 42.3 |
| | 5 | 3.0 | 28.6 | 0.81 | 61.7 | 110.5 | 6.8 | 70.3 |
| | 7.5 | 2.8 | 22.4 | 0.81 | 95.8 | 90.8 | 8.7 | 80.9 |
| | 10 | 3.4 | 19.4 | 0.81 | 119.4 | 80.2 | 9.6 | 84.7 |
| | 25 | 3.2 | 13.4 | 0.81 | 144.0 | 53.1 | 7.6 | 87.3 |
| | 50 | 2.9 | 10.9 | 0.81 | 196.9 | 44.3 | 8.7 | 90.7 |
| MpTSH | 1 | 2.7 | 47.9 | 0.79 | 40.5 | 167.9 | 6.8 | 54.8 |
| | 5 | 3.1 | 25.7 | 0.81 | 60.9 | 97.1 | 5.9 | 70.0 |
| | 7.5 | 2.8 | 21.4 | 0.79 | 111.1 | 79.2 | 8.8 | 83.5 |
| | 10 | 2.6 | 21.3 | 0.79 | 131.3 | 81.8 | 10.7 | 86.1 |
| | 25 | 2.8 | 12.3 | 0.82 | 236.0 | 56.6 | 13.4 | 92.2 |
| | 50 | 2.7 | 13.5 | 0.78 | 264.7 | 52.8 | 13.9 | 93.1 |

inhibitor layer on the metal surface [49].

The increase in R_t and consequently in the inhibition efficiency, when the inhibitor concentration increases, reflects an improvement in the protective action of the adsorbed layer, as a result of a higher recovery rate of the substrate surface due to the adsorption of the inhibitor on the metal surface without altering the corrosion mechanism. The protective barrier thus formed nurtures with increasing inhibitor concentration and effectively protects metal from aggressive attack of the acid solution. On this point, there is an overall increase in the value of the relaxation time constant (τ) with the concentration of the two inhibitors. The time of the adsorption process therefore becomes much higher, suggesting a slower adsorption process [49]. As the MpTSH compound has the highest value of τ , this inhibitor thus has the slowest adsorption process.

Furthermore, the decrease in C_{dl} values with increasing inhibitor concentration, which normally results from a decrease in the local dielectric constant and/or an increase in the electrical double-layer thickness, can be attributed to the adsorption of inhibitor molecules and the formation of a protective layer onto the metal|solution interface, thereby protecting the metal from corrosive attack. The comparison of C_{dl} and R_t values obtained for MBSH and MpTSH, shows that the latter provides better surface coverage. Indeed, the greatest effect was observed at 5.10^{-3} M of MpTSH which gives R_t and C_{dl} values of $264.7 \Omega \text{ cm}^2$ and $47.1 \mu\text{F. cm}^{-2}$, respectively.

The effectiveness of inhibition, obtained from the impedance study, shows the same trend as obtained from polarization measurements. This gives support to the proposed mechanism of inhibition that is; both sulfonohydrazide inhibitors do not alter the electrochemical reactions responsible for corrosion but inhibit corrosion primarily through their adsorption onto the metal surface. The comparative study indicates that these derivatives generally have similar anti-corrosion performances. However, MpTSH displays slightly higher inhibition efficiencies than MBSH, especially at high concentrations. This may be ascribed to the replacement of the H atom in para position in the phenyl ring of MBSH with an electron-donating group such as $-\text{CH}_3$ in MpTSH. Indeed, literature review shows that, in general, electron-releasing substituents such as $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ and $-\text{OCH}_3$ promote inhibition efficacy while electron-withdrawing substituents such as $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ and COOH reduce it [2,3]. Singh et al. [13] and Fouda et al. [28] have, for example, observed the same effect of the methyl substituent in their studies on the corrosion inhibition of steel in HCl by nicotinic hydrazide derivatives and benzohydrazide derivatives, respectively.

3.4. Adsorption isotherms

Organic corrosion inhibitors generally act by adsorption on the metal surface and their inhibitive properties are often explained based on this phenomenon. Determination of the prevailing adsorption type and thermodynamic quantities characterizing this adsorption provides important clues toward understanding the interaction between the inhibitor and the metal surface and often helps to elucidate the mode of action of these inhibitors. For this purpose, it is generally assumed that the ratio of the metal surface covered by the adsorbed inhibitor molecules (θ) and that not covered ($1 - \theta$) is an indication of the effectiveness of the adsorbed species and is directly proportional to the apparent corrosion rate of the inhibited carbon steel. θ can therefore be estimated from the inhibition efficiency using the following relationship: $\theta = \text{IE}(\%)/100$.

To obtain the adsorption isotherm corresponding to a given electrochemical system, the relation between the fractional

coverage θ and the concentration of the inhibitor must be determined. Several adsorption isotherms (Langmuir, Temkin, Frumkin, ...) were therefore tested and the Langmuir adsorption isotherm was found to fit well with the experimental data obtained for sulfonohydrazides MBSH and MpTSH by the three electrochemical techniques used in this study (LPR, PDP, EIS). The linear regression fitting to this adsorption isotherm model is illustrated by plotting C_{inh}/θ versus C_{inh} according to the following equation:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (14)$$

where C_{inh} is the concentration of the inhibitor, θ is the surface coverage, and K_{ads} is the equilibrium constant of the inhibitor adsorption process, which represents the strength between adsorbate and adsorbent.

Fig. 6 shows the experimental (points) and calculated (lines) Langmuir adsorption isotherm plots for XC38 in 1 M HCl in the presence of the studied sulfonohydrazide derivatives. In this figure, the surface coverage was obtained from EIS experimental data. Similar plots were obtained when θ was calculated from PDP and LPR measurements (not given).

As can be seen in Fig. 6, both isotherm plots exhibit great level of linearity and high correlation coefficient ($R^2 > 0.999$) values, suggesting the conformity of the measured data to this isotherm. The average slopes of the obtained Langmuir isotherms are equal to 1.08 and 1.05 for MBSH and MpTSH, respectively, instead of 1.0, as expected from the Langmuir adsorption model. The small slight deviation of these slopes from unity can be attributed to possible molecular interactions between adsorbed species on metal surface [50]. To take into account these intermolecular interactions, Villamil et al. proposed a modified Langmuir isotherm model based on the hypothesis that each molecule of the adsorbed inhibitor occupies n adsorption sites of the metal surface (and not just one site as in the case of inhibitors where $n = 100$) [51]. This modified model is given by the following corrected equation:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh} \quad (15)$$

K_{ads} values, obtained from the intercept of the regression lines, were used to determine the standard free energy of adsorption of the inhibitor molecules at the metal|electrolyte interface, ΔG_{ads}° ,

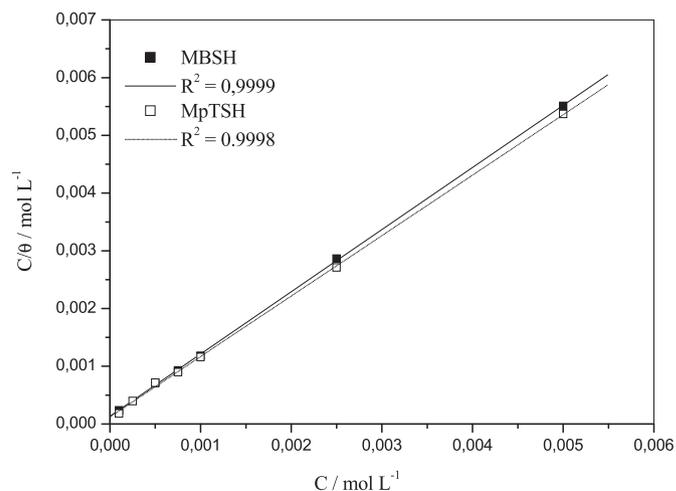


Fig. 6. Langmuir isotherm adsorption of MBSH and MpTSH in 1 M HCl on XC38 carbon steel at 303 K, obtained by electrochemical impedance spectroscopy.

Table 3
Thermodynamic parameters for the adsorption of MBSH and MpTSH, in 1 M HCl on XC38 carbon steel at 303 K, obtained from Potentiodynamic Polarization (PDP), Linear Polarization Resistance (LPR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements.

| | Technique | Slope | R^2 | $K_{ads}(L.mol^{-1})$ | $K'_{ads}(L.mol^{-1})$ | $\Delta G_{ads}^{\circ}(kJ.mol^{-1})$ |
|-------|-----------|-------|---------|-----------------------|------------------------|---------------------------------------|
| MBSH | PDP | 1.07 | 0.99964 | 7684 | 8228 | -32.83 |
| | LPR | 1.09 | 0.99987 | 7051 | 7731 | -32.67 |
| | EIS | 1.08 | 0.99990 | 7323 | 7887 | -32.72 |
| MpTSH | PDP | 1.03 | 0.99989 | 8183 | 8453 | -32.90 |
| | LPR | 1.06 | 0.99982 | 7490 | 7933 | -32.74 |
| | EIS | 1.05 | 0.99980 | 8217 | 8606 | -32.94 |

according to the following equation:

$$K'_{ads} = \frac{1}{C_{Solvent}} \exp(-\Delta G_{ads}^{\circ}/RT) \quad (16)$$

where R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) and T the absolute temperature (K). $C_{Solvent}$ is the molar concentration of solvent, which is 55.5 mol L^{-1} in the case of water.

Calculated thermodynamic parameters for the adsorption process of the studied inhibitors are given in Table 3. High values of K_{ads} were obtained for MpTSH and MBSH, suggesting efficient adsorption and hence good inhibition performances for both sulfonohydrazides.

Negative values of ΔG_{ads}° indicate the spontaneity of the

adsorption process of both inhibitors and the stability of the adsorbed layer onto the substrate surface. Average values of ΔG_{ads}° for MBSH and MpTSH are equal to -32.74 and $-32.86 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. This result indicates that the adsorption process of these inhibitors involves both physisorption and chemisorption mechanisms [11,12,28,46]. Indeed, ΔG_{ads}° values of the order of -20 kJ mol^{-1} or lower are generally attributed to physisorption which implies electrostatic interactions between charged inhibitor molecules and charged metal surface, whereas those close to -40 kJ mol^{-1} or higher are associated with chemisorption which involves charge sharing or charge transfer from the inhibitor molecules to the metal surface to form a coordinate covalent type of bond. Values in-between these two limits are attributed to both

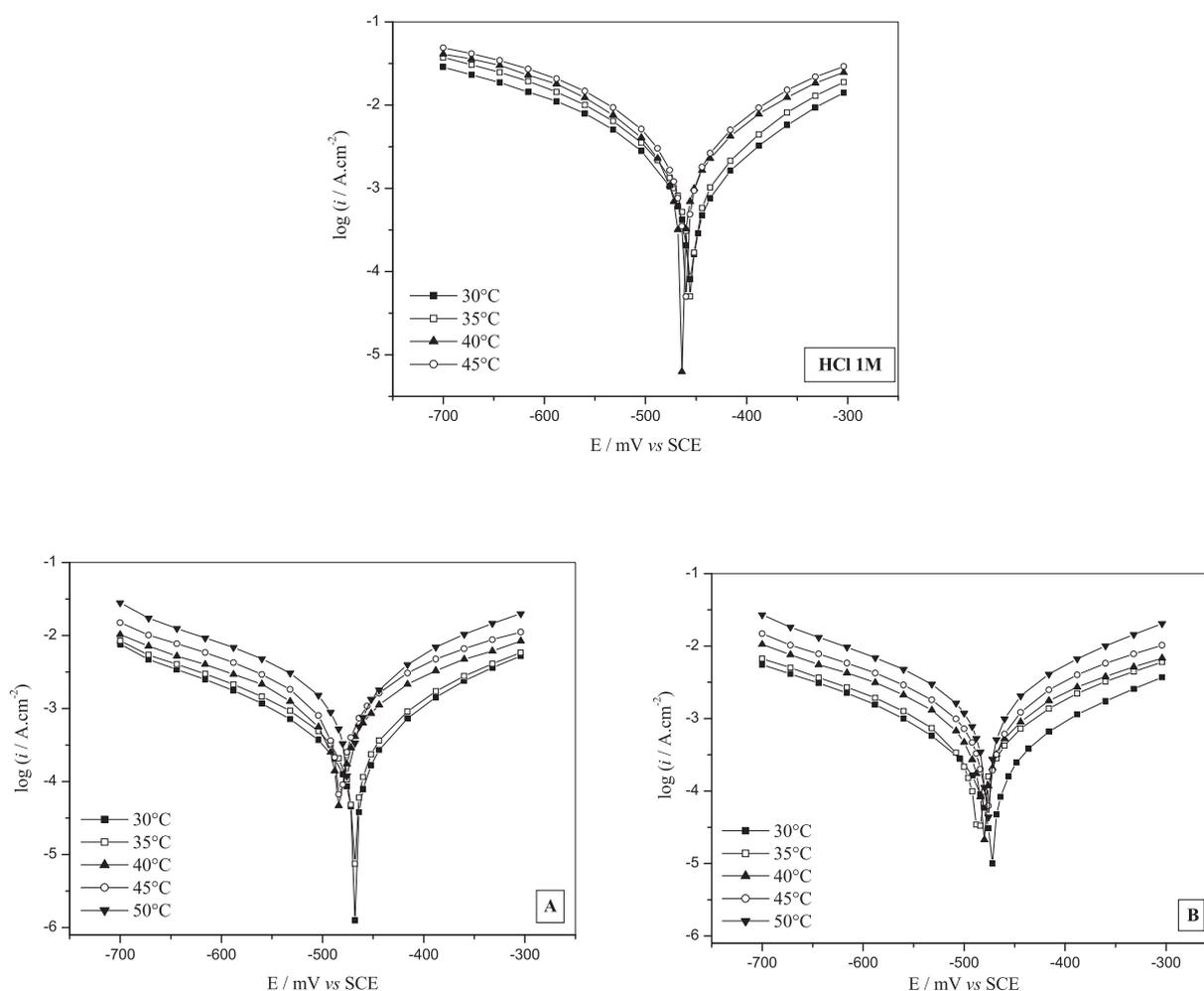


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves for XC38 carbon steel immersed for 1 h in 1 M HCl containing or not 1 mM of sulfonohydrazides: (A) MBSH, and (B) MpTSH at different temperatures.

physical and chemical adsorption mechanisms [11,15,46]. Similar behavior has been reported for other hydrazide-based inhibitors which adsorb onto the steel surface via complex comprehensive interactions involving both physisorption and chemisorption processes [11,22,23,26,28].

3.5. Effect of temperature

Temperature is an important factor that can modify the behavior of inhibitors and substrates in a given aggressive environment, thus affecting the kinetics of the corrosion process. Polarization and EIS measurements of XC38 in 1 M HCl have therefore been carried out at different temperatures in the absence and presence of sulfonhydrazides MBSH and MpTSH, in order to elucidate the corrosion inhibition mechanism and to determine activation parameters of the corrosion process.

Figs. 7 and 8 depict representative polarization curves and Nyquist diagrams for the carbon steel immersed for 1 h in 1 M HCl containing or not 1 mM of inhibitors MBSH and MpTSH in the temperature range 303–323 K, respectively. Values of electrochemical parameters, derived from these curves, and those of inhibition efficiencies ($IE\%$) are given in Tables 4 and 5. As shown in the obtained polarization curves (Fig. 7), increasing temperature leads to an increase in partial anodic and cathodic current densities in both uninhibited and inhibited solutions. This result indicates that the increase in temperature promotes the anodic dissolution of

the carbon steel and the cathodic hydrogen evolution reaction without affecting their mechanism. Indeed, these partial reactions are activation-controlled in the temperature range studied; the cathodic and anodic Tafel curves being parallel.

Examining Nyquist diagrams (Fig. 8) reveals that the increase in temperature results in a reduction of the diameter of the capacitive loop in uninhibited and inhibited solutions. This may be due to desorption of inhibitor molecules adsorbed on the steel surface, which causes an increase in the active surface exposed to the acidic medium, and thus a reduction of the steel corrosion resistance.

Furthermore, results in Tables 4 and 5 show an increase in corrosion current densities and a decrease in polarization resistances as the temperature increases, both in inhibited and uninhibited solutions. Correspondingly, inhibition efficiencies, determined by PDP, LPR and EIS, decrease by increasing temperature. This result indicates the tendency of the studied compounds to undergo desorption at high temperatures. Both sulfonhydrazides MBSH and MpTSH are therefore more effective at low temperatures. Similar observations have been reported in literature. Indeed, most hydrazide derivatives studied as corrosion inhibitors in acid media failed to show good inhibition efficiency at higher temperatures [18,23–25,30,33,36].

Fig. 9 presents Arrhenius plots where the logarithm of the corrosion current density of XC38 steel in 1 M HCl, in the absence and presence of MBSH and MpTSH, was plotted as a function of inverse temperature. Values of Arrhenius activation energies for

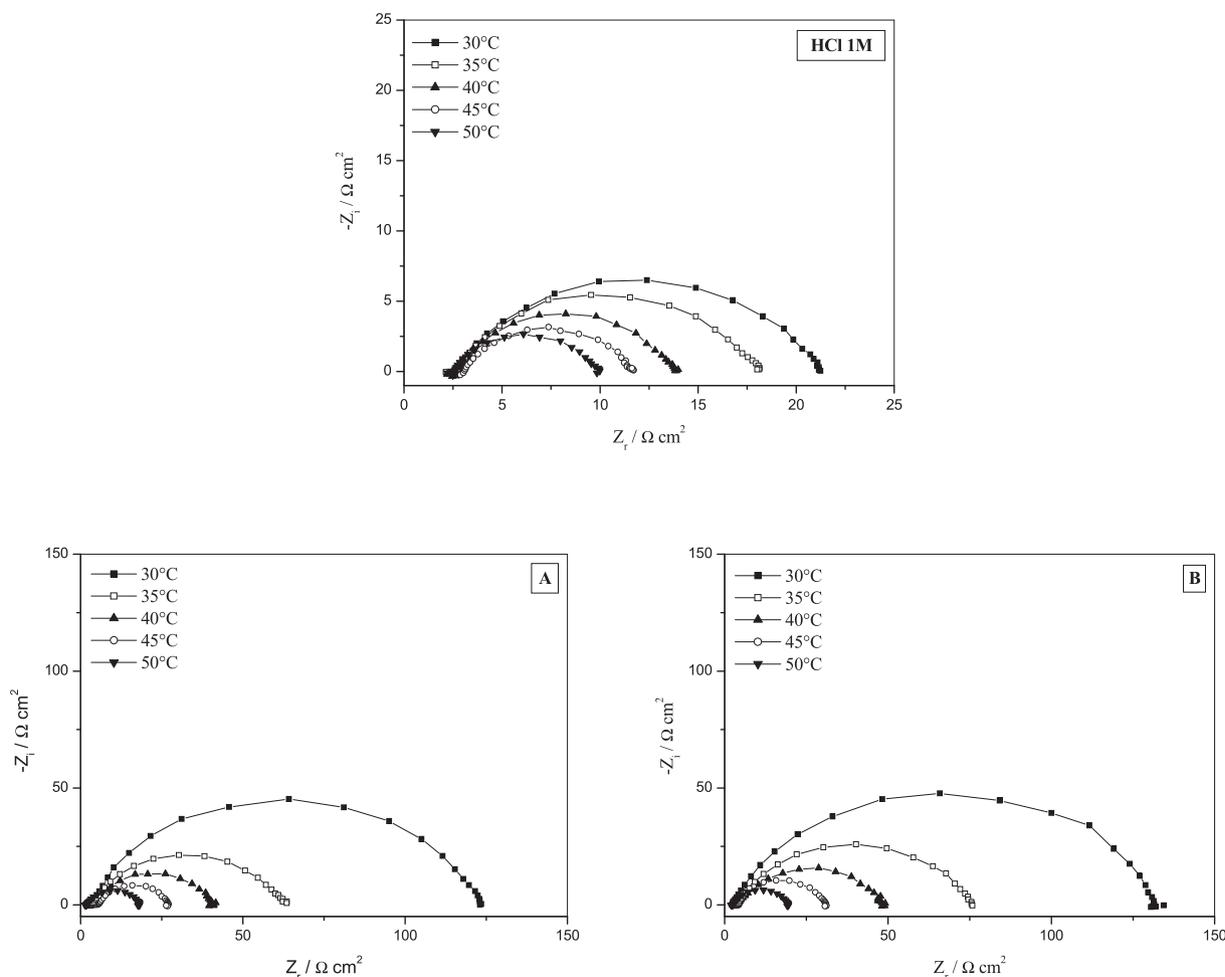


Fig. 8. Nyquist diagrams for XC38 carbon steel after 1 h of immersion in 1 M HCl in the absence and presence of 10^{-3} M of sulfonhydrazides: (A) MBSH, and (B) MpTSH at different temperatures.

Table 4
Electrochemical kinetic parameters and the corresponding inhibition efficiencies obtained from polarization measurements for the XC38 carbon steel immersed during 1 h in 1 M HCl in the absence and presence of 1 mM of sulfonylhydrazide derivatives MBSH and MpTSH at different temperatures.

| | $T(^{\circ}\text{C})$ | $-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE) | $-b_c$ (mV/dec) | i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | IE_i (%) | R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) | IE_{R_p} (%) |
|-------|-----------------------|-----------------------------|-----------------|--|-------------|------------------------------------|----------------|
| Blank | 30 | 456 | 222 | 2792 | – | 21.1 | – |
| | 35 | 457 | 217 | 3497 | – | 18.1 | – |
| | 40 | 455 | 227 | 4394 | – | 15.0 | – |
| | 45 | 460 | 222 | 5465 | – | 11.3 | – |
| | 50 | 460 | 222 | 6486 | – | 09.3 | – |
| MBSH | 30 | 467 | 212 | 431 | 84.6 | 108.1 | 80.5 |
| | 35 | 468 | 222 | 672 | 80.8 | 68.6 | 73.6 |
| | 40 | 483 | 227 | 1043 | 76.3 | 44.7 | 66.4 |
| | 45 | 483 | 229 | 1555 | 71.5 | 25.3 | 55.3 |
| | 50 | 481 | 215 | 2256 | 65.2 | 17.3 | 46.8 |
| MpTSH | 30 | 471 | 213 | 420 | 84.9 | 134.7 | 84.3 |
| | 35 | 493 | 214 | 672 | 77.7 | 77.2 | 77.6 |
| | 40 | 487 | 222 | 1022 | 76.7 | 48.3 | 68.9 |
| | 45 | 478 | 224 | 1452 | 73.4 | 32.6 | 65.3 |
| | 50 | 485 | 212 | 2256 | 65.2 | 18.6 | 50.0 |

Table 5
Impedance parameters and the corresponding inhibition efficiencies obtained from EIS measurements for the XC38 carbon steel immersed during 1 h in 1 M HCl in the absence and presence of 1 mM of sulfonylhydrazide derivatives MBSH and MpTSH at different temperatures.

| | $T(^{\circ}\text{C})$ | R_e ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) | $Q\cdot 10^5$ ($\text{s}^n\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) | n | R_t ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) | C_{dl} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) | IE_{R_t} (%) |
|-------|-----------------------|------------------------------------|---|------|------------------------------------|---|----------------|
| Blank | 30 | 2.3 | 72.0 | 0.78 | 18.3 | 212.6 | – |
| | 35 | 2.6 | 76.3 | 0.77 | 15.4 | 202.3 | – |
| | 40 | 3.3 | 75.3 | 0.78 | 11.1 | 195.4 | – |
| | 45 | 2.4 | 84.6 | 0.78 | 09.4 | 216.5 | – |
| | 50 | 3.1 | 85.6 | 0.79 | 07.8 | 216.9 | – |
| MBSH | 30 | 3.4 | 19.4 | 0.81 | 119.4 | 80.2 | 84.7 |
| | 35 | 2.4 | 28.2 | 0.77 | 64.5 | 85.2 | 76.1 |
| | 40 | 2.7 | 26.1 | 0.83 | 37.6 | 101.2 | 70.5 |
| | 45 | 3.0 | 28.7 | 0.84 | 21.5 | 108.9 | 56.3 |
| | 50 | 1.8 | 41.7 | 0.80 | 16.4 | 119.9 | 52.7 |
| MpTSH | 30 | 2.6 | 21.3 | 0.79 | 131.3 | 81.8 | 86.1 |
| | 35 | 2.9 | 28.1 | 0.77 | 72.4 | 87.8 | 78.7 |
| | 40 | 3.1 | 27.2 | 0.80 | 44.6 | 90.2 | 75.1 |
| | 45 | 2.1 | 27.4 | 0.83 | 27.8 | 100.9 | 66.2 |
| | 50 | 1.9 | 43.9 | 0.80 | 17.0 | 129.0 | 54.1 |

the corrosion process, E_a , were determined from the slopes of the obtained straight lines (correlation coefficients up to 0.999) according to:

$$i_{\text{corr}} = A \exp(-E_a/RT) \quad (17)$$

where i_{corr} is the corrosion current density, R is the universal gas constant, T is the absolute temperature and A is the Arrhenius pre-exponential constant.

Values of the enthalpy of activation, ΔH_a° , were obtained in the same way by plotting $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ as a function of the inverse temperature (Fig. 10) according to the following equation:

$$\ln(i_{\text{corr}}/T) = -\Delta H_a^{\circ}/RT + B \quad (18)$$

where B is a constant.

Table 6 summarizes calculated values of E_a and ΔH_a° in the absence and presence of 10^{-3} M of inhibitors MBSH and MpTSH. Comparison of these corrosion activation parameters in uninhibited and inhibited solutions makes it possible to predict the dependence of the protective effect of each inhibitor with temperature. In the present study, it was found that E_a value for carbon steel in free inhibitor acid solution is equal to 34.7 kJ mol^{-1} . Reported values of E_a in similar conditions (Steel in 1 M HCl medium) vary in literature. For example, Mohan [27], Shanbhag et al. [31], Saliyan and Adhikari [34], Singh et al. [13] and Kumari et al. [14] reported activation energy values of 11.2, 19.9, 21.8, 47.6 and 49.2 kJ mol^{-1} , respectively. Furthermore, an increase in E_a is observed when inhibitors MBSH and MpTSH are added to 1 M HCl. This behavior is generally attributed to physisorption [28,52]. It

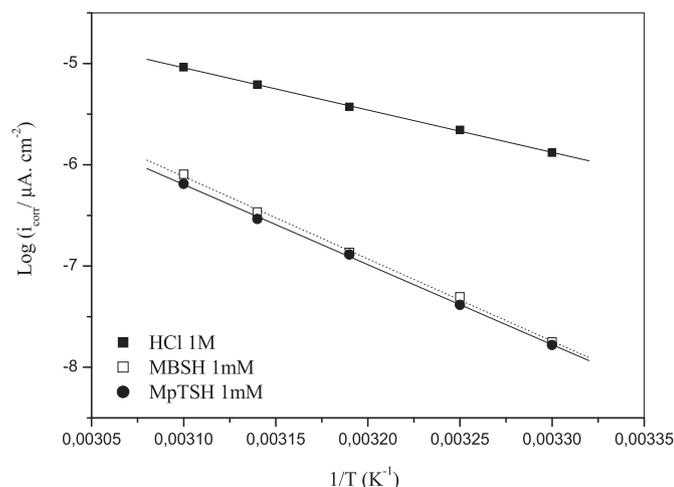


Fig. 9. Arrhenius plots for XC38 steel dissolution in 1 M HCl in the absence and presence of 10^{-3} M MBSH and MpTSH.

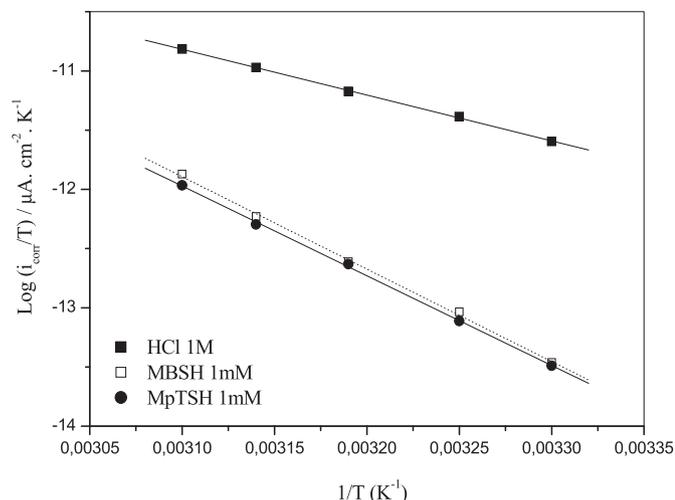


Fig. 10. curves for carbon steel dissolution in 1 M HCl in the absence and presence of 1 mM MBSH and MpTSH.

Table 6

Activation parameters for the corrosion of XC38 carbon steel in 1 M HCl in the absence and presence of 1 mM of sulfonohydrazide derivatives MBSH and MpTSH.

| | R^2 | $E_a(\text{kJ.mol}^{-1})$ | $A(\mu\text{A.cm}^2)$ | $\Delta H_a^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$ |
|-------|---------|---------------------------|-----------------------|--|
| Blank | 0.99969 | 34.74 | $2.725 \cdot 10^3$ | 32.22 |
| MBSH | 0.99930 | 67.53 | $1.9 \cdot 10^8$ | 65.01 |
| MpTSH | 0.99968 | 65.72 | $8.95 \cdot 10^7$ | 63.20 |

clearly indicates that in the presence of inhibitor molecules, more energy is needed to overcome the energy barrier for the steel corrosion due to the formation of a protective film, which eventually decreases the metal corrosion rate. Other researchers reported similar findings in their study on the corrosion inhibition of mild steel in HCl by certain hydrazide derivatives [13,18,23–25,30,33,36]. Positive sign of the enthalpy of activation in the absence and presence of both inhibitors reflects the endothermic nature of the XC38 steel dissolution reaction in 1 M HCl. Observed increase in ΔH_a° when inhibitors MBSH and MpTSH are added to the electrolyte suggests a slow metal dissolution and hence lower corrosion rate of the XC38 steel.

3.6. Quantum chemical study

Density functional theory has proven to be a powerful tool for better understanding the corrosion inhibition mechanism as well as providing a very useful framework for developing new DFT-based chemical reactivity concepts and even predicting and ultimately selecting adequate corrosion inhibitors [53–55].

Despite the complexity of the (electro)chemical reactions taking place at the electrolyte| electrode interface, differences of the inhibitory effect of diverse molecules are often explained on the basis of their spatial structure and molecular electronic properties such as the HOMO and LUMO molecular orbitals, the energy gap and the dipole moment. The general view drawn from the available literature review is that planar geometry, high HOMO, low LUMO and small energy gap are associated with better inhibiting properties [53–59]. The experimental results previously obtained have shown that the anti-corrosion effect of sulfonohydrazides MBSH and MpTSH was attributable to their adsorption on the carbon steel surface. Hereafter, the relationship between the molecular, the electronic structure and the inhibition efficiency of

sulfonohydrazides MBSH and MpTSH, has been investigated using DFT at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory, in order to gain better understanding of the interactions taking place and to provide an explanation of the differences between the probed inhibitors.

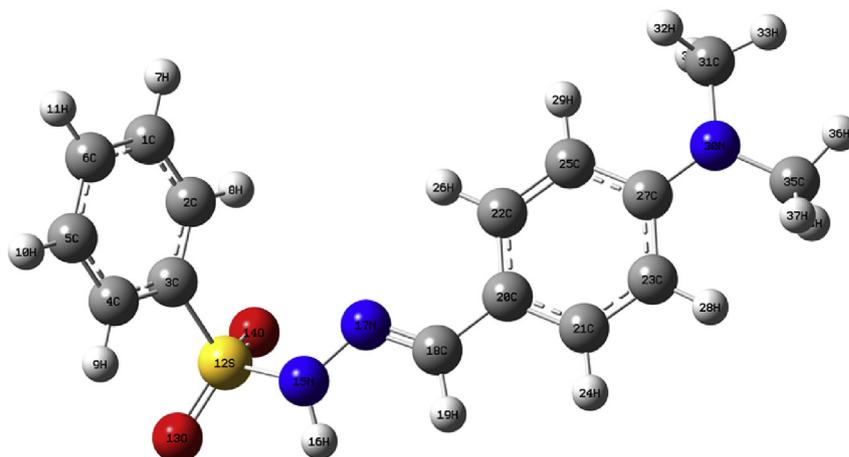
Optimized molecular geometries and typical electron density distributions of HOMO and LUMO for the neutral forms of the two investigated molecules are shown in Figs. 11 and 12, respectively. The calculated quantum chemical indices E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE and dipole moment (μ), are given in Table 7. Values of derived global reactivity descriptors, namely the hardness (η), softness (σ), electronegativity (χ), ionization potential (I), electron affinity (A), electrophilicity (ω) and the fractional number of electrons transferred (ΔN), are also reported in Table 7.

As exemplified in Figs. 11 and 12, optimized geometries of both MBSH and MpTSH clearly show a non-planar general configuration. However, each of these two molecules displays an “L-shaped” structure with two near flat parts that contain N,N-dimethyl-N-phenylamine and azomethine as electron donors and phenyl or methyl benzene as electron acceptors, bridged by a sulfonyl fragment. Indeed, the HOMO orbitals of both inhibitors are mainly distributed around the horizontal part, which consists of azomethine group and dimethyl phenylamine moiety. These sites have therefore the highest tendency to interact with the metal surface and, accordingly, are the preferred sites of adsorption. The presence of lone electron pairs on the non-bonding p orbital of nitrogen and oxygen atoms as well as π -electrons of the aromatic rings that can interact with partially filled 3d-orbitals of superficial Fe atoms, increases the electron density on this horizontal part, resulting in good electron donating ability of both hydrazide derivatives. The LUMO electron density was otherwise delocalized over almost the entire structure in the case of MBSH. Benzene sulfonohydrazide as well as phenylamine moieties in MBSH may be involved in back donation due to a charge transfer from the filled $4s^2$ orbital of superficial Fe atoms to the LUMO of this inhibitor. In the case of MpTSH, the LUMO electron density was mainly concentrated on the methylbenzene sulfonohydrazide fragment, which may be involved in back bonding with the metal in the same way as for MBSH. However, the possibility, for MpTSH molecule to accept, through the LUMO of the methylbenzene sulfonohydrazide moiety, a charge transfer from the metal surface more easily than for MBSH may explain its slightly better efficiency. This result is confirmed by quantum chemical parameters given in Table 7.

As expected, there are slight differences between the values of quantum indices and chemical descriptors of the two molecules because of their structural similarity. Nonetheless, and as is obvious from Table 7, MpTSH molecule has slightly higher values of E_{HOMO} , electron affinity, softness, electrophilicity and number of electrons transferred. This inhibitor also has lower values of E_T , energy gap, E_{LUMO} , ionization energy, electronegativity, dipole moment and hardness, compared to MBSH. These findings suggest that MpTSH inhibitor is a little more reactive and has stronger electron donating ability than MBSH.

Indeed, according to the frontier molecular orbital theory of chemical reactivity, transition state formation involves the interaction between the frontier orbitals, HOMO and LUMO, of reacting molecules. The HOMO energy is often considered as a measure of the electron donating ability of the molecule to an appropriate acceptor molecule of vacant, low-energy electron orbital. High values of E_{HOMO} are therefore associated with easier adsorption on the metal surface and better inhibition efficacy. Conversely, the LUMO energy is related to the molecule's propensity to accept electrons from the metal surface. The lower the energy of this molecular orbital, the more readily the molecule will accept electrons from the filled $4s^2$ orbital of iron [4,5,13,53–59]. Moreover,

A



B

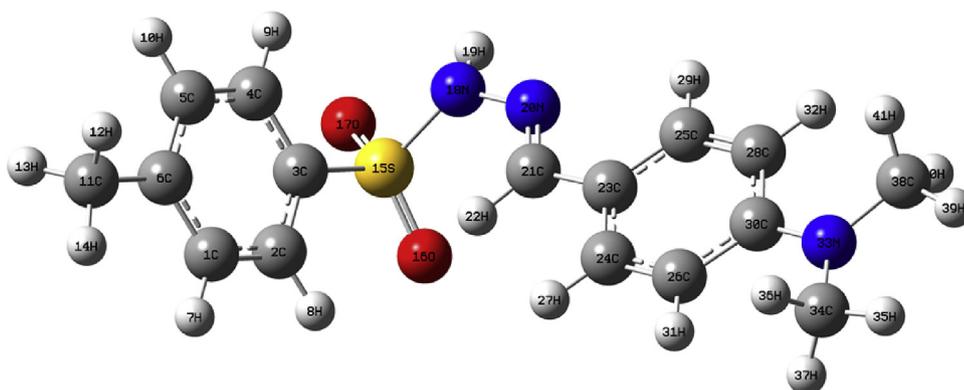
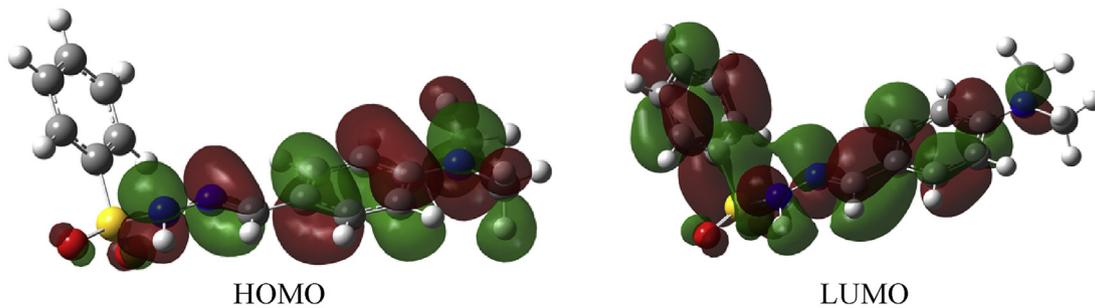


Fig. 11. Optimized structures of neutral: A) MBSH and B) MpTSH.

A



B

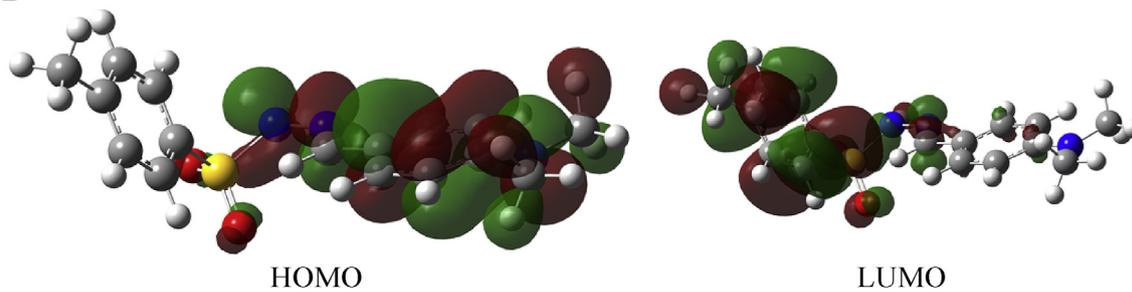


Fig. 12. Frontier molecular orbitals HOMO and LUMO of: A) MBSH and B) MpTSH, obtained by DFT calculation at the B3LYP level with the 6-31G(d,p) basis sets.

Table 7

Values of quantum parameters and derived chemical descriptors for the studied compounds using DFT-B3LYP/6-31G(d,p) method.

| Quantum chemical parameters | MBSH | MpTSH |
|--|---------|---------|
| E_{HOMO} (eV) | - 5.12 | - 5.01 |
| E_{LUMO} (eV) | - 0.92 | - 0.99 |
| Energy gap (ΔE , eV) | 4.21 | 4.02 |
| Total energy (E_T , $\times 10^{-3}$ eV) | - 35.23 | - 36.30 |
| Dipole moment (μ , D) | 6.79 | 6.71 |
| Hardness (η , eV) | 2.11 | 2.01 |
| Softness (σ , eV) | 0.47 | 0.49 |
| Ionization potential I (eV) | 5.12 | 5.01 |
| Electron affinity A (eV) | 0.92 | 0.99 |
| Electronegativity χ (eV) | 3.02 | 3.00 |
| Electrophilicity (ω , eV) | 2.16 | 2.24 |
| Number of electrons transferred (ΔN) | 0.94 | 0.99 |

Gece, who presented, in an exhaustive review, a list of molecules that were investigated through atomistic methods in relationship with their corrosion inhibition properties, reported that organic compounds that both offer electrons to unoccupied d-orbitals of the metal surface and accept free electrons from the metal surface, exhibit better corrosion inhibiting properties [53]. Reasonably, the order of E_{HOMO} (MpTSH > MBSH) and E_{LUMO} (MpTSH < MBSH) in Table 7 is consistent with the inhibition efficiencies obtained from electrochemical experiments.

The energy gap is another important factor that should be considered. This parameter, which measures the excitation energy to remove an electron from the highest occupied orbital, can be used as an index of the chemical reactivity of a given molecule. A large HOMO-LUMO gap implies high stability and low chemical reactivity, whereas a small gap suggests high chemical reactivity and easier electronic transition [4,5,13,53–59]. The calculated ΔE values of the two inhibitors follow the order: MpTSH < MBSH. This theoretically confirms the order of inhibition efficiency obtained experimentally.

The dipole moment (μ) is also an important indicator to measure the reactivity of an inhibitor. However there is still a discrepancy between authors regarding the correlation between μ and inhibitive ability. Increasing values of μ related to the dipole–dipole interaction of inhibitors and metal surface have been reported in some papers to facilitate adsorption on the metal surface, resulting in an increase of inhibition effectiveness [4,5,13,40,53–59]. On the contrary, other authors support the opposite tendency, that is, a low value of μ favors accumulation of inhibitor molecules on the metal surface, thus increasing the inhibition efficiency [4,13,53–59]. The calculated dipole moment values are 6.79 for MBSH and 6.71 for MpTSH. This result agrees well with the latter viewpoint, confirming the greater inhibition ability of MpTSH.

In addition, ionization energy is another fundamental descriptor of the chemical reactivity of atoms and molecules. High ionization energy is associated with high stability and chemical inertness, and vice versa [40]. The low ionization energy 5.01 eV of MpTSH indicates its high inhibition efficiency compared to 5.12 eV of MBSH.

Values of ΔN obtained in Table 7 correlate strongly with experimental inhibitive effectiveness; the highest fraction of electrons transferred being associated with the best inhibitor (MpTSH). This result is in agreement with the conclusion of Lukovits et al. [41], which states that the inhibition efficiency increases by increasing electron-donating ability to the metal surface when $\Delta N < 3.6$.

Furthermore, the calculated high value of ω shows that, MpTSH behaves as a strong electrophile than MBSH. According to HSAB theory, soft acids such as metal atoms or bulk metal prefer to bind to soft bases. A soft acid like Fe will therefore preferentially

Table 8

Mulliken's atomic charges calculated for heavy atoms of MBSH and MpTSH using DFT at the B3LYP/6-31G (d,p) basis set.

| MBSH | | MpTSH | |
|-------|-----------|-------|-----------|
| Atoms | Charges | Atoms | Charges |
| O13 | -0.549244 | O17 | -0.538842 |
| O14 | -0.513829 | O16 | -0.534730 |
| N30 | -0.507430 | N18 | -0.507606 |
| N15 | -0.475116 | N33 | -0.507429 |
| N17 | -0.278282 | N20 | -0.310720 |
| C3 | -0.180942 | C11 | -0.383001 |
| C31 | -0.169279 | C3 | -0.191176 |
| C35 | -0.168831 | C38 | -0.168334 |
| C21 | -0.145076 | C34 | -0.167882 |
| C23 | -0.138087 | C24 | -0.145640 |
| C25 | -0.130993 | C26 | -0.137493 |
| C22 | -0.120959 | C28 | -0.132987 |
| C1 | -0.087737 | C25 | -0.120473 |
| C5 | -0.087237 | C1 | -0.120446 |
| C6 | -0.073824 | C5 | -0.117932 |
| C4 | -0.069835 | C2 | -0.079951 |
| C2 | -0.063648 | C4 | -0.057294 |
| S12 | 1.235560 | S15 | 1.251150 |

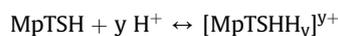
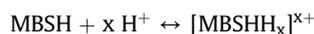
coordinate to molecules having higher values of softness and lower values of energy gap [23]. The calculated values of softness follow the order: MpTSH > MBSH. MpTSH therefore might have more potency to transfer its HOMO electrons to appropriate vacant 3 d-orbitals of the metal and to get adsorbed onto its surface, resulting in better anti-corrosion properties than MBSH. All these theoretical results corroborate those obtained experimentally and confirm the inhibition efficiency in the order MpTSH > MBSH.

Table 8 gives the Mulliken atomic charges for neutral forms of MBSH and MpTSH molecules obtained with DFT at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. It has been reported that the more negative the atomic charge of the adsorbed center, the more easily the atom donates its electron to the unoccupied orbital of the metal [53,54,59]. The results obtained show that oxygen and nitrogen atoms, particularly O13, O14, N30 and N15 in MBSH and O16, O17, N18 and N33 in MpTSH, carry the highest negative charges. The electrophilic attack would therefore probably occur on these atoms, which are the most reactive sites for the adsorption of sulfonylhydrazides on the metal surface.

3.7. Mechanism of inhibition

Electrochemical measurements and quantum calculations show that sulfonylhydrazides MBSH and MpTSH reduce the carbon steel corrosion rate in 1 M HCl mainly through the geometrical blocking of the surface active sites by adsorbed inhibiting species.

Although the physisorption mode is supported, inter alia, by the increase of the corrosion activation energy in the presence of the two inhibitors, it is reasonable to infer, in light of the experimental and theoretical results, that the adsorption of these inhibitors is complex and involves both physisorption and chemisorption mechanisms. Indeed, in aqueous acidic solutions, these compounds can exist in the form of cations in equilibrium with the corresponding neutral molecule as:



Each of these two inhibitors may therefore adsorb on the electrode | electrolyte interface through one and/or more of the following mechanisms [3]:

- Physisorption due to electrostatic interactions between the positively charged protonated inhibitor molecules and the negatively charged chloride-covered metal surface (The chloride ions being previously adsorbed on the positively charged metal surface in acidic media).
- Chemisorption via interactions between unshared electron pairs of O and N hetero-atoms of the neutral form of inhibitor and vacant d orbitals of iron surface atoms. In both inhibitors, the near flat orientation of azomethine and dimethyl phenylamine moieties with respect to the metal surface may also lead to donor-acceptor interactions of π -electrons of the aromatic ring with the vacant d-orbitals of the metal surface resulting in chemisorption.

4. Conclusion

The newly synthesized sulfonohydrazide derivatives, MBSH and MpTSH, act as efficient corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in 1 M HCl, as confirmed by results of the electrochemical measurements. Their inhibition efficiency increases with their concentration to reach 93.1% and 90.7% at 303 K in presence of 5 mM MpTSH and MBSH, respectively. Efficiency of both inhibitors is also temperature-dependent and their addition to the corrosive media leads to an increase of the activation corrosion energy. Polarization studies show that both inhibitors are mixed-type. The main corrosion inhibition process occurs via their adsorption on the substrate surface. This adsorption proceeds essentially via physisorption mode and follows the Langmuir isotherm. Quantum chemical findings using Density Functional Theory support well these experimental results and confirm their reliability for the study of corrosion inhibitors. Indeed, positive correlations were found between the inhibition efficiency of both inhibitors and their chemical structure. MpTSH and MBSH are donor-acceptor compounds that contain dimethyl phenylamine and azomethine donors and phenyl or methylbenzene acceptors, bridged by a sulfonyl fragment. Slightly better anti-corrosion performances of MpTSH were explained in terms of electronic properties. This compound has indeed higher values of E_{HOMO} , electron affinity, softness, electrophilicity, number of electrons transferred and lower values of E_{T} , energy gap, E_{LUMO} , ionization energy, electronegativity, dipole moment and hardness, compared to MBSH.

References

- [1] NACE International, International Measures of Prevention, Application and economics of corrosion technology (IMPACT) study. <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>, 2016. (Accessed 10 October 2018).
- [2] C. Verma, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: a review, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 100–118. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.055>.
- [3] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: a review, *J. Mol. Liq.* 256 (2018) 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045>.
- [4] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 133 (2018) 6–16. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.008>.
- [5] L. Jiang, Y. Qiang, Z. Lei, J. Wang, Z. Qin, B. Xiang, Excellent corrosion inhibition performance of novel quinoline derivatives on mild steel in HCl media: experimental and computational investigations, *Molliq* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.133>.
- [6] T.J. Harvey, F.C. Walsh, A.H. Nahle, A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 160–175. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>.
- [7] Freedonia Group, Corrosion inhibitors. US industry study 3409. <http://www.freedoniagroup.com/DocumentDetails.aspx?ReferrerId=RF-PRNEWS&StudyID=3409>, 2016. (Accessed 10 October 2018).
- [8] P. Shetty, Hydrazide derivatives: an overview of their inhibition activity against acid corrosion of mild steel, *S. Afr. J. Chem.* 71 (2018) 46–50. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2018/v71a6>.
- [9] R. Narang, B. Narasimhan, S. Sharma, A review on biological activities and chemical synthesis of hydrazide derivatives, *Curr. Med. Chem.* 19 (2012) 569–612. <https://doi.org/10.2174/092986712798918789>.
- [10] A.K. Singh, S. Thakur, B. Pani, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, A.K. Pandey, 2-Hydroxy-N'-((Thiophene-2-yl)methylene)benzohydrazide: ultrasound-assisted synthesis and corrosion inhibition study, *ACS Omega* 3 (2018) 4695–4705. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00003>.
- [11] H. Lgaz, I.M. Chung, M.R. Albayati, A. Chaoui, R. Salghi, S.K. Mohamed, Improved corrosion resistance of mild steel in acidic solution by hydrazone derivatives: an experimental and computational study, *Arab. J. Chem.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2018.08.004> (in press).
- [12] T.K. Chaitra, K.N. Mohana, H.C. Tandon, Evaluation of newly synthesized hydrazones as mild steel corrosion inhibitors by adsorption, electrochemical, quantum chemical and morphological studies, *Arab J. Basic Appl. Sci.* 25 (2018) 45–55. <https://doi.org/10.1080/25765299.2018.1449347>.
- [13] D.K. Singh, E.E. Ebenso, M.K. Singh, D. Behera, G. Udayabhanu, R.P. John, Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 250 (2018) 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.132>.
- [14] P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao, Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 653–663. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2014.09.005>.
- [15] D.K. Singh, S. Kumar, G. Udayabhan, R.P. John, 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: an experimental and theoretical study, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.012>.
- [16] K.O. Sulaiman, A.T. Onawole, Quantum chemical evaluation of the corrosion inhibition of novel aromatic hydrazide derivatives on mild steel in hydrochloric acid, *Comput. Theor. Chem.* 1093 (2016) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.08.014>.
- [17] P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao, D. Sunil, Inhibition behaviour of 2-[(2-Methylquinolin-8-yl) oxy] aceto-hydrazide on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Trans. Indian Inst. Met.* 70 (2016) 1139–1150. <https://doi.org/10.1007/s12666-016-0901-0>.
- [18] A.A. Al-Amiery, F.A. Binti Kassim, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, Synthesis and characterization of a novel eco-friendly corrosion inhibition for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep19890>.
- [19] Z.A. Abdallah, M.S. Mohamed Ahmed, M.M. Saleh, Organic synthesis and inhibition action of novel hydrazide derivative for mild steel corrosion in acid solutions, *Mater. Chem. Phys.* 174 (2016) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.055>.
- [20] D.M. Gurudatt, K.N. Mohana, H.C. Tandon, Adsorption and corrosion inhibition characteristics of some organic molecules containing methoxy phenyl moiety on mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Discov.* 2 (2015) 24–43. <https://doi.org/10.1016/j.md.2016.03.005>.
- [21] P.P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao, Electrochemical investigation of hydrazide derivative as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium, *Indian J. Chem. Technol.* 23 (2016) 196–203.
- [22] T.K. Chaitra, K.N. Mohana, D.M. Gurudatt, H.C. Tandon, Inhibition activity of new thiazole hydrazones towards mild steel corrosion in acid media by thermodynamic, electrochemical and quantum chemical methods, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 67 (2016) 521–531. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.013>.
- [23] M. Yadav, R.R. Sinha, S. Kumar, I. Bahadur, E.E. Ebenso, Synthesis and application of new aceto hydrazide derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: insight from electrochemical and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 208 (2015) 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.005>.
- [24] C.B.P. Kumar, K.N. Mohana, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 45 (2014) 1031–1042. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.017>.
- [25] J. Ishwara Bhat, Vijaya D.P. Alva, Inhibiting effect of nicotinic acid hydrazide on corrosion of aluminum and mild steel in acidic medium, *J. Korean Chem. Soc.* 58 (2014) 85–91. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2014.58.1.85>.
- [26] M.P. Chakravarthy, K.N. Mohana, Inhibition behaviour of some isonicotinic acid hydrazides on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Corros.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/854781>.
- [27] P. Mohan, R. Usha, G. Paruthimal Kalaighan, V.S. Muralidharan, Inhibition effect of benzohydrazide derivatives on corrosion behaviour of mild steel in 1 M HCl, *J. Chem.* 2013 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/541691>.
- [28] A.S. Fouda, M.T. Mohamed, M.R. Soltan, Role of some benzo hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 4 (2013) 61–70. <https://doi.org/10.5229/JECST.2013.4.2.61>.
- [29] A.Y. Musa, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff, W. Ahmoda, Quantum chemical studies on corrosion inhibition for series of thio compounds on mild steel in hydrochloric acid, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 551–555. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.131>.
- [30] A.S. Fouda, M. Abdallah, A. Attia, Inhibition of carbon steel corrosion by some cyanoaceto-hydrazide derivatives in HCl solution, *Chem. Eng. Commun.* 197 (2010) 1091–1108. <https://doi.org/10.1080/00986440903412944>.
- [31] S.V. Ramesh, A.V. Adhikari, N' -[4-(diethylamino)benzylidene]-3-[[8-(trifluoromethyl) quinolin-4-yl]thio]propano hydrazide) as an effective inhibitor of mild steel corrosion in acid media, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 618–627.

- <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.024>.
- [32] M.G. Shcherban, T.D. Batueva, A.V. Radushev, N', N'-Dialkylhydrazides as inhibitors of acid corrosion of steel, *Russ. J. Appl. Chem.* 82 (2009) 57–61. <https://doi.org/10.1134/S1070427209010121>.
- [33] A.V. Shanbhag, T.V. Venkatesha, R.A. Prabhu, R.G. Kalkhambkar, G.M. Kulkarni, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using hydrazide derivatives, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 279–287. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9436-8>.
- [34] V.R. Saliyan, A.V. Adhikari, Quinolin-5-ylmethylene-3-[[8- (trifluoromethyl) quinolin-4-yl]thio]propanohydrazide as an effective inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.035>.
- [35] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005), 256–26, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.015>.
- [36] M.A. Quraishi, R. Sardar, D. Jamal, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some aromatic hydrazides, *Mater. Chem. Phys.* 71 (2001) 309–313. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00295-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00295-4).
- [37] F.L. Yang, S.K. Tian, Sulfonyl hydrazides as sulfonyl sources in organic synthesis, *Tetrahedron Lett.* 58 (2017) 487–504. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.12.058>.
- [38] S. Murtaza, S. Shamim, N. Kousar, M.N. Tahir, M. Sirajuddin, U.A. Rana, Synthesis, biological investigation, calf thymus DNA binding and docking studies of the sulfonyl hydrazides and their derivatives, *J. Mol. Struct.* 1107 (2016) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.046>.
- [39] L. Larabi, Y. Harek, A. Reguig, M.M. Mostafa, Synthesis, structural study and electrochemical properties of copper(II) complexes derived from benzene- and p-toluenesulphonylhydrazone, *J. Serb. Chem. Soc.* 68 (2003) 85–96. <https://doi.org/10.2298/JSC0302085L>.
- [40] V. S Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, *Corrosion* 53 (8) (1997) 617–622. <https://doi.org/10.5006/1.3290294>.
- [41] I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, Corrosion inhibitors – correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion* 57 (2001) 3–8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>.
- [42] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793–1873. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>.
- [43] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.
- [44] R.G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>.
- [45] C. Verma, I.B. Obot, I. Bahadur, E.M. Sherif, E.E. Ebenso, Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steel surface in acidic medium: gravimetric, electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo Simulation studies, *Appl. Surf. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.035>.
- [46] M.E. Mashuga, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical investigation of the inhibitory effect of new pyridazine derivatives for the corrosion of mild steel in 1 M HCl, *J. Mol. Struct.* 1136 (2017) 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.002>.
- [47] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 223 (1987) 25–50. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85249-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85249-X).
- [48] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1669–1683. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00003-2).
- [49] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies, *Corros. Sci.* 90 (2015) 572–584. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.052>.
- [50] M.E. Ikpi, I.I. Udoh, P.C. Okafor, U.J. Ekpe, E.E. Ebenso, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of extracts from piper guineensis on mild steel corrosion in acid media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 12193–12206.
- [51] R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubim, S.M.L. Agostinho, Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper | chloridric acid interfaces, *J. Electroanal. Chem.* 535 (2002) 75–83. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01153-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01153-1).
- [52] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0).
- [53] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>.
- [54] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, *Corros. Sci.* 99 (2015) 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>.
- [55] G. Gece, Corrosion inhibition behavior of two quinoline chalcones: insights from density functional theory, *Corros. Rev.* 33 (2015) 195–202. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2015-0028>.
- [56] Y. Qiang, S. Zhang, L. Guo, X. Zheng, B. Xiang, S. Chen, Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid, *Corros. Sci.* 119 (2017) 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.021>.
- [57] B. Tan, S. Zhang, H. Liu, Y. Qiang, W. Li, L. Guo, S. Chen, Insights into the inhibition mechanism of three 5-phenyltetrazole derivatives for copper corrosion in sulfuric acid medium via experimental and DFT methods, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.06.005>.
- [58] Y. Qiang, S. Zhang, S. Yan, X. Zou, S. Chen, Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution, *Corros. Sci.* 126 (2017) 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.012>.
- [59] 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, *Corros. Sci.* 67 (2013) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.029>.

RÉSUMÉ

Le présent travail est consacré à l'étude électrochimique et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique molaire, par quatre dérivés sulfonohydrazides commercialisés ou nouvellement synthétisés. Les techniques électrochimiques utilisées sont la polarisation linéaire, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude théorique a été effectuée au moyen de la DFT ou théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats obtenus montrent que les sulfonohydrazides commercialisés stimulent la corrosion de l'acier alors que les dérivés synthétisés l'inhibent efficacement. L'efficacité inhibitrice de ces derniers augmente avec leur concentration et avec le temps d'immersion, mais diminue avec l'augmentation de la température du milieu agressif. La substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle améliore également leur efficacité. Ces inhibiteurs présentent un caractère d'inhibition mixte et agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude thermodynamique a montré que leur adsorption est spontanée. Elle est de nature mixte à prédominance physique et suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. L'étude théorique par DFT a montré une très bonne corrélation entre les performances anticorrosion de ces composés donneurs-accepteurs et leurs propriétés moléculaires.

Mots clés : Corrosion acide, acier, dérivés hydrazides, étude électrochimique, DFT.

ABSTRACT

Four sulfonohydrazide derivatives, which are either commercially available or newly synthesized, were investigated as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in 1 M HCl using electrochemical measurements (potentiodynamic polarization, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy) and theoretical calculations by Density Functional Theory or DFT. Results obtained show that the synthesized derivatives are good corrosion inhibitors for carbon steel in molar HCl, unlike commercial products that stimulate the metal corrosion in this media. The inhibition efficiency of the synthesized hydrazides increases with their concentration and with the immersion time, but decreases with increasing temperature. Substituting a methyl group for a hydrogen atom improves the effectiveness. These inhibitors display a mixed-type. They adsorb onto the metal surface and block its active sites for steel dissolution and/or hydrogen evolution, which thereby hinders the overall metal corrosion in the aggressive environment. The thermodynamic study shows that their adsorption on the steel surface is spontaneous. This adsorption proceeds via physisorption (main mechanism) and chemisorption modes and obeys the Langmuir adsorption isotherm. Good correlations were obtained between the anti-corrosion performances of these donor-acceptor compounds and their molecular properties.

Key words: Acid corrosion, carbon steel, hydrazide derivatives, electrochemical study, DFT.

ملخص

من الأساليب العلمية الحديثة لمكافحة مشكلة تآكل المواد المعدنية استعمال المركبات العضوية كمتبيلات لهذه الآفة. في عملنا هذا، اهتمنا بالدراسة الكهروكيميائية والنظرية لتثبيت تآكل الصلب الكربوني XC38 في محلول حمض الهيدروكلوريك المولي باستعمال أربع مركبات عضوية مشتقة من السلفونوهيدرازيد، مسوقة أو تم تصنيعها حديثاً بمختبرنا. تتمثل التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة في تقنية الاستقطاب عند جهد ديناميكي و قياس كل من المقاومة الاستقطابية للتآكل و المعاوقة الكهروكيميائية أما الدراسة النظرية فتمت باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الهيدرازيدات التجارية تحفز تآكل الصلب في حمض الهيدروكلوريك المولي بينما تقاومه المشتقات الحديثة الصنع بشكل فعال. تزداد فعالية التثبيت لهذه الأخيرة بزيادة تركيزها و بزيادة مدة الغمر لكنها تنخفض بارتفاع درجة حرارة الوسط الحمضي. أفادت النتائج أيضاً أن استبدال ذرة الهيدروجين بمجموعة ميثيل يؤدي إلى تحسين كفاءة تثبيطها و أظهر تحليل منحنيات الاستقطاب أن المثبيلات الحديثة الصنع من النوع الخليط (أودي- كاثودي)، حيث تتميز بتغطية المساحات المصعدية والمهبطية النشطة على سطح المعدن، مشكلة بذلك طبقة واقية تحد من سرعة التآكل. وبينت دراسة الديناميكا الحرارية أن ادمصاصها التلقائي على السطح المعدني يتم عن طريق الامتزاز الفيزيائي (الآلية الرئيسية) و الكيميائي و يخضع لنموذج لانجمير. أما الدراسة النظرية فأكدت وجود علاقة جيدة جداً بين الأداء المثبت للتآكل الحمضي لهذه المركبات المستقبلية المانحة وخصائصها الجزيئية.

الكلمات المفتاحية: تآكل حمضي، صلب كربوني، مشتقات الهيدرازيد، دراسة كهروكيميائية، DFT.