

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID.TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Docteur en chimie

Par
Ouici Houari Boumediene

Thème

Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl

Soutenue le : 09/10/2013 Devant le jury composé de :

Président	TABTI Boufeldja	Professeur	U. Tlemcen
Examineur	LARABI Lahcène	Professeur	U. Tlemcen
Examineur	GHERRAF Noureddine	Professeur	U. Oum El Bouaghi
Examineur	SALHI Ramdane	Professeur	U. Constantine 1
Directeur de thèse	BENALI Omar	M.C.A	U. Saïda
Co-directeur de thèse	HAREK Yahia	Professeur	U. Tlemcen

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

PREMIER CHAPITRE

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE INHIBITION DE LA CORROSION ET METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR EN MILIEU ACIDE

I. 1. Introduction.....	3
I. 1. 1. Applications de revêtements.....	4
I. 1. 2. Emploi d'alliage passivable.....	4
I. 1. 3. Protection par inhibition.....	5
I. 1. 3. 1. Domaine d'application.....	6
I. 1. 3. 2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles.....	6
I. 1. 3. 3. Mécanismes d'inhibition.....	7
I. 2. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE.....	8
I. 2. 1. Type d'adsorption.....	8
I. 2. 1. 1. Adsorption physique.....	9
I. 2. 1. 2. Chimisorption.....	9
I. 2. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	10
I. 2. 3. Influence de la densité électronique.....	11
I. 2. 4. Influence de la concentration.....	12
I. 2. 4. 1. Langmuir.....	12
I. 2. 4. 2. Temkin.....	15
I. 2. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	15
I. 3. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	23
I. 3. 1. La gravimétrie.....	23
I. 3. 2. Méthodes électrochimiques.....	24
I. 3. 2. 1. Méthode stationnaire: courbes de polarisation.....	24
I. 3. 2. 2. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	26
I. 3. 3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique.....	30
I. 3. 3. 1. Réaction faradique (transfert de charges pur).....	30
I. 3. 3. 2. Diffusion.....	31
I. 3. 3. 3. Adsorption à l'électrode.....	32
I. 4. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE.....	33

I. 4. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS).....	33
I. 4. 1. 1. Principe.....	33
I. 4. 1. 2. Conditions opératoires.....	34
I. 4. 2. La microscopie électronique à balayage.....	34
I. 4. 2. 1.Principe.....	35
I. 4. 2. 2. Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon.....	35
- Emission d'électrons secondaires.....	36
- Emission d'électrons rétrodiffusés.....	36
- Emission de rayons X.....	36
- Emission d'électrons Auger.....	36
- Cathodoluminescence.....	36
Références bibliographique.....	37

DEUXIEME CHAPITR

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES DERIVES 1.2.4-TRIAZOLES 3-THIONES

II. 1. Etude bibliographique	
II. 1.1. Synthèse et étude des hétérocycles de type triazole.....	41
II. 1. 2. Méthodes de synthèse des 1.2.4-triazoles.....	41
II. 1. 2. 1. Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction de nitriles.....	42
II. 1. 2. 2. Synthèse des 1,2,4-triazoles par la cyclisation.....	42
II. 1. 2. 3. Synthèse des 1,2,4-triazoles par hydrazinolyse des thiocarbohydrazides.....	44
II. 1. 2. 4. Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction des acides.....	46
II. 1. 2. 5. Synthèse des 1,2,4-triazoles par la transformation des 1,3,4-oxadiazoles.....	46
II. 1. 3. Applications des 1,2,4-triazoles.....	47
II. 1. 4. Partie Expérimentale.....	48
II. 1. 4. 1. Synthèse des substrats.....	48
II. 1. 4. 2. Synthèse des esters.....	49
II. 1. 4. 3. Synthèse des benzohydrazides.....	50
II. 1. 4. 4. Synthèse des acylthiosemicarbazides.....	51
II. 1. 4. 5. Synthèse des 1,2,4-triazoles 3-thiols.....	53
II. 1. 5. Résultats spectrales.....	54
II. 1. 5. 1. Résultats et Discussions.....	54
II. 1. 5. 2. Spectres IR, RMN.....	56
II. 1. 5. 3. Conclusion.....	62

Références bibliographique.....	63
---------------------------------	----

TROISIEME CHAPITRE

ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU 2-MERCAPTO 1-METHYL IMIDAZOLE MMI VIS-A-VIS LA CORROSION D'UN ACIER DOUX EN MILIEU HCl 5%

III. 1. Introduction.....	65
III. 2. Etude de l'inhibition du MMI dans le HCl 5%.....	66
III. 2. 1. Conditions expérimentales.....	66
III. 2. 1. 1. Inhibiteur utilisé.....	66
III. 2. 1. 2. Matériau utilisé.....	66
III. 2. 1. 3. Préparation des plaques.....	66
III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive.....	66
III. 3. Résultats et discussions.....	67
III. 3. 1. Etude gravimétrique.....	67
III. 3. 1. 1. Effet de la concentration du MMI.....	67
III. 3. 1. 2. Influence de Temps d'immersion sur la Vitesse de Corrosion.....	70
III. 3. 2. Etudes électrochimiques.....	72
III. 3. 2. 1. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique).....	73
III. 3. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	76
III. 3. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux.....	79
III. 3. 4. Isothermes d'adsorption.....	81
III. 3. 5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
III. 4. Conclusion.....	86
Références bibliographique.....	88

QUATRIEME CHAPITRE

ETUDE DES PROPRIETES INHIBITRICES DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX PAR DES DERIVES 1.2.4-TRIAZOLES 3-THIONES EN MILIEU HCl 5%

IV. 1. Introduction.....	91
IV. 2. Etude de l'inhibition des composés 1.2.4-triazoles 3-thiones.....	92
IV. 2. 1. Conditions expérimentales.....	92
IV. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés.....	92
IV. 2. 1. 2. Matériau utilisé.....	93

IV. 2. 2. Résultats et discussions.....	94
IV. 2. 2. 1. Etude gravimétrique.....	94
IV. 2. 2. 2. Effet de la concentration des inhibiteurs.....	94
IV. 2. 2. 3. Effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice.....	96
IV. 2. 3. Etudes électrochimiques.....	100
IV. 2. 3. 1. Les courbes de polarisation.....	100
IV. 2. 3. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	104
IV. 2. 4. Effet de la température sur la vitesse de la corrosion.....	108
IV. 2. 5. Isothermes d'adsorptions.....	118
IV. 2. 6. Etude topographique par MEB.....	120
IV. 3. Calculs théoriques.....	121
IV. 3. 1. Généralité.....	121
IV. 3. 2. Méthode utilisée.....	123
IV. 4. Conclusion.....	126
Références bibliographique.....	127
CONCLUSION GENERALE.....	133

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire d'Electrochimie et Corrosion à l'Université Abou Bekr Belkaïd – Tlemcen.

Je remercie chaleureusement mon Directeur de thèse, Monsieur **Benali Omar**, Maître de conférences à l'Université de Saïda et mon Co-encadreur Monsieur **Harek Yahia**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'aide et la facilité des taches lors de la préparation de cette thèse.

Je remercie également Monsieur **Tabti Boufeldja**, Professeur et Doyen de la faculté des sciences à l'université Tlemcen, pour avoir accepté de présider ce jury.

C'est un honneur pour moi de compter Monsieur **Larabi Lahcène**, Professeur à l'université de Tlemcen, parmi les membres de jury. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté spontanément d'en faire partie.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs **Salhi Ramdane**, Professeur à l'université Constantine 1 et **Gherraf Noureddine** Professeur à l'université Oum El Bouaghi, d'avoir bien voulu consacrer une partie de leur précieux temps pour participer au jury.

Ma gratitude va ensuite à Monsieur **Hammouti Belkhier**, Professeur à l'Université d'Oujda (Maroc) pour sa collaboration dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie infiniment monsieur **Guendouzi Abdelkarim**, Maître assistant à l'université de Saïda, pour la réalisation des calculs théoriques.

Cette thèse est l'aboutissement d'un travail d'équipe. Aussi, je souhaite remercier tous les intervenants directs ou non et plus particulièrement ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant la réalisation de ce travail, ainsi que pour les moments de détente que nous avons partagés ensemble. Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire d'électrochimie et corrosion sans exception, ainsi que monsieur **Selles Chaouki** pour son aide et ces recommandations.

Que tous que je n'ai pas cités, thésards et étudiants de passage au sein du laboratoire, soient remerciés.

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille et mes amis. Leurs encouragements, leur confiance et leur gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a permis d'aboutir.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....). D'autres part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particulier du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

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

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques.

Dans l'étude qui va suivre nous envisagerons uniquement l'action de l'acides chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, l'attaque acide en présence de sel métallique, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations, être thermiquement et chimiquement stables et être le moins toxique possible.

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

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques composés de type triazole substitués et leurs tests en tant qu'inhibiteur de corrosion d'un acier doux dans le HCl 5%.

L'action inhibitrice a été évaluée à l'aide des techniques électrochimiques (courbes de polarisation, mesures de R_p et spectroscopie d'impédance) et par la méthode de perte de masse.

Cette thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans le milieu acide.

Le deuxième chapitre décrit la préparation et la caractérisation des composés organiques à base triazoles qui vont être utilisés plus tard comme inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.

L'effet de l'inhibition du 2-mercapto-1-méthylimidazole (MMI), qui est un composé commercial, vis-à-vis la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 5% a fait l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion du même acier par les dérivés 1,2,4-triazoles 3-thiones en milieu HCl 5%.

CHAPITRE I

INHIBITION DE LA CORROSION ET METHODES D'ÉVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR EN MILIEU ACIDE

I. 1. Introduction

La corrosion touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les pertes de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [1]. Ces chiffres prennent en compte:

- Les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion.
- Les pertes indirectes : réparations, pertes de production.
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique.
- Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections et entretiens.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille,
- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- Attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

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

de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- Corrosion chimique.
- Corrosion électrochimique.
- Corrosion bactérienne.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier. La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

I. 1. 1. Applications de revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- Des oxydes protecteurs.

I. 1. 2. Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

I. 1. 3. Protection par inhibition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisations.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (**Figure I.1**):

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

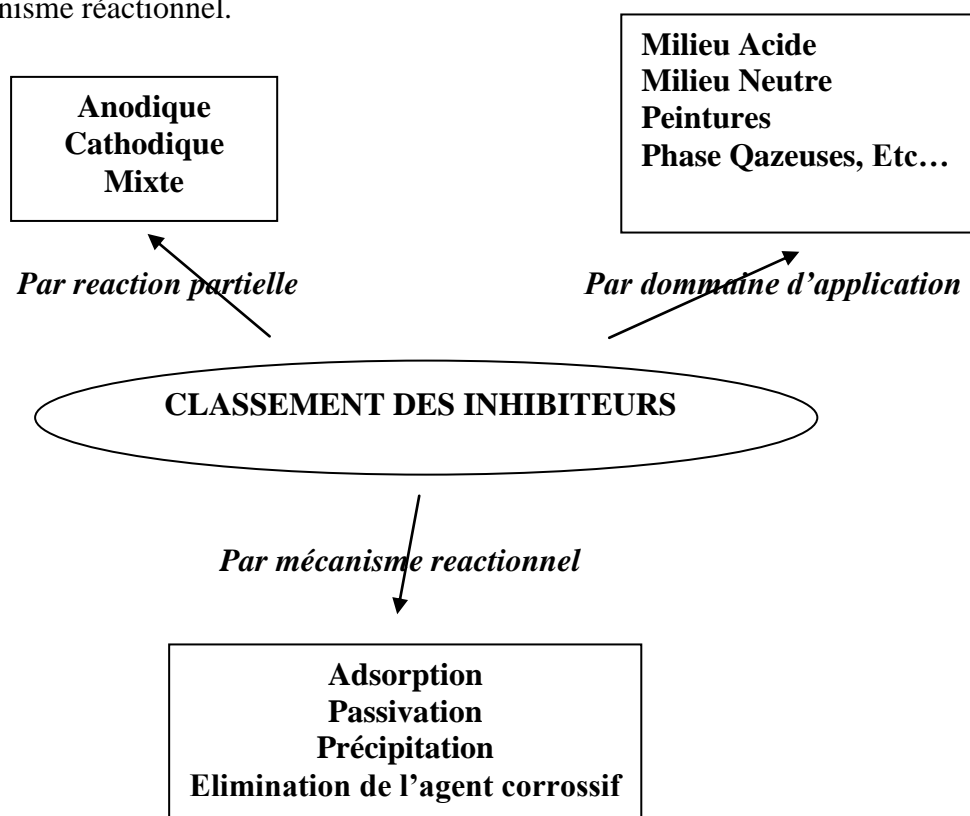


Figure I. 1. Classement des inhibiteurs de corrosion.

I. 1. 3. 1. Domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les

ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

I. 1. 3. 2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- Les inhibiteurs anodiques.
- Les inhibiteurs cathodiques.
- Les inhibiteurs mixtes.

La figure 2 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes) et quand l'inhibiteur est cathodique, la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (Figure I. 2a). Si l'inhibiteur est anodique (Figure I.2b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [2].

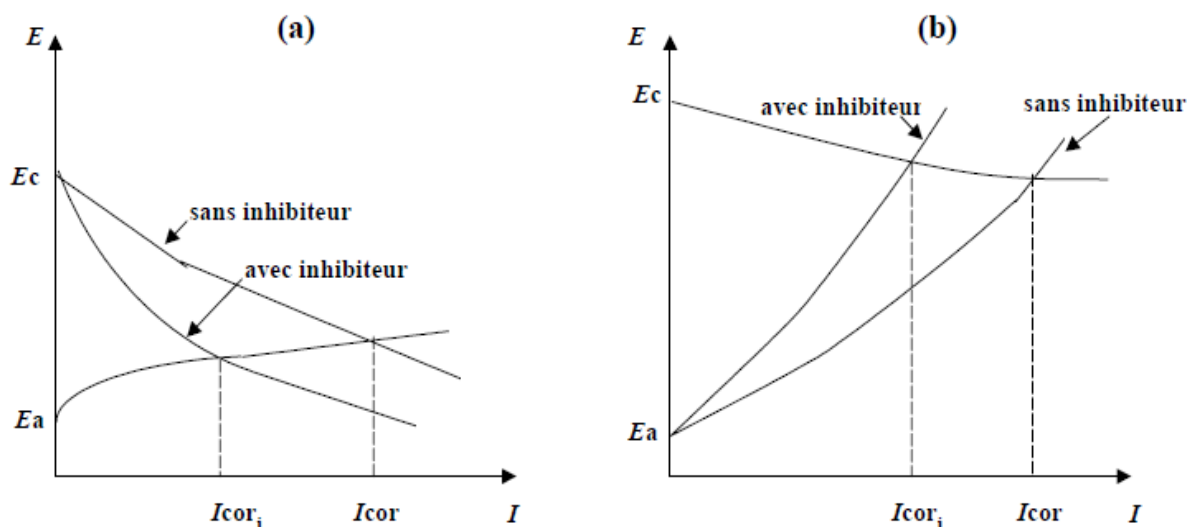


Figure I. 2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

I. 1. 3. 3. Mécanismes d'inhibition

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

a) La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèce en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).

b) L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

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

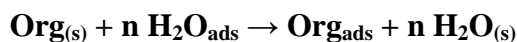
➤ L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordiale.

- Par ajout des agents qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion,
- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique,
- Par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

I. 2. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE

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

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



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

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I. 2. 1. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [4].

I. 2. 1. 1. Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [5].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Le phénomène de synergie [6] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [7].

I. 2. 1. 2. Chimisorption

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I. 2. 2. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [8-27]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-\text{NH}_2$ (amine), $-\text{SH}$ (mercapto), $-\text{OH}$ (hydroxyle), $-\text{PO}_3^{-2}$ (phosphate)... La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure I. 3).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. Figure I. 3) [28].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [29].
- L'influence exercée par le poids moléculaire [30].
- L'importance de la configuration moléculaire [31].
- L'influence des différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et le moment dipolaire μ déterminés par la mécanique quantique.

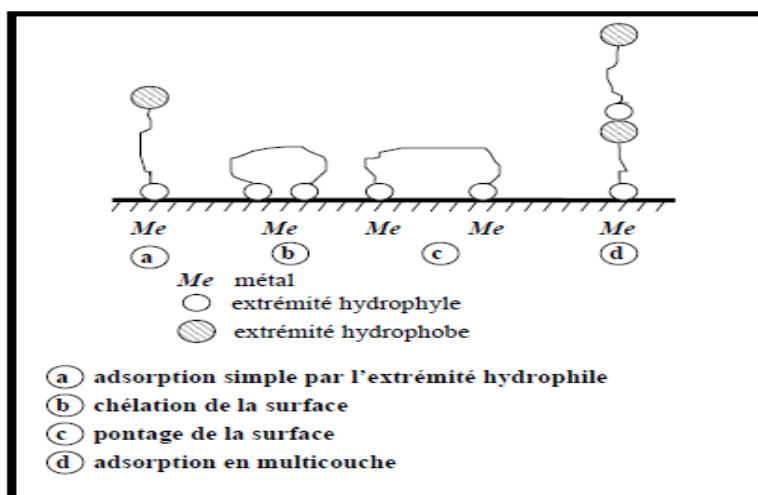
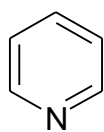


Figure I. 3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

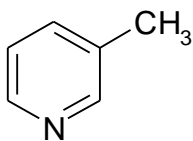
I. 2. 3. Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [32, 33]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant: $O < N < S < Se < P$

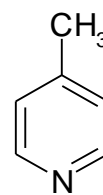
La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles, $-CH_3$, on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électrodonneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [32]:



Pyridine



3-Méthylpyridine



4-Méthylpyridine

En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituants attracteurs d'électrons, tels que -Cl, l'inhibition diminue. Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [34] reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammett qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

I. 2. 4. Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes:

I. 2. 4. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [35]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$,

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

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par l'inhibiteur adsorbé:

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

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

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

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

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

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs: propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. La figure I. 4 montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [36].

L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation. Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber (chimisorption) même sur un métal chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface.

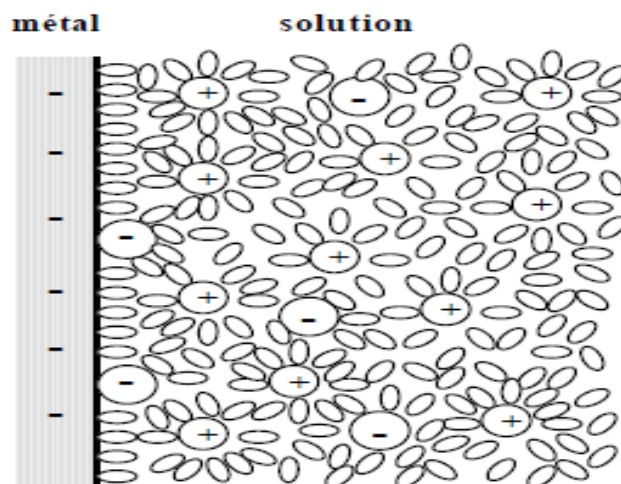


Figure I. 4. Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés.

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface (qm) équivaut à celle de l'électrolyte adjacent (qs) et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges. Un modèle simple permet de relier la capacité de la double couche d'un métal au recouvrement de sa surface par l'inhibiteur. On considère que la capacité de la double couche en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes: la capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur $C_{dl,\theta=0}$ multiplié par la fraction de surface non couverte $(1-\theta)$, et la capacité de la double couche d'une surface entièrement couverte $C_{dl,\theta=1}$ multipliée par le recouvrement θ .

$$C_{dl,\theta} = (1 - \theta)C_{dl,\theta=0} + \theta C_{dl,\theta=1} \quad (6)$$

Le recouvrement θ est donné par la formule:

$$\theta = \left(\frac{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta}}{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta=1}} \right) \quad (7)$$

On peut aussi déterminer θ en mesurant la densité de courant de corrosion, dont la valeur est normalement plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surface couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition, la densité de courant de corrosion d'une électrode partiellement recouverte i_{cor} vaut:

$$I_{cor,\theta} = (1 - \theta)I_{cor,\theta=0} + \theta I_{cor,\theta=1} \quad (8)$$

Où $I_{cor,\theta=0}$ représente la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur et $I_{cor,\theta=1}$ la densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte. On obtient:

$$\theta = \frac{I_{cor,\theta=0} - I_{cor,\theta}}{I_{cor,\theta=0} - I_{cor,\theta=1}} \quad (9)$$

I. 2. 4. 2. Isotherme de Temkin

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

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (10)$$

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

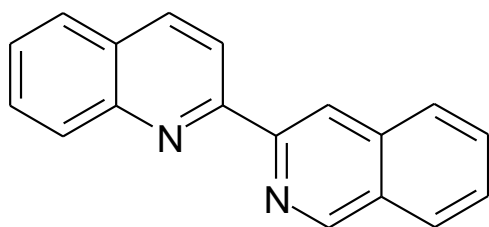
I. 2. 5. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide [37-38]. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [39-40]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [41,42].

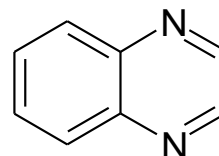
Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [43]. Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [43]. Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [44]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [45,46]. L'utilisation des composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice [47,48]. Selon Every et Riggs [49], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou du soufre.

Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes

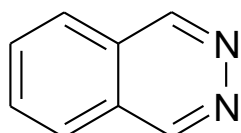
d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudié par Zucchi et coll. [50]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline (**1**), la quinoxaline (**2**), la phtalazine (**3**) et la 2-mercaptopyrimidine (**4**). Ces substances ont montré des bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



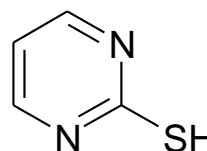
1



2

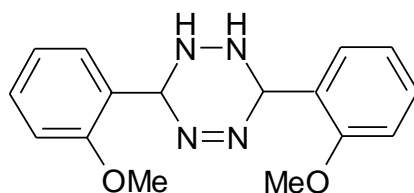


3

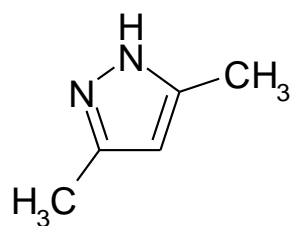


4

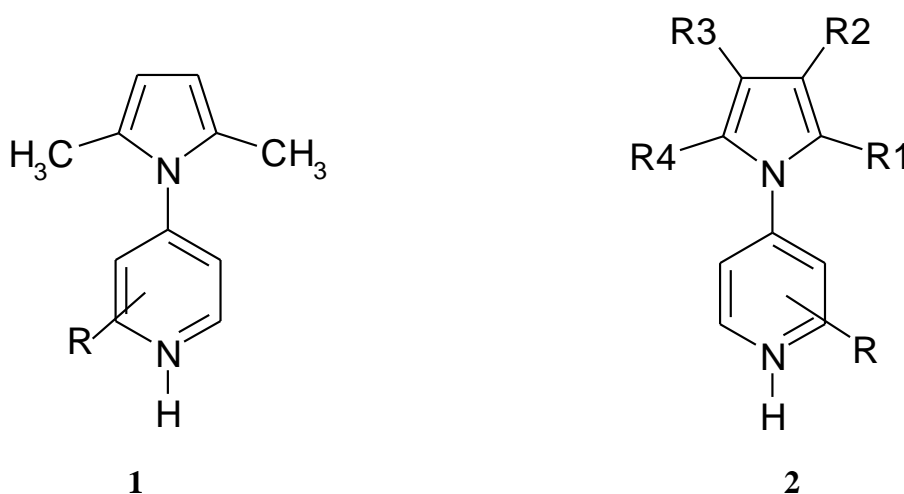
Elkadi et coll. [51] ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H₂SO₄ 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.



Touhami et coll. [52] ont étudié quelques composés pyrazoliques comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu chlorhydrique molaire. Le 3,5-diméthyl-pyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10⁻³ M.

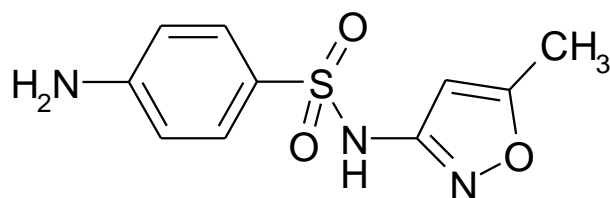


Stupnisek et coll. ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (**1**, **2**) sur la corrosion de fer en milieu acide en utilisant des méthodes électrochimiques [53]. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position de groupes fonctionnels. Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.



R = Alkyl ou Halogène

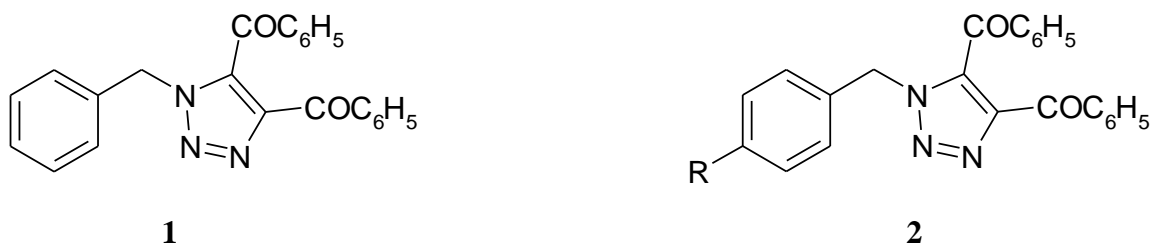
L'effet du sulphaméthoxazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des meilleures efficacités inhibitrices [54].



L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (**1**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll. [55]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié. Les mêmes auteurs ont

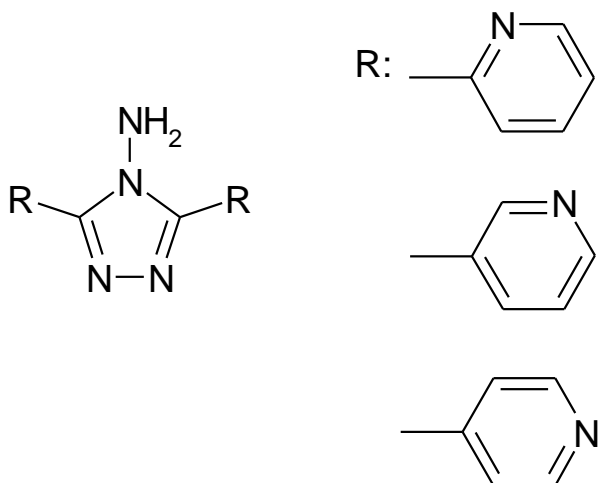
également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (2). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant :

$H > Br > CH_3 > NO_2$.

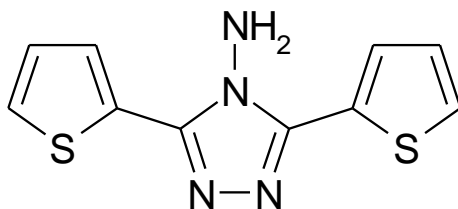


R: Br, CH₃, NO₂

L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles (n = 1, 2, 3) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudié par Mernari et coll. [20]. Le 2,5-bis(3-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur.

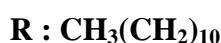
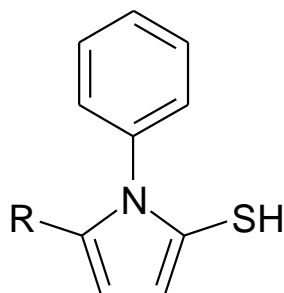


L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M a été étudié par Bentiss et coll. [21] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.

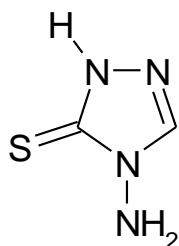


L'influence de quelques triazoles substitués sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M a été étudiée par Quraishi et coll. [56]. Les valeurs de l'énergie d'activation et

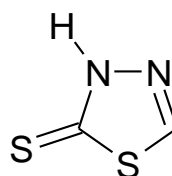
de l'énergie libre d'adsorption ont été calculées pour étudier le mécanisme de l'inhibition de corrosion.



L'effet du 4-amino-3-thio-1,2,4-triazoline (**1**) et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 3 M a été étudié par Osman et coll. [57]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (**2**) augmente notablement son efficacité inhibitrice.

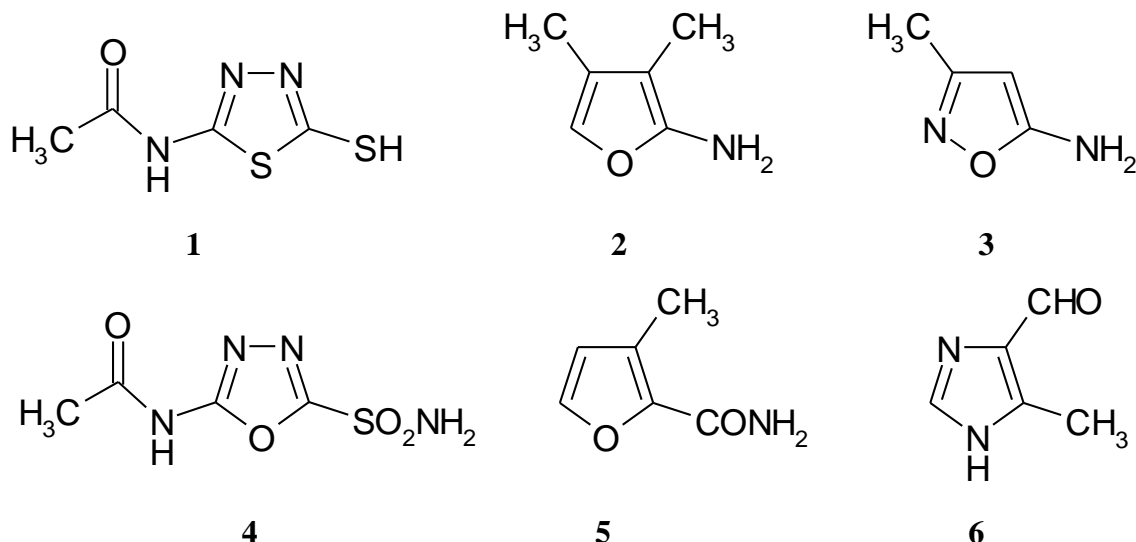


1

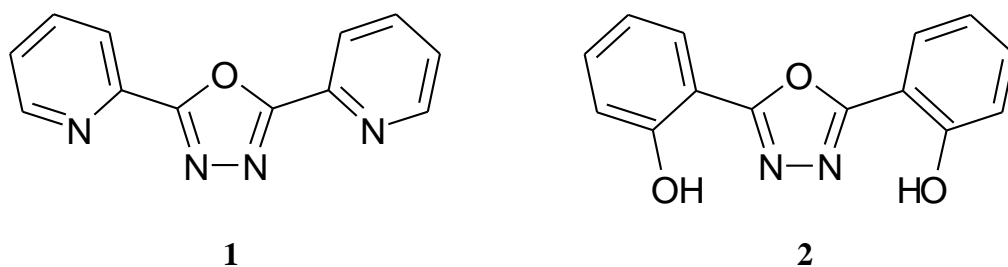


2

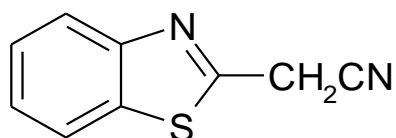
L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acetylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (**1**), le 3,4-diméthyl-5-aminoiso-oxazole (**2**), le 3-méthyl-5-aminoiso-oxazole (**3**), le 2-acetylamino-5-sulphamoyal-1,3,4-oxadiazole (**4**), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (**5**) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (**6**), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à 20°C et en milieu sulfurique de 20 à 60°C [58]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



L'effet du 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (**1**) et du 2,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) a été étudié par Bentiss et coll. [59]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Le composé (**2**) s'est avéré le plus efficace, ceci est dû à l'introduction du groupement (-OH) dans le cycle aromatique à la position ortho.

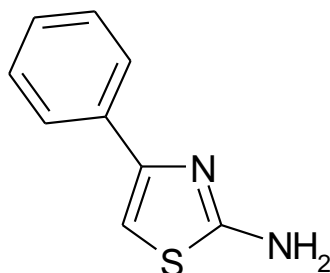


L'effet du 2-cyanométhyl-benzothiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par El-Rehim et coll. [60]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.

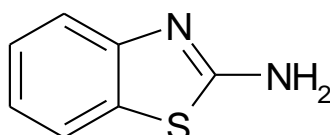


Le 2-amino-4-phenyl-thiazole et quelques imines ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique par gravimétrie et courbe de

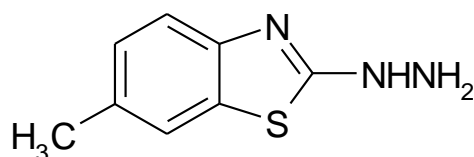
polarisation. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique [61,62].



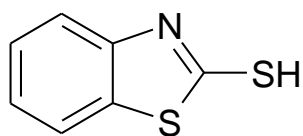
L'influence du 2-amino-benzothiazole et de quelques dérivés substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique dans un domaine de température de 35 à 60 °C [63]. L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.



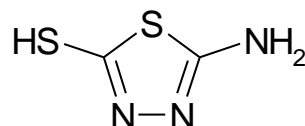
Ajmal et coll. [64] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-méthylbenzothiazole sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H₂SO₄ 0,5M et il agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.



Chaudhary et coll. [65] ont étudié l'effet du 2-mercapto-benzothiazole (**1**) et du 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (**2**) sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10 M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

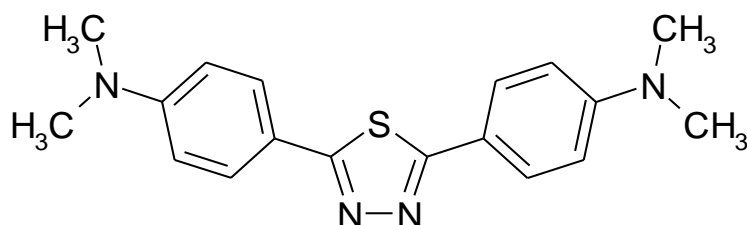


1

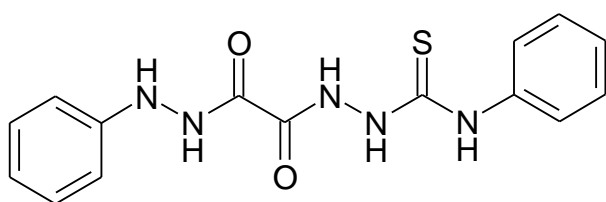


2

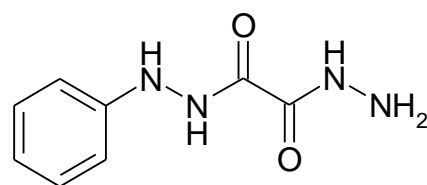
Bentiss et coll. [66] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montrée que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.



Larabi et coll. ont consacré leur études à la synthèse et à l'étude de l'effet de l'inhibition du N-phénylhydrazide N'-phénylthiosemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) via à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M [67-69]. Les même chercheurs ont étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et le poly(4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [70-71].



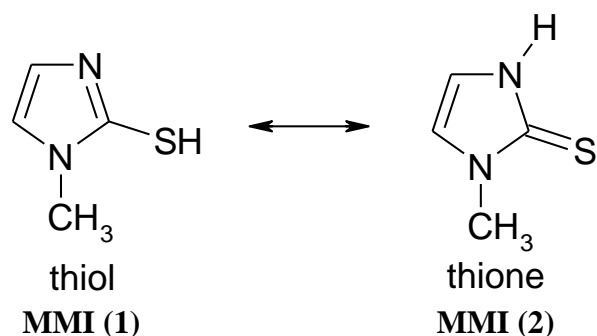
PHPTO



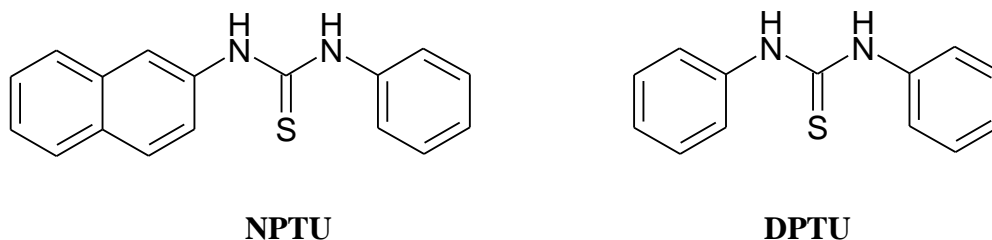
PDHO

Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H₂SO₄ 0,5M et HClO₄ 1M [72-73] et du cuivre dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [74-75]. Ils ont calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution à partir des isothermes d'adsorption. Le pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de mesure

de pertes de masse, puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance électrochimique.



Les mêmes chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [76-78] : N- naphtyl N'-phenylthiourée (**NPTU**) et le N,N'-diphenylthiourée (**DPTU**) vis-à-vis la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H₂SO₄ 0,5M et le HClO₄ 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.



Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du NPTU et DPTU augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Le NPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans H₂SO₄ 0,5 M et HClO₄ 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés montre que c'est bien le NPTU qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H₂SO₄ 0,5 M ou dans HClO₄ 1M. L'efficacité inhibitrice du NPTU augmente avec la température et à partir des valeurs des énergies d'activation ils ont montré que le NPTU est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

I. 3. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

I. 3. 1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en oeuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par

un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (11)$$

V_{corr} peut être exprimé en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (12)$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

I. 3. 2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

I. 3. 2. 1. Méthode stationnaire: courbes de polarisation

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

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (Figure I. 6).

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure I. 5).

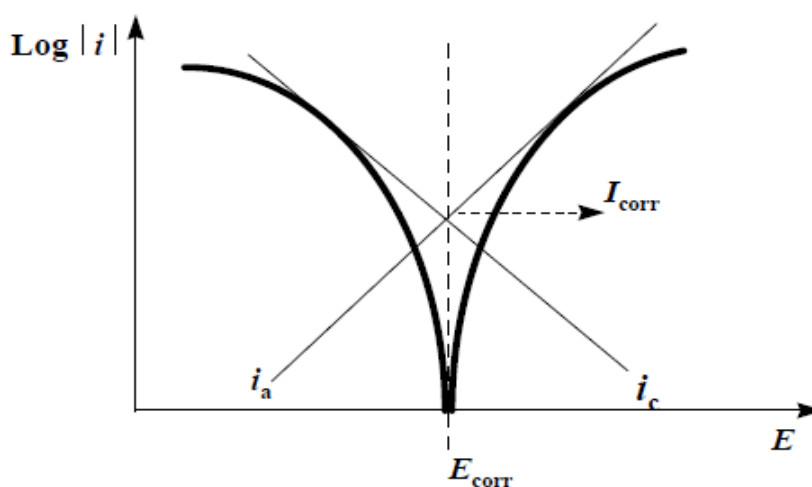


Figure I. 5. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (Figure. I. 6) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

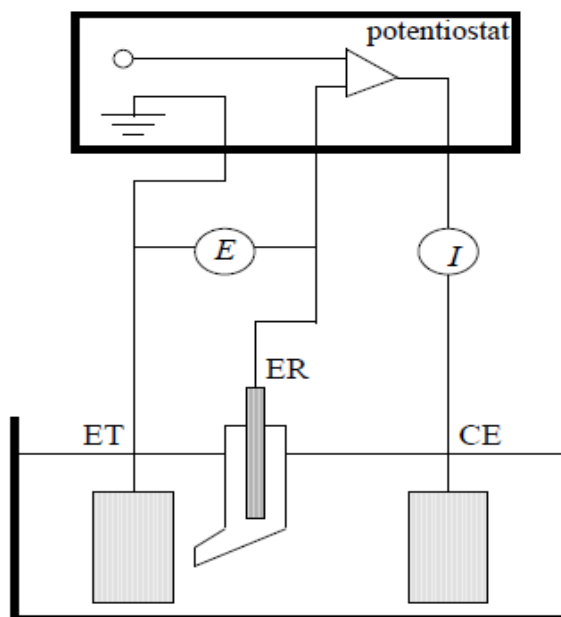


Figure I. 6. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

I. 3. 2. 2. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [79] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

- La photoélectrochimie,
- L'interface semi-conducteur / électrolyte,
- L'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- La bioélectrochimie,
- La corrosion et son inhibition.

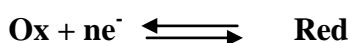
La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la

fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

➤ **Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe**

Considérons une réaction d'ordre p , du type:



En présence d'une cinétique d'activation pure, l'expression de l'intensité du courant en un point d'une courbe partielle peut s'exprimer de façon générale par:

$$I = nFKC^p \exp(bE) \tag{13}$$

Avec: I : intensité du courant d'oxydation ou de réduction,

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox,

F : constante de Faraday (96500 C),

K : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction,

C : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,

p : ordre de la réaction,

b : coefficient de Tafel,

E : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel E de l'électrode de travail et de la concentration C de l'espèce électroactive $I = f(E, C)$.

Lors de l'utilisation de la S.I.E., la perturbation ΔE est de faible amplitude, dans ce cas, la réponse en courant peut être exprimée à partir d'un développement en série de Taylor limité au premier ordre:

$$\Delta I = \left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_C \Delta E + \left(\frac{\delta f}{\delta C}\right)_E \Delta C \tag{14}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \left(\frac{1}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_C} - \frac{\left(\frac{\delta f}{\delta C}\right)_E}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right)_C} \right) \cdot \frac{\Delta C}{\Delta I} \tag{15}$$

$$\text{Avec } \left(\frac{\delta f}{\delta C}\right)_E = nFKpC^{p-1} \exp(bE) \tag{16}$$

Et

$$\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right) c = nFKpC^p b \exp(bE) \quad (17)$$

Soit :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{nFKC^p b \exp(bE)} - \left(\frac{p}{bC} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta I}\right) \quad (18)$$

L'impédance Z est donc composée de deux termes:

- Un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges R_t ,
- Un autre, dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion: c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique Z_F (Figure I.7).

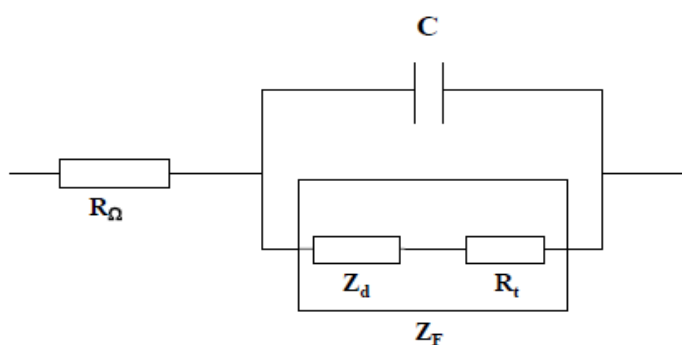


Figure I. 7. Circuit électrique équivalent pour l'impédance faradique

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité C , avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte R_Ω (Figure I.7).

➤ Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique [80]. Aujourd'hui, on utilise le plus souvent un analyseur de fonction de transfert (TFA, transfer function analyzer).

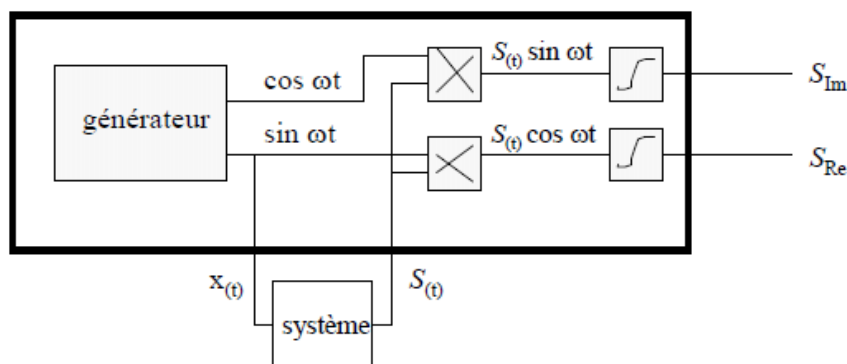


Figure I. 8. Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.

La figure I.8 montre le principe de la méthode. Un générateur fournit un signal sinusoïdal $x(t) = x_0 \sin \omega t$. La Réponse du système étudié est un signal $S(t)$ qui diffère de $x(t)$ par sa phase et son amplitude. L'analyseur multiplie $S(t)$ avec un signal de référence, en phase avec $x(t)$ ou décalé de 90° . L'intégration entre 0 et (t') , (t') étant un multiple de la période du signal, fournit la partie réelle S_{Re} et imaginaire S_{Im} du signal $S(t)$ [80].

$$S_{Re} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \sin(Wt) dt \quad (19)$$

$$S_{Im} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \cos(Wt) dt \quad (20)$$

L'intégration élimine les harmoniques de $S(t)$ et le bruit de fond, pour autant que le temps d'intégration t' soit suffisamment long. En pratique, il faut trouver un compromis entre la précision de la mesure et la durée d'intégration.

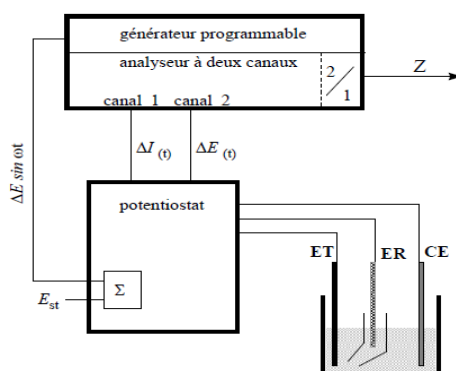


Figure I. 9. Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel.

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, nous utilisons un potentiostat modèle *Z Computer* et on superpose au potentiel stationnaire une

perturbation sinusoïdale fournit par un générateur programmable en fréquence, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert (système *Tacussel*) (Figure I.9). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et l'intensité du courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités selon la méthode décrite auparavant, puis, par division, calcule l'impédance Z du système électrochimique. Les données sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur, ce qui permet ensuite de tracer les diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist) (Figure I.10). Les fréquences balayées lors de mesures d'impédance vont généralement de quelques millihertz à une centaine de kilohertz. A basse fréquence, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode. Le temps de réponse du potentiostat et les capacités associées à la cellule ainsi qu'au circuit électrique déterminent la fréquence maximum utilisable.

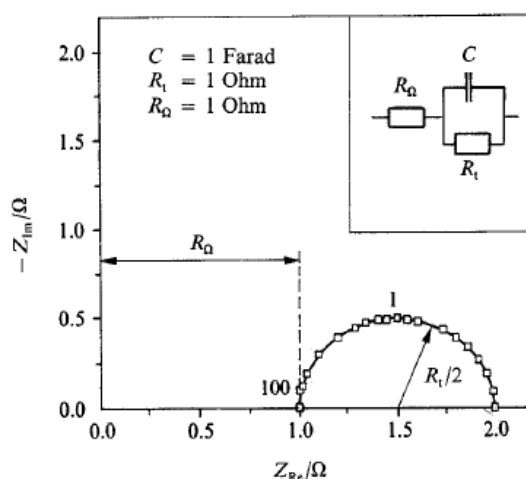


Figure I. 10. Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte.

I. 3. 3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [81-85].

I. 3. 3. 1. Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution

électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (Figure I. 11a). En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (Figure I.11b). La résistance de transfert de charges R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad (21)$$

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

En pratique, la boucle capacitive (Figure I. 11) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [86].

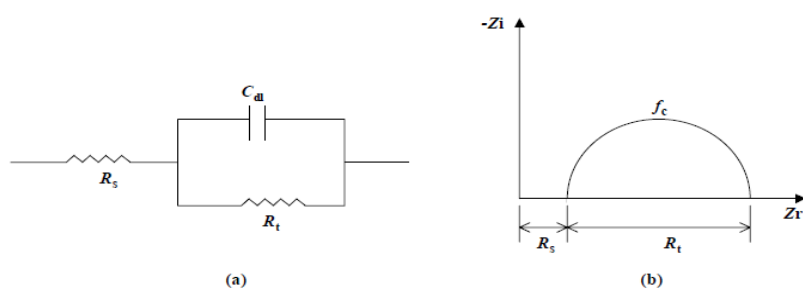


Figure I. 11. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant.

I. 3. 3. 2. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est:

$$Z_w = (1 - j) \sigma 2\pi f_c^{-1/2} \quad (22)$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (Figure I.12).

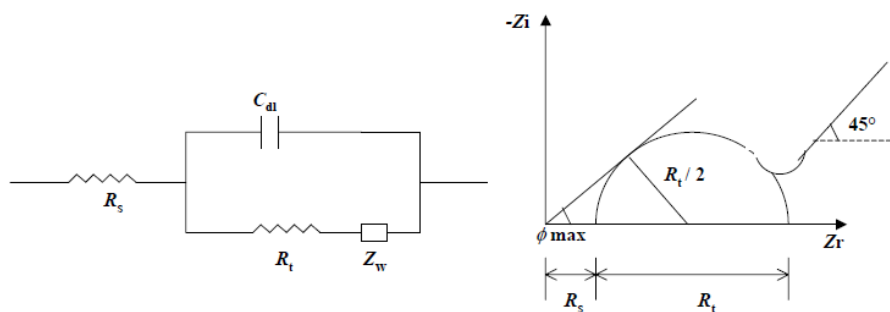


Figure I. 12. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

I. 3. 3. 3. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure I. 13). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [87].

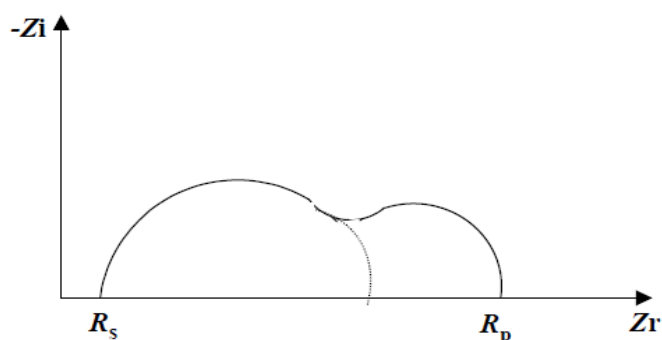


Figure I. 13. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

I. 4. TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE

I. 4. 1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique.

I. 4. 1. 1. Principe

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein (Figure I. 14). En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté a pris la totalité de l'énergie du photon incident, pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX. En effet, conformément au principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique $EC_{x,i}$ d'un photoélectron provenant du niveau i d'un élément X, en première approximation, à la relation:

$$EC_{x,i} = h\nu - EL_{x,i} - \Phi_{sp} \quad (23)$$

Où: $EC_{x,i}$: Energie cinétique du photoélectron émanant de la couche i du matériau X,

$h\nu$: Energie des photons incidents (RX),

$EL_{x,i}$: Energie de liaison de photoélectron (X, i).

Φ_{sp} : Fonction d'extraction du spectromètre.

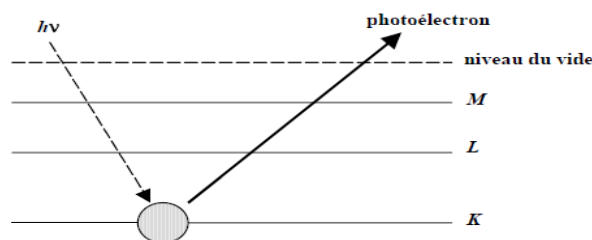


Figure I. 14. Emission d'un photoélectron.

Dans la pratique, la fonction Φ_{sp} peut être évaluée, à priori, avec un étalon convenable par l'intermédiaire d'un niveau énergétique caractéristique, par exemple $Au4f_{7/2}$ ou $C1s$. Cependant, cette détermination reste délicate à cause du phénomène d'effet de charge, non reproductible, se produisant sur des échantillons isolants ou semi-conducteurs. Le potentiel,

créé par les charges positives non compensées et provenant de la photoémission, ralentit les photoélectrons, ce qui déplace les pics vers des plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est parfois résolue en utilisant un élément de référence interne ou ajouté à l'échantillon et subissant donc le même effet de charge. IL existe trois méthodes basées sur ce principe:

- Dépôt d'or sous forme d'îlots métalliques à la surface de l'échantillon $E_I(Au4f7/2)=84,0$ eV,
- Utilisation du carbone de contamination, toujours présent dans le cas des appareils, utilisant des pompes à diffusion de vapeur d'huile,
- Utilisation d'un élément faisant partie de l'échantillon.

I. 4. 1. 2. Conditions opératoires

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'USTL. Il se compose d'un monochromateur de raie Al $K\alpha$ d'une source de rayon X de 1486,6 eV, d'un analyseur d'énergie (de type hémisphérique), d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le monochromateur fonctionne en CEA, mode (CEA = 150 eV pour les spectres survey et CEA = 30 eV pour les spectres haute résolution) en utilisant des lentilles type électromagnétique. Un flux de canon de source (6 eV) est appliqué sur l'échantillon pour compenser l'effet de charge. Les échantillons sont refroidis à une température inférieure à 173 K avant de passer aux mesures XPS pour éviter la dégradation du produit organique sous l'effet des rayons X et du vide. Un premier calibrage de l'échelle de l'énergie de liaison a été effectué en utilisant les positions des pics de $Cu2p_{3/2}$ (932,7 eV), $Ag3d_{5/2}$ (368,2 eV) et $Au4f_{7/2}$ (84 eV) et un second calibrage interne est référencé par rapport à C1s d'énergie de liaison de 285 eV pour les espèces aliphatiques. La quantification de la composition atomique des couches externes et la simulation spectrale des pics expérimentaux ont été réalisées en utilisant un logiciel fourni par VG Scientific.

I. 4. 2. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible; aucun détail de dimension supérieure à 0,2 μm ne peut être observé. Aussi, l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement.

Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

- La masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique,
- Une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre,
- Les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes,
- L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

- A transmission : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons,
- A réflexion : opère à la surface d'objets massifs.

I. 4. 2. 1. Principe

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

I. 4. 2. 2. Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure I. 15) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

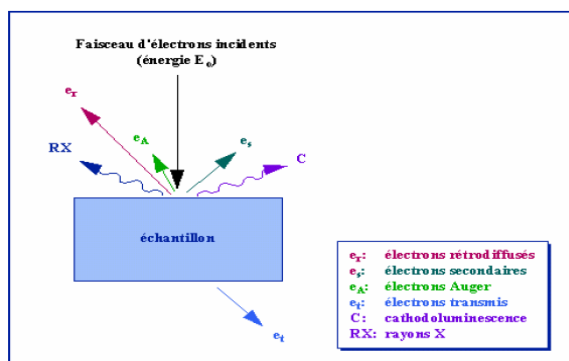


Figure I. 15. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

- Emission d'électrons secondaires :

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (<50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement.

- Emission d'électrons rétrodiffusés :

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon.

- Emission de rayons X :

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X.

- Emission d'électrons Auger :

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

- Cathodoluminescence :

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richard, Martine Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique*, PPUR, 2004, 798 p. (ISBN 2-88074-543-8).
- [2] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969).
- [3] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.
- [4] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).
- [5] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, **147** (1962).
- [6] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGrawHill, New York (1981).
- [7] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4** (1964) 387.
- [8] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [9] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1135.
- [10] J. Uhrea, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3245.
- [11] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2237.
- [12] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [13] G. Schmitt, *Corros. J.*, **19** (1984) 165.
- [14] G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982) 579.
- [15] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, **31** (1993) 519.
- [16] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **246** (1988) 433.
- [17] R. J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 545.
- [18] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1972) 383.
- [19] N. Elkadar, K. Nobe, *Corrosion*, **32** (1976) 128.
- [20] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [21] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [22] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **40** (1990) 327.
- [23] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [24] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [25] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.

- [26] R. Walker, *Corrosion*, **31** (1975) 97.
- [27] C. Oneal, R. N. Borger, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 9.
- [28] D. C. Zocher, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 33.
- [29] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 138.
- [30] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*, **20** (1968) 407.
- [31] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm.*, **3** (1968) 407.
- [32] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., **279** (1979).
- [33] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, **119** (1987).
- [34] F. H. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [35] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, **495** (1993).
- [36] K. J. Kretchner, C. H. Hammann, B. Fassbinder, *Electroanal. And Interf. Chem.*, **60** (1975) 231.
- [37] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion.*, **29** (1978) 451.
- [38] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.*, **20** (1985) 63.
- [39] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, **14** (1986) 8.
- [40] T. Das, *Metalloberfläche.*, **41** (1987) 465.
- [41] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz.*, **29** (1986) 231.
- [42] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Mettalic Corrosion, Madras, India, **3** (1987) 2733.
- [43] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [44] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Mettalic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [45] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [46] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, **32** (1983) 47.
- [47] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542** (1983) 95.
- [48] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34** (1987) 155.

- [49] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3** (1964) 46.
- [50] F. Zucchi, G. TrabANELLI, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [51] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 703.
- [52] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, **16** (2000) 245.
- [53] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, *Corrosion.*, **48** (1992) 924.
- [54] E. E. El-Sherbini, *Mater.Chem. Phys.*, **61** (1999) 223.
- [55] A. M. S. Abdennanbi, A. I. Abdulhadi, S. T. Abu-orabi, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1791.
- [56] M. A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 425.
- [57] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [58] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **10** (1995) 257.
- [59] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 127.
- [60] S. S. Abd, El-Rehim, S. A. M. Refacy, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 429.
- [61] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1253.
- [62] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal et M. Ajmal, *Trans. Indian Inst. Met.*, **51** (1998) 431.
- [63] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *Bri. Corros. J.*, **32** (1997) 72.
- [64] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 79.
- [65] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [66] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [67] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005)256].
- [68] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [69] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [70] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [71] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004)227.
- [72] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth.Mater.*, **52** (2005) 280.
- [73] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.

- [74] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2006)1371.
- [75] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Saudi Chem. Soc.*, **14** (2010) 231.
- [76] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.
- [77] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.
- [78] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.
- [79] C. Gabrielli, M. Keddam, *Electrochimica. Acta.*, **19** (1974) 355.
- [80] C. Gabrielli, Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Solartron Schlumberger, Paris, 1 (1980).
- [81] P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Wiley-Interscience, New-York, (1954).
- [82] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroan. Chem.*, **4** (1970) 1.
- [83] D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952) 370.
- [84] L. Pospisil, R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **22** (1969) 227.
- [85] H. Moreira, R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **29** (1971) 353.
- [86] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 761.
- [87] K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson, *Brit. Corros. J.*, **15** (1980) 20.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES DERIVES 1.2.4-TRIAZOLES 3-THIONES

II. 1. Etude bibliographique

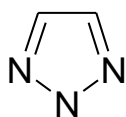
II. 1. 1. Synthèse et étude des hétérocycles de type triazole

Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone constituant le cycle sont remplacés par un hétéroatome, les plus communs sont l'azote, l'oxygène et le soufre. Cependant, les hétérocycles azotés constituent un intérêt particulier, de part leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles azotés tels les triazoles sont connus pour leurs vertus diverses, permettant ainsi le développement de l'industrie chimique. Ils sont souvent utilisés comme additifs aux polymères [1] ainsi que comme inhibiteurs de corrosion [2]. On outre, l'incorporation des groupements thiol (thione) et amine dans ces hétérocycles permet d'améliorer leurs propriétés contribuant ainsi à élargir leurs champs d'applications.

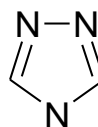
Le mot triazole fut donné pour la première fois par Bladin en 1885 aux systèmes cycliques carbone azote de formule $C_2N_3H_3$ [3]. La découverte des nombreuses propriétés des triazoles a suscité un grand intérêt dans l'industrie chimique. En effet, il faut souligner les multiples applications de ces composés notamment en tant qu'herbicides, fongicides, agents antimicrobiens [4] ou encore dans le domaine médicale où ils sont sollicités pour leur importance biologique.

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

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



v-triazoles



s-triazoles

II. 1. 2. Méthodes de synthèse des 1,2,4-triazoles

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des dérivés du 1,2,4-triazole, la plupart se fait en plusieurs étapes [5, 6].

- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction de nitriles avec de l'hydrazine ;
- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la cyclisation des acides thiosemicarbazides ;
- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction d'hydrazinolysis des dithiocarbohydrazides ;

- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide ;
- Synthèse des 1,2,4-triazoles par la transformation des 1,3,4-oxadiazoles.

II. 1. 2. 1. Synthèse des 1,2,4-triazoles par la réaction de nitriles avec de l'hydrazine

La méthode la plus simple pour la synthèse des 4-amino-1,2,4-triazoles **1**, peut être réalisée à partir de nitriles. Différents modes opératoires ont été élaborés à partir de ces composés [7-10].

En effet, de nombreux 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles ont été obtenus en faisant réagir un nitrile avec de l'hydrazine, sans [11] ou avec ajout de composé soufré [12].

Certaines réactions de synthèse des 4-amino-1,2,4-triazoles présentent une première étape au cours de laquelle il se forme une dihydrotétrazine. Cette dernière se réarrange en triazole soit dans des conditions acides soit à haute température [13] (Schéma 1). Par ailleurs, Koshima et al. ont publié en 2002, la synthèse des mêmes 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles sous irradiation micro-ondes [14]. L'utilisation des micro-ondes s'avère diminuer fortement les temps réactionnels et augmenter les rendements avec une régiosélectivité analogue à celle obtenue par voie classique.

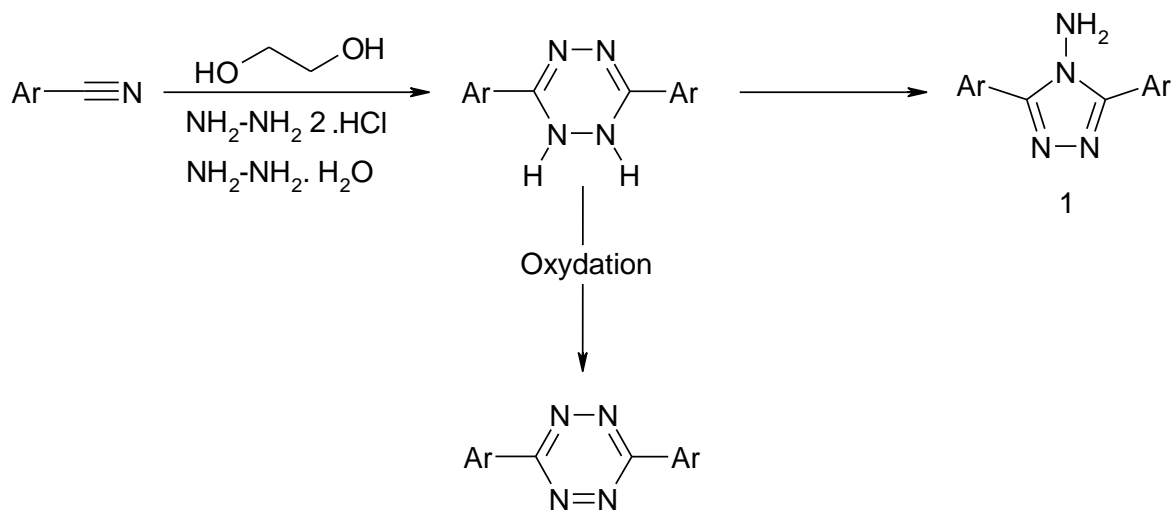


Schéma II. 1.

II. 1. 2. 2. Synthèse des 1,2,4-triazoles par la cyclisation des acides thiosemicarbazides

Des travaux très intéressants concernant l'utilisation des acides thiosemicarbazides dans la synthèse des 1,2,4-triazole-3-thiols ont été signalés dans la littérature depuis longtemps [15]. Ce type de réaction reste toujours d'actualité vu le nombre d'articles récemment publiés dans ce contexte [16-20].

La cyclisation intramoléculaire déshydratante des acides thiosemicarbazides a été rapportée comme une excellente stratégie pour la synthèse des 3-mercapto-1,2,4-triazoles substitués avec un bon rendement. En effet, le 4-aryl-3-mercapto-4*H*-1,2,4-triazoles (**4**) substitué à la position 5 a été obtenu par la cyclisation déshydratante du N-1-[2-(2,6-dichloroanilino)phénylacétyl]-N-4-alkyl/arylthiosemicarbazides (**3**) en présence de l'hydroxyde de sodium [21] (Schéma II. 2). Il est à signaler que les acides thiosemicarbazides **3** ont été synthétisés par condensation des acides hydrazides correspondants (**2**) avec les isothiocyanates d'alkyle ou d'aryle [22].

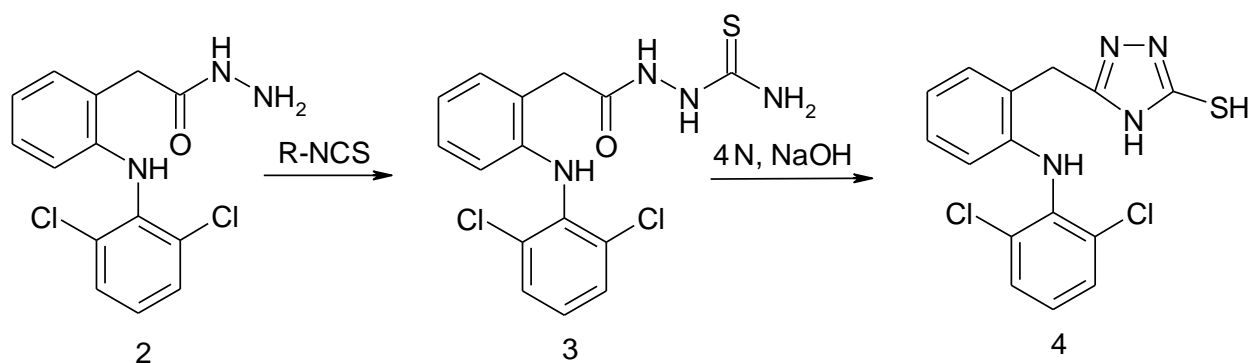


Schéma II. 2.

Le composé (**7**) contenant deux cycles 1,2,4-triazole liés l'un avec l'autre par un méthylène a été élaboré par la cyclisation du 4-phénylthiosemicarbazide (**6**) dans un bain d'huile à 130 °C pendant 2 h ou par le chauffage dans l'éthanol pendant 8 h. Il est intéressant de noter que le triazole (**7**) est présent sous la forme thione comme confirmé par les résultats spectroscopiques (IR, RMN) [23] (Schéma II. 3).

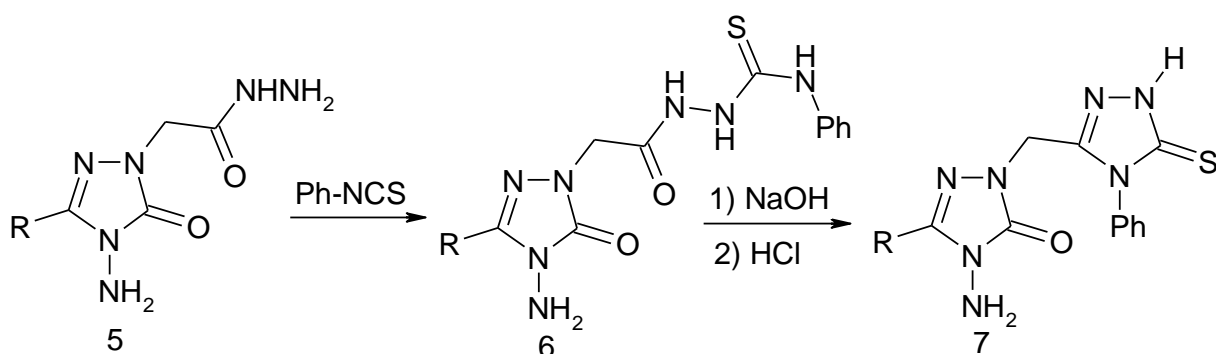


Schéma II. 3.

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

h fourni le triazole correspondant (**9**). L'alkylation du même triazole dans le dichloroéthane donne le thioalkyle correspondant (**10**) [24] (Schéma II.4).

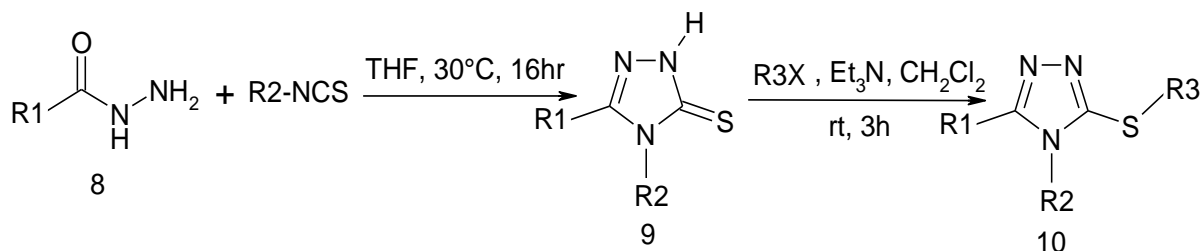


Schéma II. 4.

El Ashry et *coll.* ont décrit la synthèse des 1,2,4-triazoles en utilisant la technologie des micro-ondes [25-26]. Le 5-(3-chlorobenzo[*b*]thien-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiol (**12**) a été préparé avec un rendement de 85% par cyclisation de l'acide thiosemicarbazide correspondant (**11**) en présence de l'hydroxyde de sodium, après 3 minute d'irradiation micro-ondes (Schéma II. 5). L'irradiation micro-ondes a permis de réduire considérablement les temps de réaction. En effet, il faut 4 heures par voie classique pour obtenir 54% du même triazole (**12**).

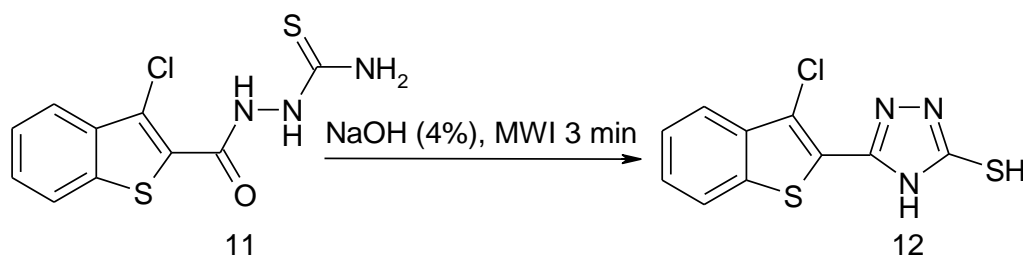


Schéma II. 5.

II. 1. 2. 3. Synthèse des 1,2,4-triazoles par hydrazinolyse des thiocarbohydrazides

Différentes méthodes ont été rapportées pour la synthèse des 4-amino-1,2,4-triazole-3-thiols; la plus commune implique l'hydrazinolyse des dithiocarbohydrazides. En effet, la réaction de l'acide furoïque hydrazide (**13**) avec le sulfure de carbone (CS₂) dans une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium forme le dithiocarbohydrazide (**14**), son traitement avec l'hydrazine hydratée conduit à la formation du 5-(2-furanyl)-4-amino-1,2,4-triazole-3-thiol (**15**) [27] (Schéma II. 6).

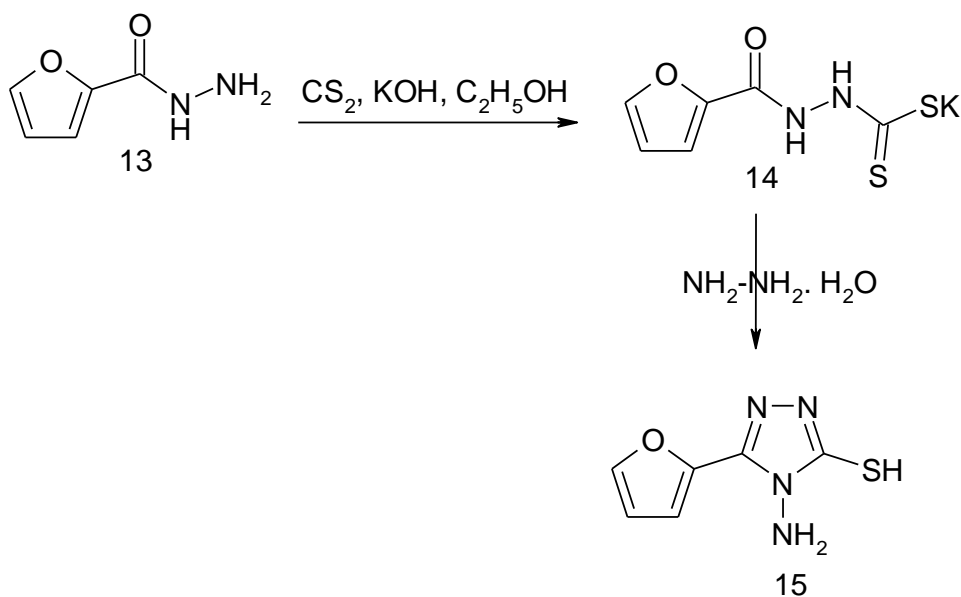


Schéma II. 6.

La synthèse des 4-amino-1,2,4-triazole-3-thiols avec de bons rendements en utilisant le chauffage conventionnel, nécessite des temps de chauffage, dans l'hydrazine hydratée, compris entre 4-12 heures [28]. En revanche, l'utilisation des irradiations micro-ondes permet de réduire la durée de synthèse des aminotriazoles d'une façon très significative en suivant le même protocole expérimental que celui utilisé précédemment et d'obtenir ces composés avec des rendements comparables à ceux obtenus par chauffage classique.

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

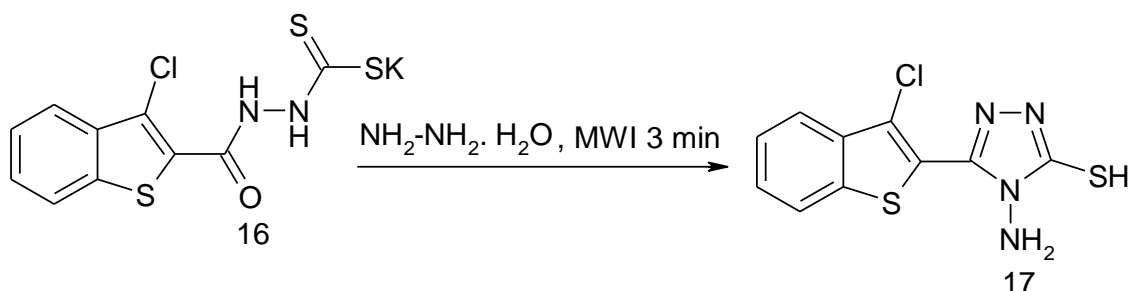


Schéma II. 7.

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

La synthèse des 4-amino-1,2,4-triazole-3-thiols est également signalée dans la littérature par la fusion des acides carboxyliques solides avec le thiocarbohydrazide. A titre d'exemple, une série du bis [4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazol-5-yl]alcanes (**19**) a été obtenue par fusion des acides maloniques, succiniques ou adipiques **18** avec le thiocarbohydrazide pendant 15-20 minutes [29]. Le benzène 1,4-bis[4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazol-5-yl-méthoxy] (**20**) a été également préparé selon le même protocole [30] (Schéma II. 8).

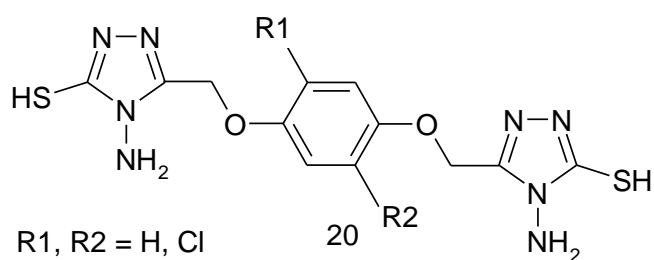
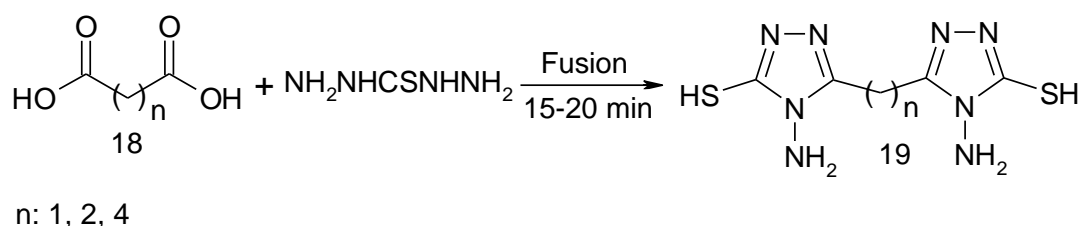


Schéma II. 8.

Une autre méthode qui a été adoptée pour la synthèse du 5-(anilino-méthyl)-4-amino-3-mercapto-4H-1,2,4-triazole (**22**) consiste à chauffer sous reflux pendant 4 h les dérivés de l'acide anilinoacétique (**21**) avec le thiocarbohydrazide [31] (Schéma II. 9).

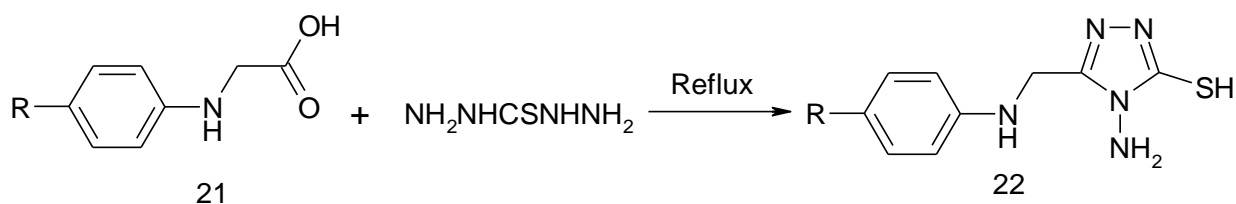


Schéma II. 9.

II. 1. 2. 5. Synthèse des 1,2,4-triazoles par la transformation des 1,3,4-oxadiazoles

Parmi les diverses méthodes de synthèse permettant l'obtention des 4-amino-1,2,4-triazole-3-thiols, une méthode peu commode a été élaborée à partir des 1,3,4-oxadiazoles. Ainsi, le traitement de 5-pyridin-4-yl-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (**24**) avec l'hydrate d'hydrazine

a permis de convertir ce composé en 4-amino-5-pyridin-4-yl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (25) (Schéma II. 10) [32].

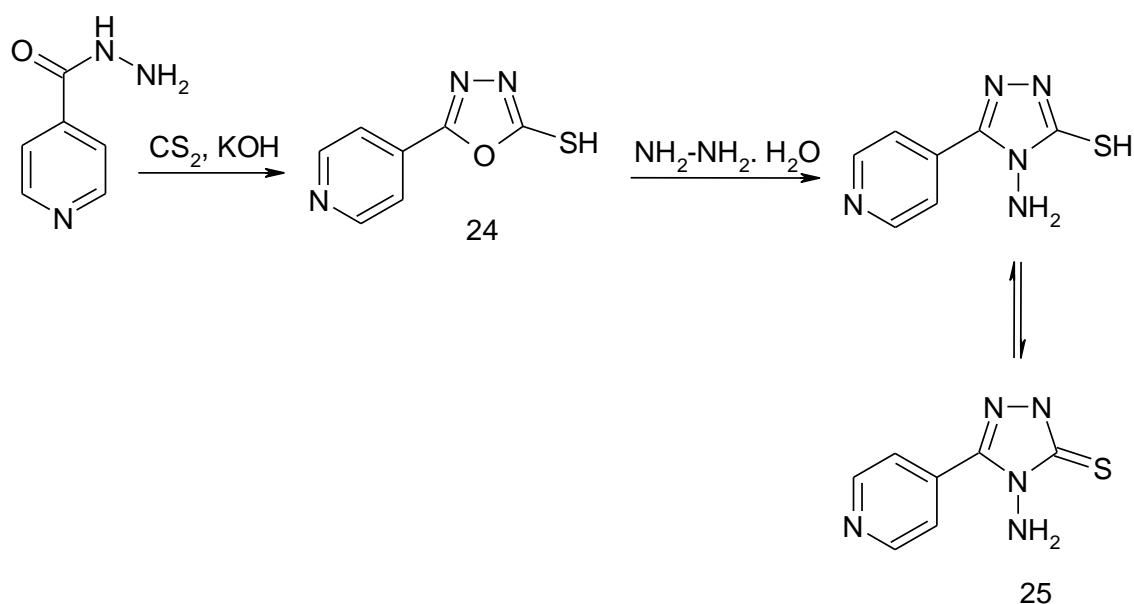
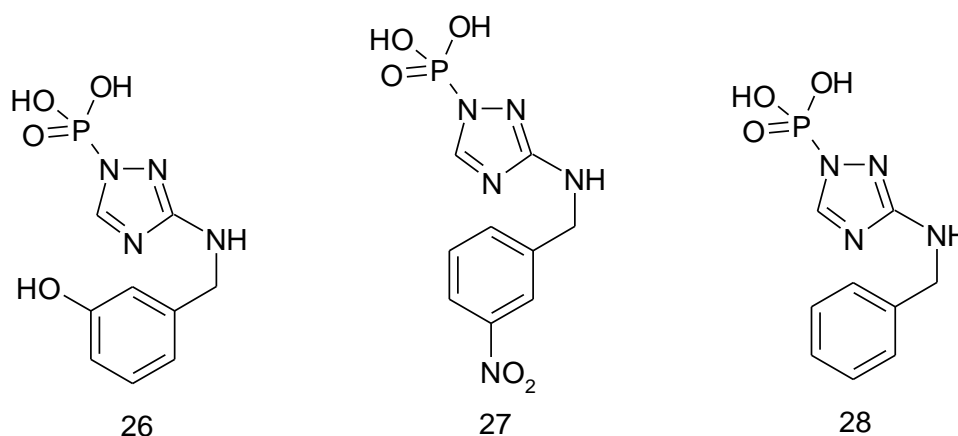


Schéma II. 10.

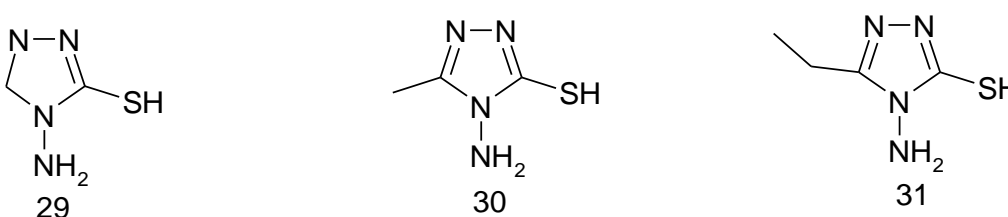
II. 1. 3. Applications des 1,2,4-triazoles

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

Plusieurs dérivés du 1,2,4-triazole ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux. Tous les produits condensés ont montré une bonne efficacité d'inhibition. L'effet de changer les groupements fonctionnels de quelques dérivés de triazole sur leur efficacité d'inhibition a été également rapporté en utilisant la perte de poids et la technique potentiodynamique. Le phosphonate de 3-salicylalidèneamino-1,2,4-triazole (26) est avéré le meilleur inhibiteur de corrosion par rapport aux autres composés: le 3-paranitrobenzylidèneamino-1,2,4-triazolephosphonate (27) et le 3-benzylidèneamino-1,2,4-triazolephosphonate (28) [33].



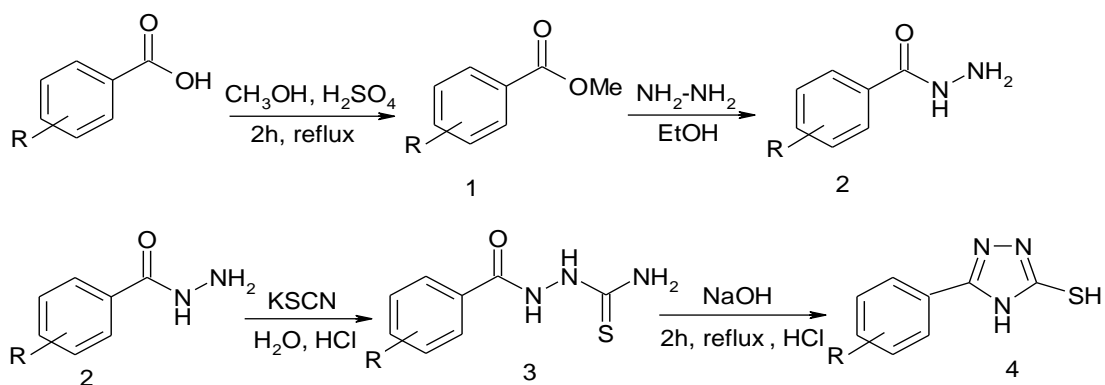
Les triazoles (29-31) ont été testés comme inhibiteur de l'acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 [34].



II. 1. 4. Partie Expérimentale

II. 1. 4. 1. Synthèse des substrats

Les hétérocycles 1, 2, 4-triazoles 3-thiones ont été synthétisés au laboratoire, comme indiqué dans le (Schéma II. 11) par l'intermédiaire hydrazide de l'acide benzoïque substitué [35-37]. Les acides aromatiques sont d'abord estérifiés en présence de l'acide H_2SO_4 concentré et du méthanol absolu. Les esters (1) obtenues sont ensuite traités avec de l'hydrate d'hydrazine à 80% en présence d'éthanol absolu comme solvant ce qui a abouti à la formation des benzohydrazides (2) des acides carboxyliques correspondants.



R: -OH (ortho)
-OMe (ortho, meta, para)

Schéma II. 11.

Les acylthiosemicarbazides (**3**) sont préparés par addition nucléophile des dérivés hydrazides sur le thiocyanate de potassium en milieu acide chlorhydrique pour aboutir à la formation des acylthiosemicarbazides avec des rendements quantitatifs. La Cyclisation intramoléculaire des intermédiaires acylthiosemicarbazides **3** dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (4%) sous reflux conduit à la formation des composés 1,2,4-triazoles 3-thiols **4** avec de bons rendements [16].

Les hétérocycles 1,2,4-triazoles (**4**) obtenus par cyclisation des acylthiosemicarbazides **3** se trouvent sous forme d'un mélange tautomérique thione-thiol (Schéma II.12) [38].

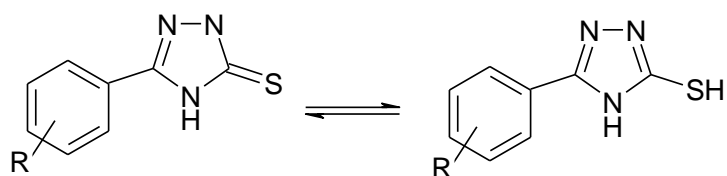


Schéma II. 12 : Equilibre tautomérique thione-thiol

II. 1. 4. 2. Synthèse des esters

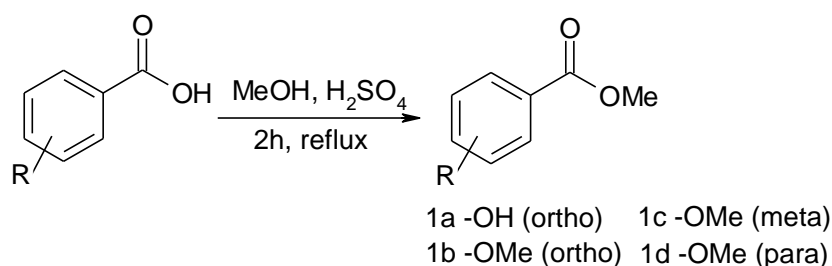
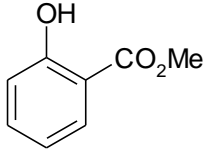
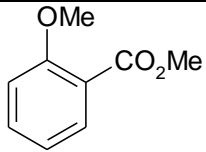
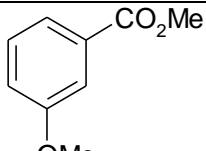
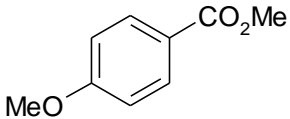


Schéma II. 13.

Mode opératoire. 1

Dans un bicol de (250ml), on introduit (12g) d'acide 3-méthoxybenzoïque dans (50ml) de méthanol sec. Puis on ajoute 3ml d'acide sulfurique H₂SO₄ concentré. Le mélange est porté au reflux pendant 2h. Le mélange est refroidi à la température ambiante et l'eau glacée est ensuite ajoutée puis les deux phases sont séparées. On extrait la phase aqueuse avec le chloroforme (3×20ml), on réunit les phases organique et on les lave avec de solution de bicarbonate de sodium NaHCO₃, de l'eau saturée de sel (3×30ml), puis avec de l'eau distillée (3×30ml). On sèche sur sulfate de calcium anhydre CaSO₄, puis on chasse le solvant sous pression réduite dans un bain maintenu à 40°C.

Tableau II. 1. Résultats de synthèse des esters

N° de composé	Structure	Nom (UIPAC)	M (g.mol ⁻¹)	Rdt (%)
1a		2-hydroxy benzoate de méthyle C ₈ H ₈ O ₃	152	60
1b		2-méthoxy benzoate de méthyle C ₉ H ₁₀ O ₃	166	59
1c		3-méthoxy benzoate de méthyle C ₉ H ₁₀ O ₃	166	54
1d		4-méthoxy benzoate de méthyle C ₉ H ₁₀ O ₃	166	71

II. 1. 4. 3. Synthèse des benzohydrazides

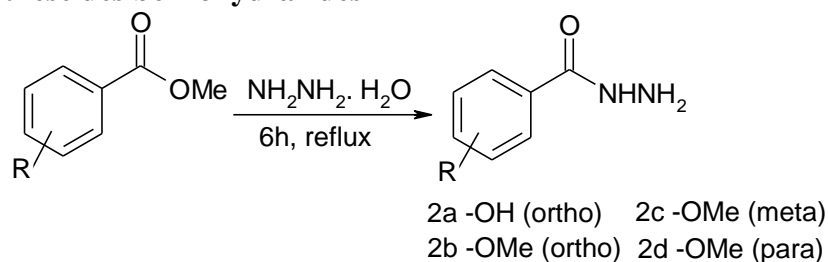


Schéma II. 14.

Mode opératoire. 2

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de salicylate de méthyle (3g, 0.02 mole), hydrazine hydraté (1.2g, 0.024 mole), et l'éthanol (50ml) est chauffé

sous reflux et agitation magnétique pendant 6 heures. Après refroidissement, un précipité sous forme de cristaux blanc est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

Tableau II. 2. Résultats de synthèse des benzohydrazides

N° de composé	Structure	Nom (UIPAC)	M (g.mol ⁻¹)	Rdt (%)	T _f (°C)
2a		2-hydroxybenzohydrazide C ₇ H ₈ O ₂ N ₂	152	70	130
2b		2-méthoxybenzohydrazide C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₂	166	81	-
2c		3-méthoxybenzohydrazide C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₂	166	50	-
2d		4-méthoxybenzohydrazide C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₂	166	74	-

II. 1. 4. 4. Synthèse des acylthiosemicarbazides

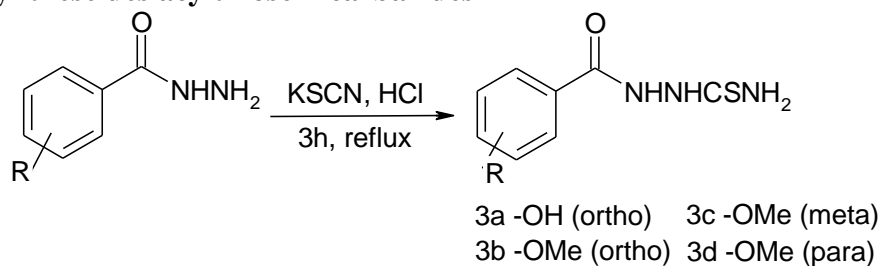


Schéma II. 15.

Mode opératoire. 3

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de 2-hydroxy benzohydrazide (2g, 0.013mole), thiocyanate de potassium (3.15g, 0.0325mole) est dissout dans 20ml d'eau contenant 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est porté à reflux et agitation magnétique pendant 3 heures. Après refroidissement, un solide blanc est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

Tableau II. 3. Résultats de synthèse des acylthiosemicarbazides

N° de composé	Structure	Nom (UIPAC)	Masse Molaire	Rdt (%)	T _f (°C)
3a		2-(2-hydroxybenzoyl) Thiosemicarbazide C ₈ H ₉ O ₂ N ₃ S	211	69	192
3b		2-(2-méthoxybenzoyl) Thiosemicarbazide C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₃ S	225	81	180
3c		3-(3-méthoxybenzoyl) Thiosemicarbazide C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₃ S	225	63	212
3d		3-(3-méthoxybenzoyl) Thiosemicarbazide C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₃ S	225	78	238

II. 1. 4. 5. Synthèse des 1,2,4-triazoles 3-thiols

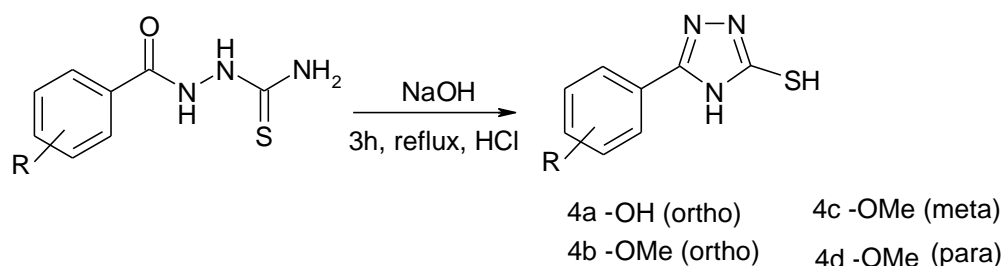


Schéma II. 16.

Mode opératoire. 4

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de 2-(2-hydroxybenzoyl) thiosemicarbazide (2g, 0.01mole), une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 4% est chauffée sous reflux et agitation magnétique pendant 3 heures. Après refroidissement à la température ambiante, la solution est acidifiée à pH 3-4 avec l'acide chlorhydrique HCl à 37% pour donner un précipité blanc qui est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

Tableau II. 4. Résultats de synthèse des 1,2,4-triazoles 3-thiols

N° de composé	Structure	Nom (UIPAC)	M (g.mol ⁻¹)	Rdt (%)	T _f (°C)
4a		5-(2-hydroxyphenyl)- H-1,2,4-triazole-3-thiol	193	69	285
4b		5-(2-methoxyphenyl)- H-1,2,4-triazole-3-thiol	207	63	202
4c		5-(3-methoxyphenyl)- H-1,2,4-triazole-3-thiol	207	81	206
4d		5-(4-methoxyphenyl)- H-1,2,4-triazole-3-thiol	207	78	156

II. 1. 5. Résultats Spectrales

5-(2-hydroxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4a): Rt: 69.4%; Point de fusion: 285°C;

IR (KBr) cm^{-1} : 3189.6 (N-H), 3089.3-3041.3 (C-H, Ar), 2907.2-2853.9 (C-O-H, Ar-OH), 2726.6 (S-H), 1566.9 (C=N), 1436.4-1405.2 (C=C, Ar), 1243.4 (C-O); RMN H^1 (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)) : 13.67 (s, 1H, NH), 13.19 (s, 1H, SH), 10.21 (s, 1H, Ar-OH), 6.88-7.63 (m, 4H, Ar-H); RMN C^{13} (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 166.55 (C3), 156.023 (C5), 149.74-132.42-128.77-119.89-116.95-112.34 (C, Ar).

5-(2-methoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4b): Rt: 63%; Point de fusion: 202°C;

IR (KBr) cm^{-1} : 3303 (N-H), 3083.2-3006.8 (C-H, Ar), 2972.5-2843.4 (C-H, O-CH₃), 2658.8 (S-H), 1574.9 (C=N), 1496.2-1462 (C-C, Ar), 1296.4 (C-O-C); RMN H^1 (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)) : 13.59 (s, 1H, NH), 13.1 (s, 1H, SH), 7.00-7.25 (m, 4H, Ar-H), 3.78 (s, 3H, O-CH₃); RMN C^{13} (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 166.67 (C3), 157.25 (C5), 56.61 (C12, Méthoxy), 148.83-132.71-129.72-121.63-114.88-112.38 (C, Ar).

5-(3-methoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4c): Rt: 81.61%; Point de fusion: 206°C;

IR (KBr) cm^{-1} : 3200 (O-H), 3070.4-2995.1 (C-H, Ar), 2916.0-2852.6 (C-H, O-CH₃), 2666.1 (S-H), 1572.6 (C=N), 1501-1458.1 (C-C, Ar), 1323.4-1290 (C-O-C); RMN H^1 (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)) : 13.81 (s, 1H, NH), 13.67 (s, 1H, SH), 7.02-7.49 (m, 4H, Ar-H), 3.78 (s, 3H, O-CH₃); RMN C^{13} (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 167.6 (C3), 150.53 (C5), 55.77 (C12, Méthoxy), 160.06-132.62-127.06-122.01-119.35-114.34 (C, Ar).

5-(4-methoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4d): Rt: 78%; Point de fusion: 156°C;

IR (KBr) cm^{-1} : 3245.3 (N-H), 3028.5-2982.5 (C-H, Ar), 2941.1-2843.8 (C-H, O-CH₃), 2672.4 (S-H), 1578.3 (C=N), 1466.1-1428.8 (C-C, Ar), 1325.1-1302.8 (C-O-C); RMN H^1 (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)) : 13.68 (s, 1H, NH), 13.54 (s, 1H, SH), 7.88-7.85 (d, 2H, Ar-H), 7.00-6.97 (d, 2H, Ar-H), 3.79 (s, 3H, O-CH₃); RMN C^{13} (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 163.29 (C3), 131.80 (C5), 55.88 (C12, Méthoxy), 167.46-127.77-123.42-114.97 (C, Ar).

II. 1. 5. 1. Résultats et Discussions

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil banc kofler. Les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide, sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Jasco FT/IR-4200 type A, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres R.M.N. H^1 et C^{13} sont enregistrés dans le DMSO sur un appareil spectromètre de résonance

magnétique nucléaire de type « AVANCE 300MHz de BRUKER » ; les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm.

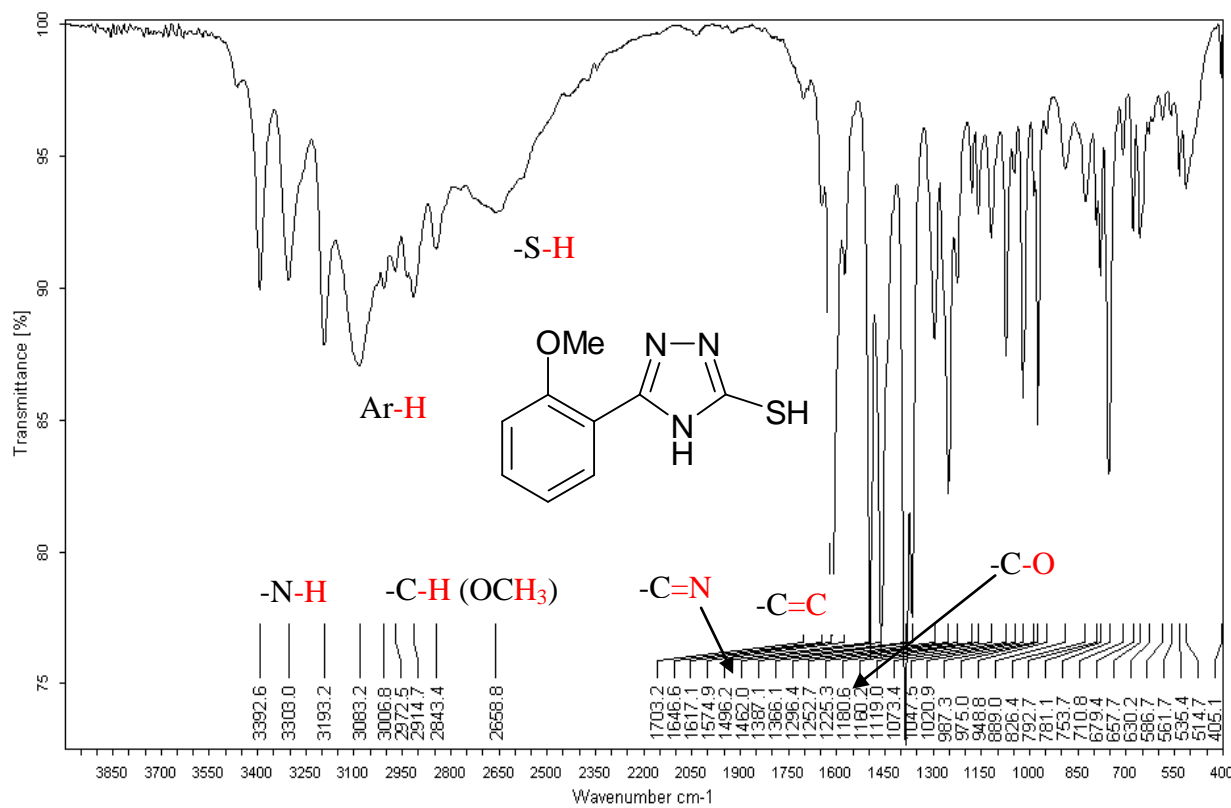
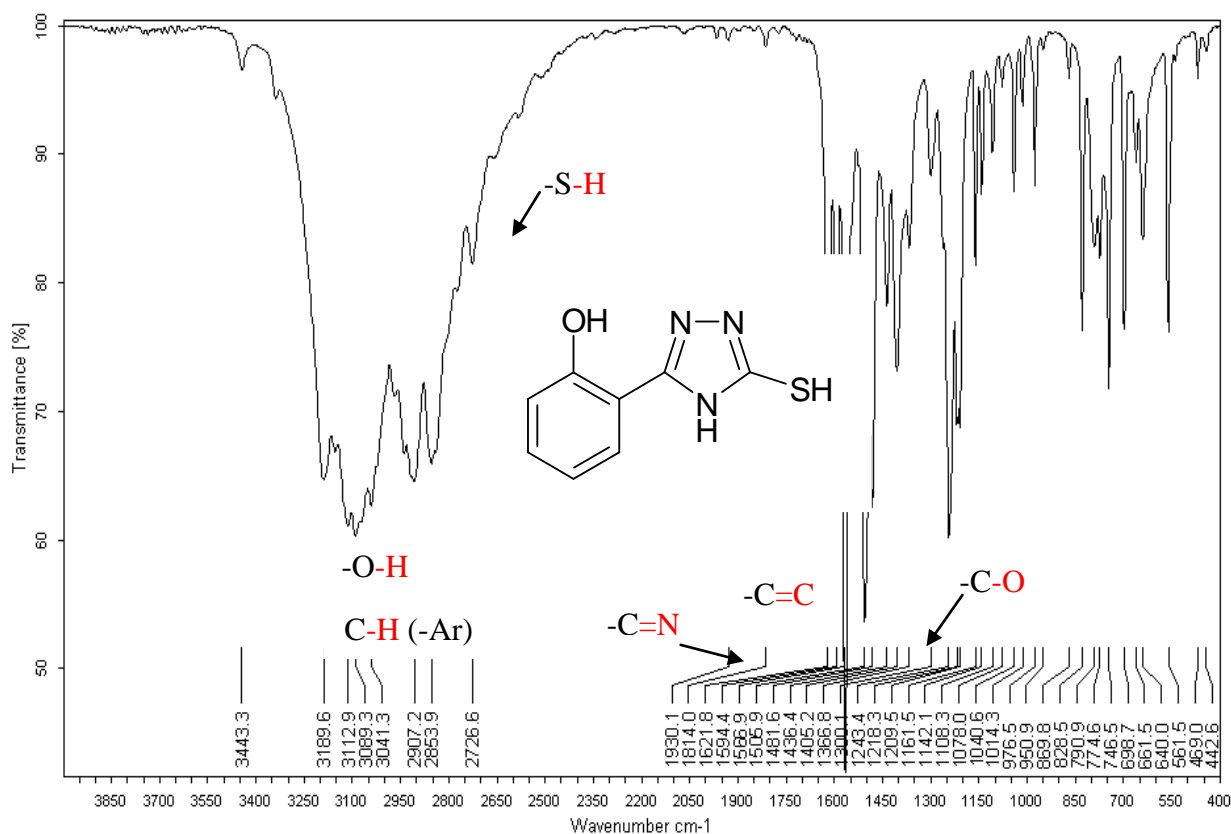
Les dérivés 1.2.4-triazoles 3-thiols (4a, 4b, 4c, 4d) sont caractérisés par des spectres IR qui montrent des bandes d'absorptions à environ 3189.6-3245.3 cm^{-1} , attribuées aux groupements NH du noyau triazolique. Les bandes d'absorption observées à 1566.9-1574.9 cm^{-1} caractérisent le groupement imine (C=N) indiquant la formation probable du noyau triazolique. D'autre part, la présence des bandes d'absorptions caractéristiques des groupements thiol et thione au voisinage de 2726.6 et 1366.8 cm^{-1} indique l'existence, dans le composé final d'un équilibre tautomérique thiol –thione en accord avec les résultats de la littérature [39-40]. En outre les triazoles (4b, 4c, 4d) présentent des bandes vers 2972.5-2843.4 cm^{-1} caractérisant le groupement méthoxy (O-CH₃).

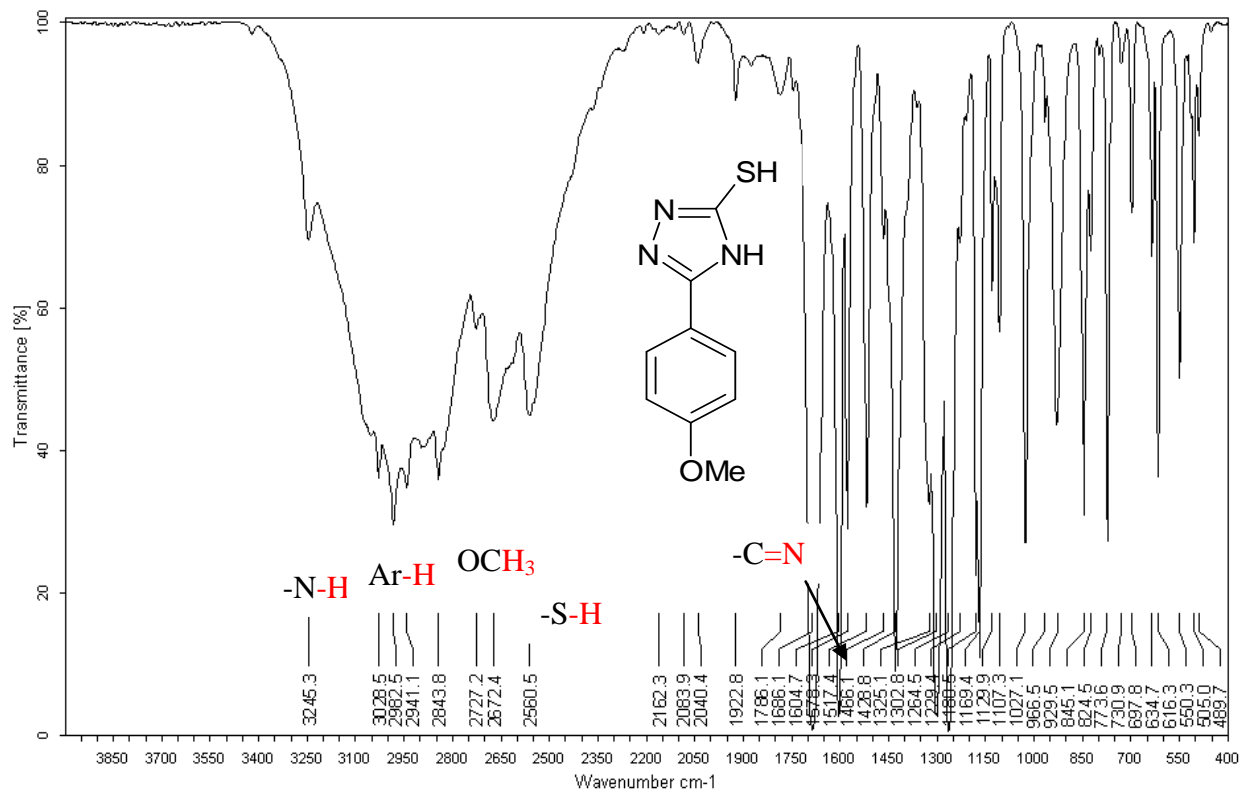
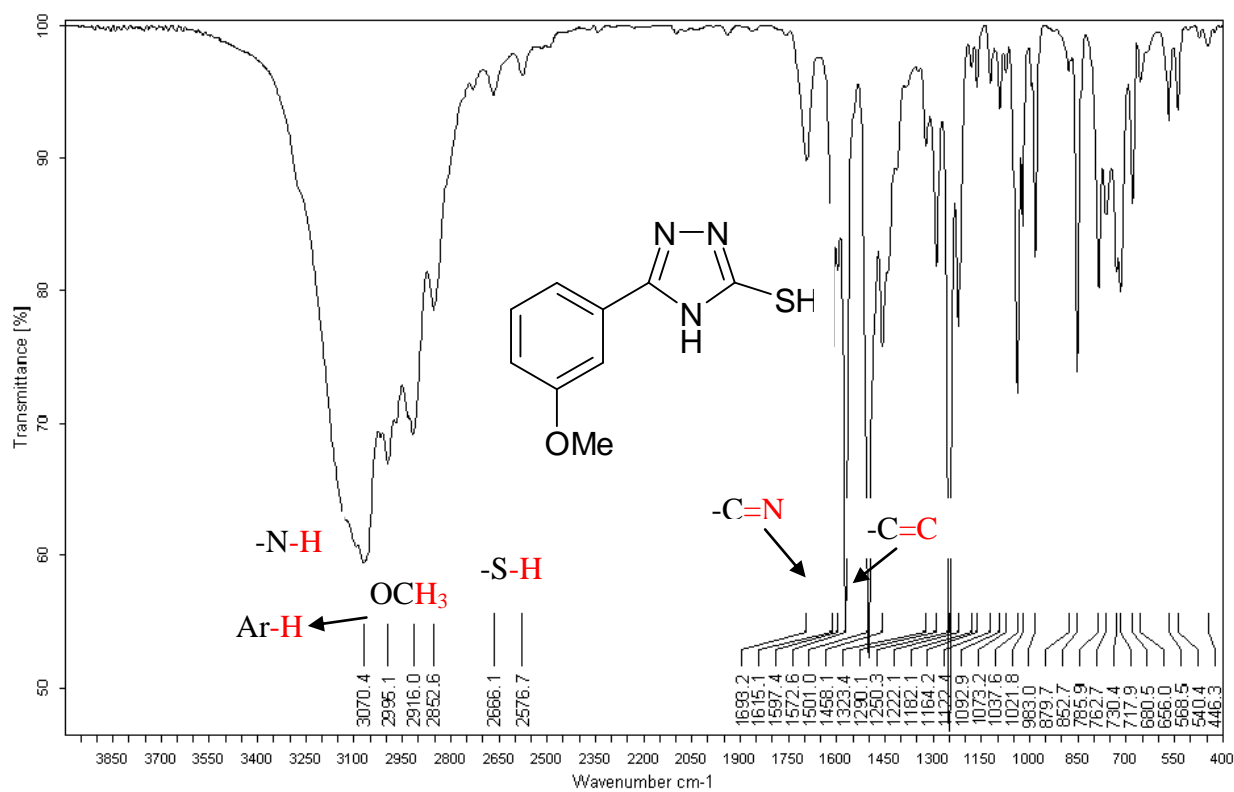
Par ailleurs la forme thiol est confirmée par la RMN du proton par l'apparition d'un singulet, situé à 13,19 ppm correspondant au groupement (SH) en accord avec la littérature [16]. Un autre singulet est observé à 13.67 ppm, indiquant la présence du proton caractérisant la fonction amine (NH) du cycle triazolique. En outre, la présence du motif aromatique dans les composés (4a,4b,4c) est confirmée par l'apparition d'un massif complexe situé à 6.88-7.63 ppm correspondant au groupement (Ar-H). Par contre, le spectre de composé (4d) montre la présence de deux pics sous forme de doublet vers 7.88-7.85 ppm et 7.00-6.97 ppm correspondant aux quatre protons du groupement aromatique ce qui donne l'impression que cette molécule (4d) présente une certaine symétrie.

Outre les pics caractéristiques des protons du cycle aromatique, nous notons également la présence d'un singulet caractéristique situé vers 3.78 ppm correspondant aux trois protons du groupement méthoxy (s, 3H, O-CH₃) pour les composés (4b, 4c, 4d). D'autre part le spectre du composé (4a) fait apparaître un singulet vers 10.21 ppm correspondant au proton du groupement phénolique (s, 1H, Ar-OH) situé en ortho par rapport au cycle triazole [41].

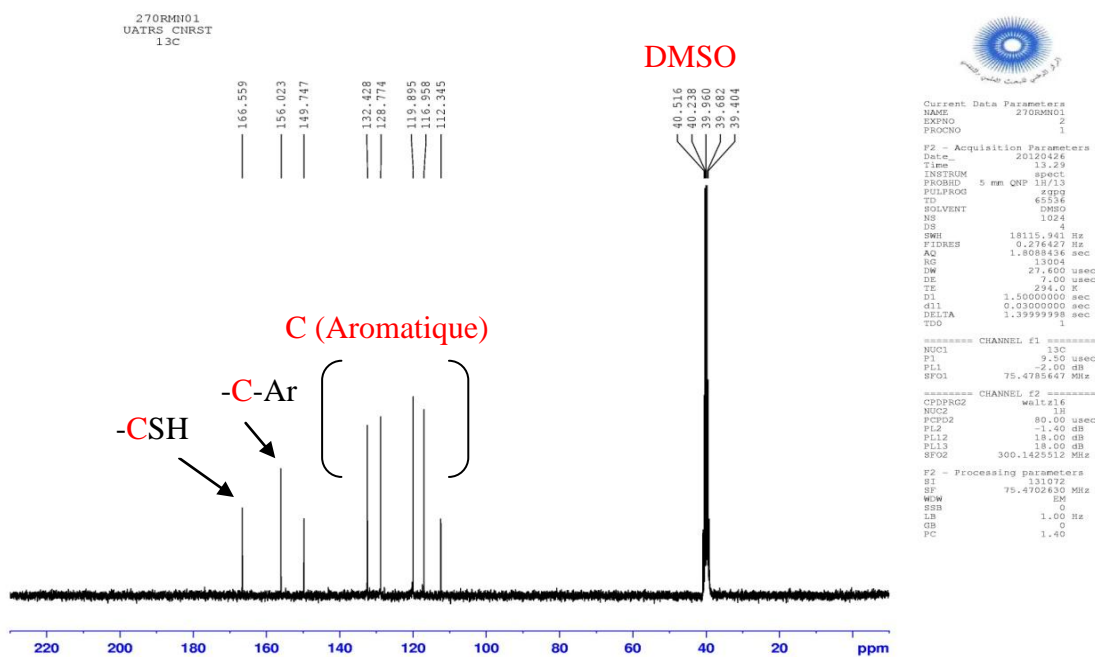
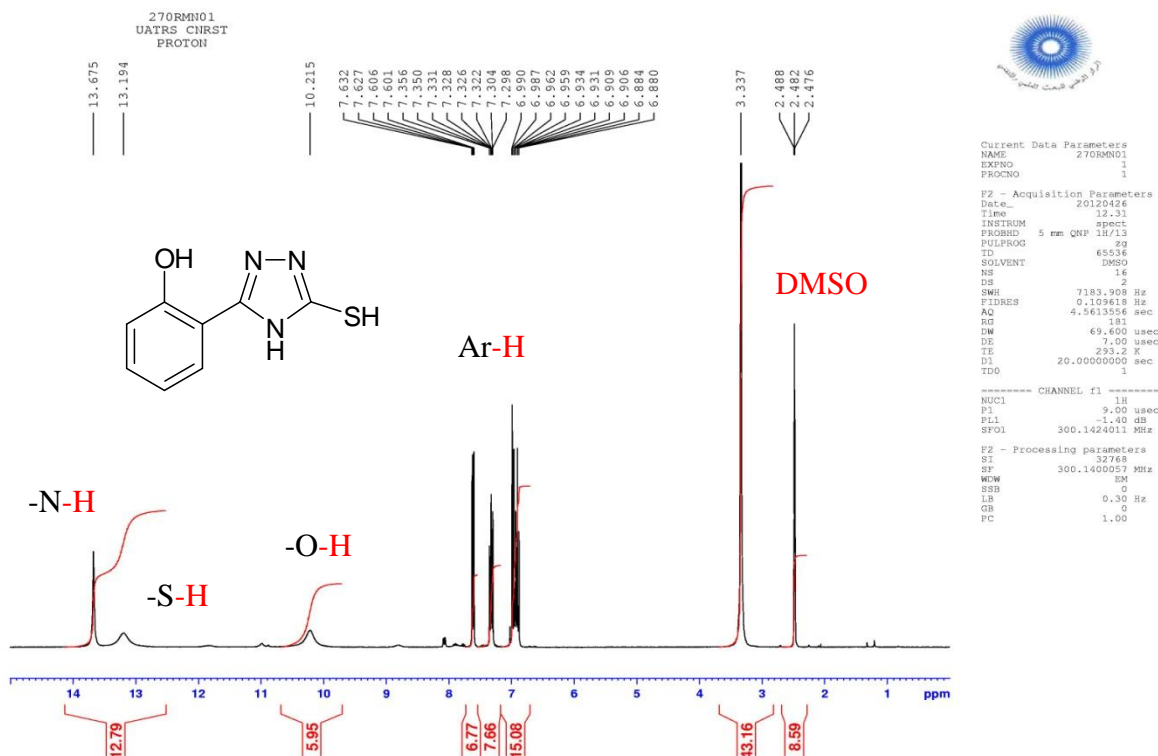
Les spectres RMN du C¹³ des composés révèlent la présence des déplacements chimiques des deux carbones du noyau triazolique. Le premier signal situé à environ 150-157 ppm est attribué au carbone (C5) du cycle triazolique alors que le second à 163-167 ppm caractérise le carbone de la fonction thiol (C3). De même, les spectres RMN ¹³C des composés (4b,4c,4d) présentent un déplacement chimique relatif au carbone du groupement méthoxy (O-CH₃) à 55-56 ppm.

II. 1. 5. 2. Spectres IR, RMN

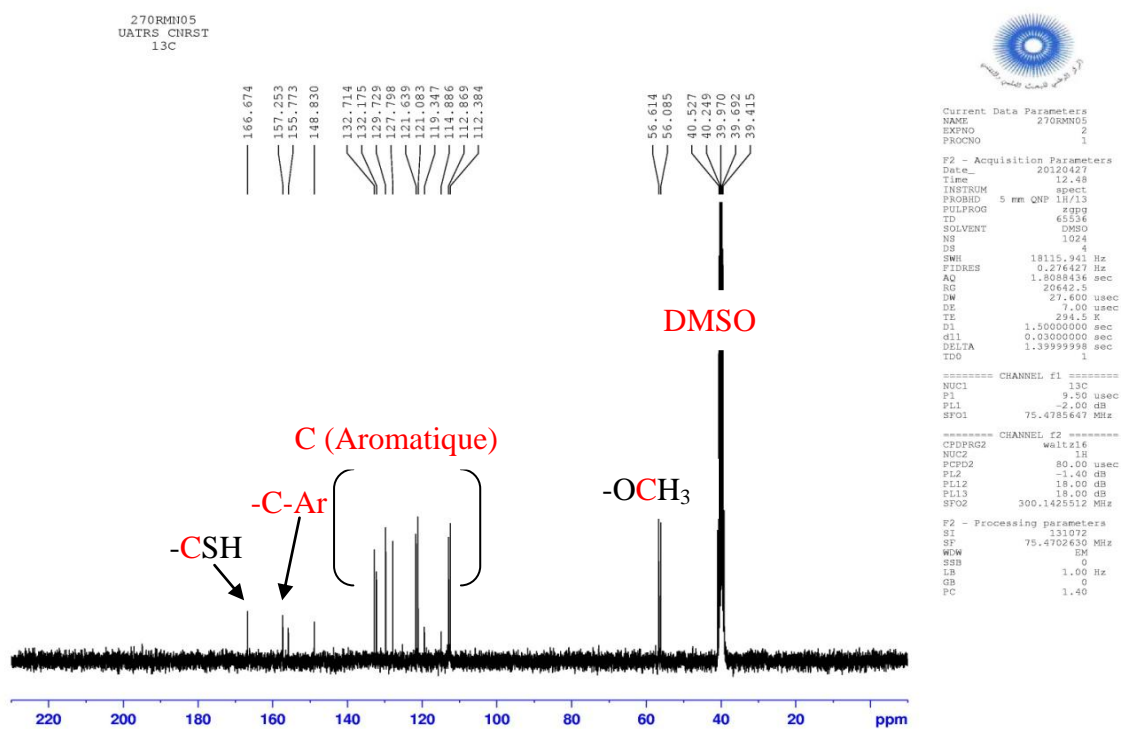
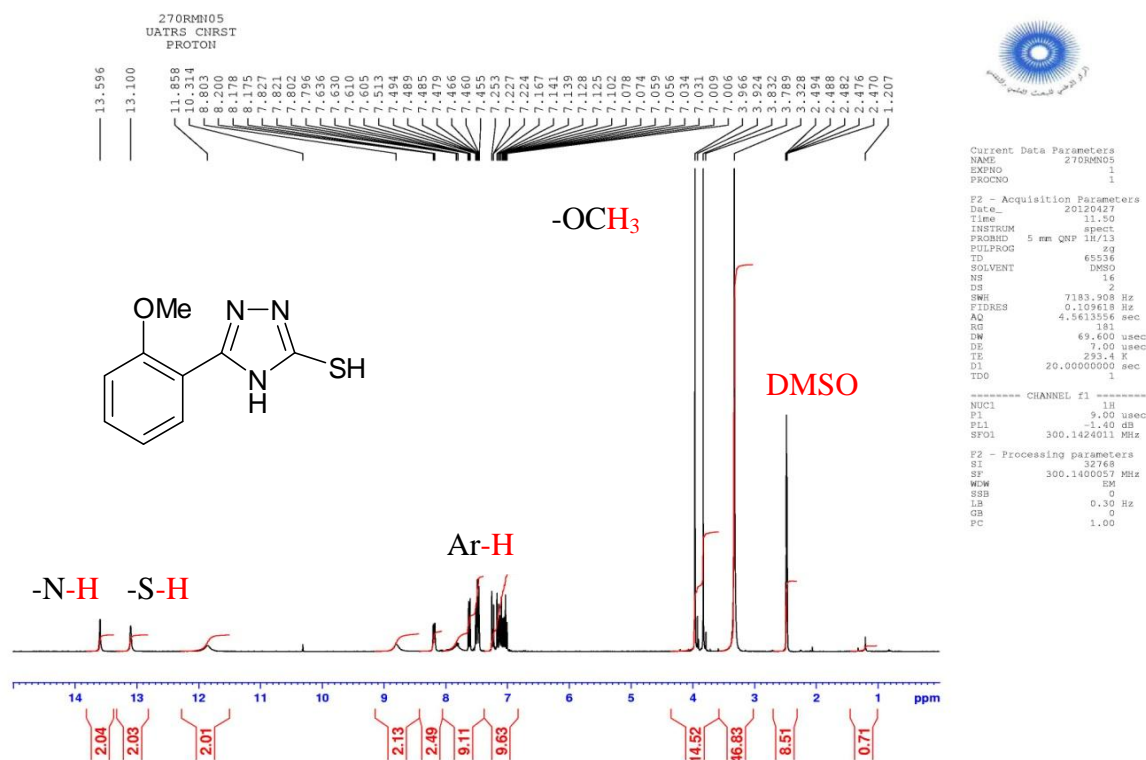




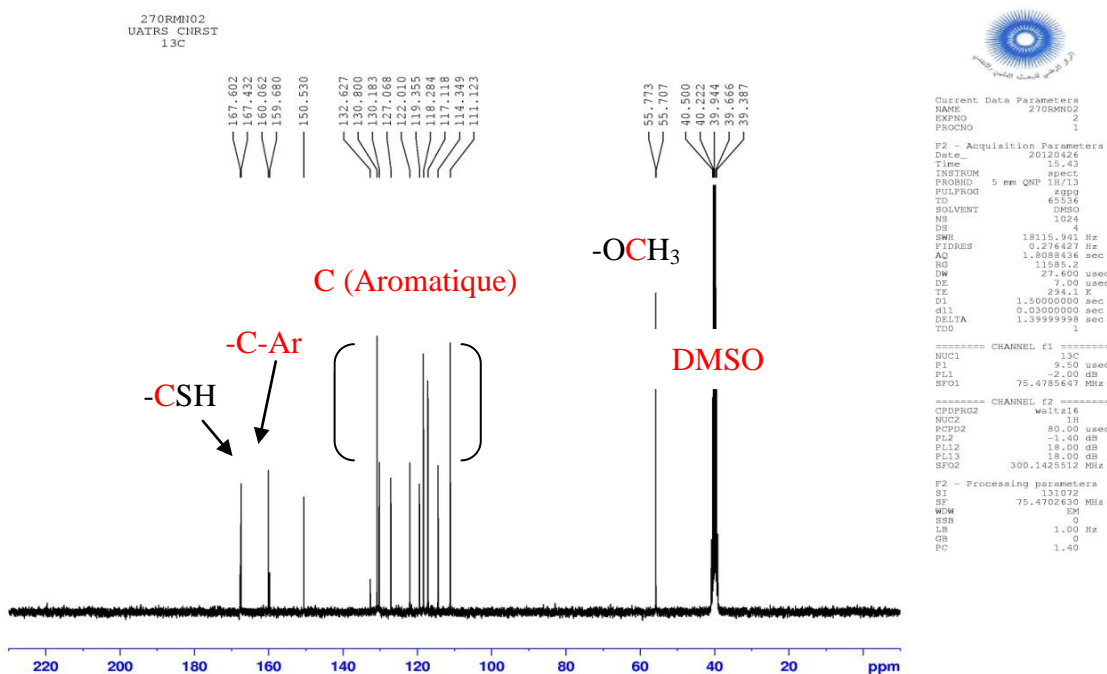
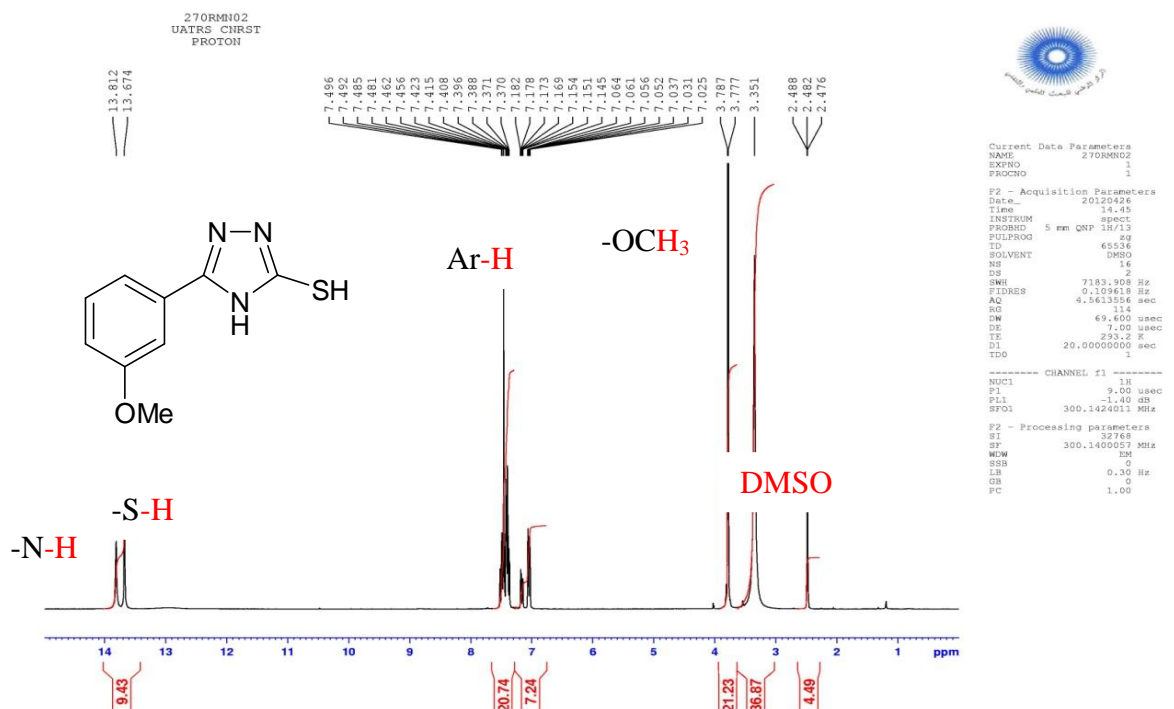
5-(2-hydroxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4a):



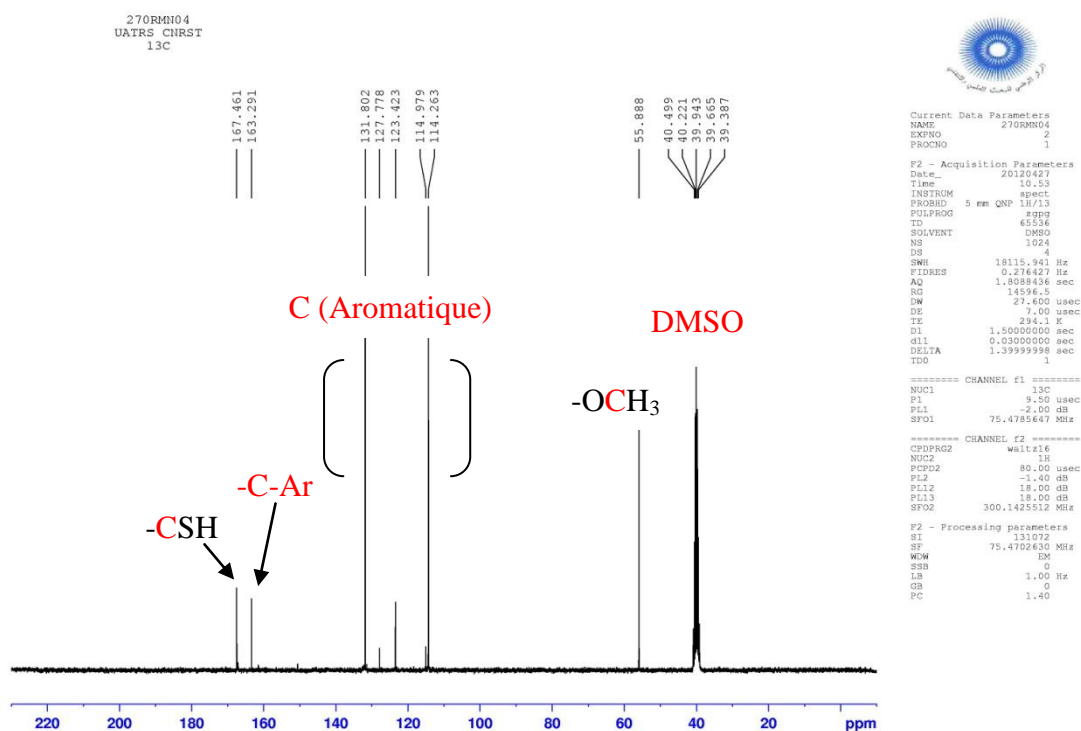
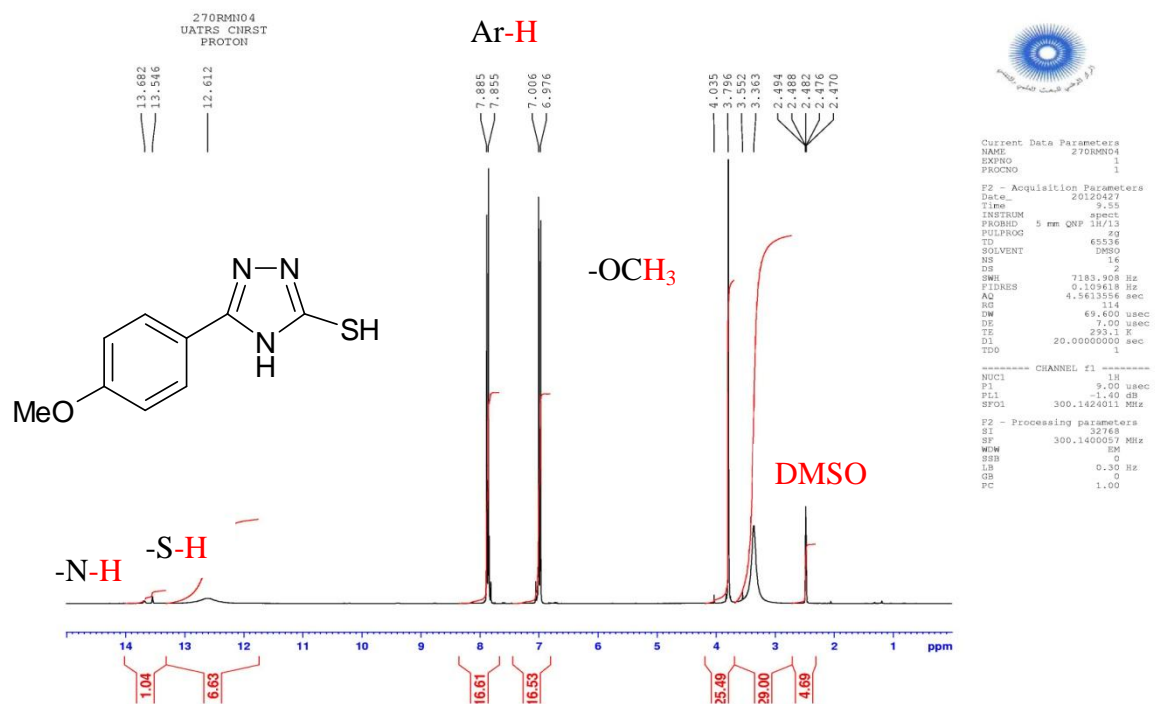
5-(2-methoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4b)



5-(3-methoxyphényl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4c)



5-(4-methoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (4d)



II. 1. 5. 3. Conclusion

Une série de nouveaux composés hétérocycliques de type 1,2,4-triazoles a été synthétisés par traitement des acylthiosemicarbazides correspondantes dans une solution d'hydroxyde de sodium sous reflux. Les intermédiaires acylthiosemicarbazides ont été synthétisés par une réaction d'addition nucléophile des dérivés benzohydrazides avec le thiocyanate de potassium. Les triazoles sont obtenus avec de bons rendements et un bon état de pureté. La méthode de synthèse des triazoles décrite dans ce chapitre est simple pour être appliquée à la préparation des inhibiteurs de corrosion qui seront testés dans la suite de ce travail. La facilité du mode opératoire, le faible coût des composés de départ et les rendements élevés font que des quantités importantes de produits peuvent être préparées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Smith, M. Traisnel et M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [2] M. Amir and K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 535.
- [3] J. A. Bladin, *Ber.*, **18** (1885) 1544.
- [4] F. Bentiss, HDR, Université de Lille 1 (2006).
- [5] K.T. Potts, *Chemical Reviews.*, (1961) 61.
- [6] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [7] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, *Eur. J. Med. Chem.*, **37** (2002) 511.
- [8] K. Matsukawa, J. Setsune, K. Takagi et T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **3** (1982) 307.
- [9] M. Neelima, A. P. Bhaduri, *Indian J. Chem.*, **22** (1983) 79.
- [10] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent N° 7430363 (1974).
- [11] Y. Lin, J.J. Hlavka, P. Bitha, S.A. Lang, *J. Heterocyclic Chem.*, **20** (1983) 1693.
- [12] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [13] R.A. Bowie, M.D. Gardner, D.G. Neilson, K.M. Watson, S. Mahmood, V. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1** (1972) 2395.
- [14] H. Koshima, M. Hamada, M. Tani, S. Iwasaki, F. Sato, *Heterocycles*, **57** (2002) 2145.
- [15] T. B. Johanson, and L. H. Chernoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **6** (1912) 1156.
- [16] R. Agrawal, S. S. Pancholi, *Der Pharma Chemica.*, **3** (2011) 32-40.
- [17] M. Koparır, A. Çetin, A. Cansız, *Molecules.*, **10** (2005) 475-480.
- [18] K. Colanceska-Ragenovic, V. Dimova, V. Kakurinov, *Molecules.*, **6** (2001) 815-824
- [19] D. Cretu, S. F. Barbuceanu, G. Saramet, C. Draghici, *J. Serb. Chem. Soc.*, **75** (2010) 1463–1471.
- [20] M. Pitucha, M. Wujec, M. Dobosz, *Journal of the Chinese Chemical Society.*, **54** (2007) 69-73
- [21] M. Amir et K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 535.
- [22] A. Foroumadi, M. Mirzai, A. Shafiee Il Farmaco **56**, 621 (2001).
- [23] N. Demirbas, S. A. Karaoglu, A. Demirbas, K. Sancak, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 793.
- [24] E. Theoclitou, N. G. J. Delaet, L. A. Robinson, *J. Comb. Chem.*, **4** (2002) 314.
- [25] F. Bentiss, M. Lagrenée et D. Barbry, *Tetrahedron Lett.*, **41** (2000) 1539.
- [26] S. Rostamizadch, H. Tajik et S. Yazdanfarahi, *Synth. Commun.*, **33** (2003) 113.

- [27] L. X. Zhang, A. J. Zhang, X. X. Chen, X. X. Lei, X. Y. Nan, D. Y. Chen et Z. Y. Zhang *Molecules.*, **7** (2002) 681.
- [28] M. Hanif, M. Saleem, M. T. Hussain, N. H. Rama, , P. G. Jones and J. Iqbal, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, No. 00, 1-7, 2012
- [29] N. B. Tien, N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong, *J. Org. Chem.*, **23** (1958) 186.
- [30] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, *Eur. J. Med. Chem.*, **37** (2002) 511.
- [31] G. C. Finger, D. R. Dickerson, L. D. Starr and D. E. Orlopp, *J. Med. Chem.*, **8** (1965) 405.
- [32] H. Bayrak , A. Demirbas , N. Demirbas , S. A. Karaoglu, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **44** (2009) 4362–4366.
- [33] S. Ramesh et S. Rajeswari, *Electrochimica Acta.*, **49** (2004) 811.
- [34] A. Kumar, S. P. Borthakur, H. C. Dhawan, *Bulletin d'Électrochimie.*, **15** (1999) 63.
- [35] A. Almasirad, S. A. Tabatabai, M. Faizi, A. Kebriaeezadeh, N. Mehrabi, A. Dalvandi , A. Shafiee, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, **14** (2004) 6057–6059.
- [36] M. S. Karthikeyan, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **44** (2009) 827-833.
- [37] A.F. Rostom , A. Shalaby , A. El-Demellawy, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **38** (2003) 959-974.
- [38] I. Şaramet, C. Drăghici, C. Bărcuţean, V. Rădulescu, T. Loloiu, M. D. Banciu, *Rev Roum.Chim.*, **47** (2002) 139.
- [39] K. Zamani, K. Faghihi, T. Tofighi, M. R. Shariatzadeh, *Turk. J. Chem.*, **28** (2004) 95.
- [40] S. Baluja, S. Chanda, R. Chabhadiya, N. Kachhadia, R. Nair, A. Solanki, *J. Serb. Chem. Soc.*, **72** (2007) 539.
- [41] K. C. Ragenovic¹, V. Dimova¹, V. Kakurinov, D. Gabor Molnar, A. Buzarovska, *Molecules.*, **6** (2001) 815-824.

CHAPITRE III

***ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU
2-MERCAPTO 1-METHYL IMIDAZOLE MMI
VIS-A-VIS LA CORROSION D'UN ACIER
DOUX EN MILIEU HCl 5%***

III. 1. Introduction

L'acier doux est un matériau bien connu et est largement utilisé dans diverses industries. Un de ses défauts, c'est qu'il subit la corrosion dans différents environnements d'exploitation, mais dans une plus large mesure dans les acides. Or, Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie. Leurs grandes applications sont dans les bains de décapages de métaux et le nettoyage des installations industrielles. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leurs sélections dépendent du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [1-4], tandis que ceux contenant l'azote [5-7] sont efficaces en milieux chlorhydriques. En outre l'imidazole et ses dérivés sont très utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour le Cu et ses alliages [8-10]. Un aperçu de la littérature, indique que l'utilisation de 2-mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) sur l'inhibition de corrosion de l'acier en acide sulfurique 0,5 M a été étudiée [11].

Dans le but d'élargir l'étude de l'efficacité inhibitrice des dérivés imidazoles, nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'effet d'inhibition du 2-mercapto 1-méthyl imidazole vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 5%. Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide sans et avec addition 2-mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) sera évalué en utilisant différentes techniques, à savoir, les mesures de perte de masse, la méthode de courbe de polarisation, la mesure de résistance de polarisation, et spectroscopie d'impédance électrochimique. Lors de cette étude expérimentale, le système électrochimique métal / solution considérée est composé par :

- Une électrode d'acier doux,
- Un milieu acide HCl 5%.

Nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 5%. En plus nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

III. 2. Etude de l'inhibition du MMI dans le HCl 5%

III. 2. 1. Conditions expérimentales

III. 2. 1. 1. Inhibiteur utilisé

L'inhibiteur utilisé est le 2-mercapto 1-méthyl imidazole (Merck) sous forme cristaux blanche de masse molaire $M = 114.17 \text{ g/mol}$. La structure moléculaire de l'inhibiteur est la suivante :

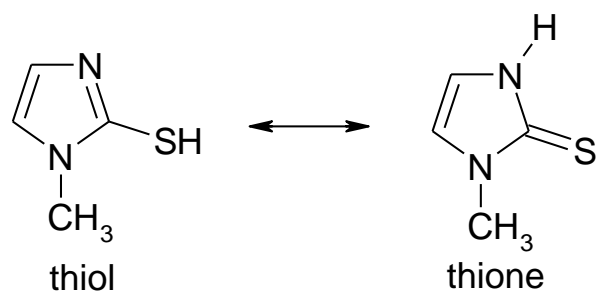


Figure III. 1 : Structure moléculaire du MMI

III. 2. 1. 2 Matériau utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition est comme suit (pourcentage massique): $C \leq 0.1\%$, $Si \leq 0.03\%$, $Mn \leq 0.2\%$, $P \leq 0.02\%$, $Cr \leq 0.05\%$, $Ni \leq 0.05\%$, $Al \leq 0.03\%$ et le reste du fer. La solution corrosive est une solution HCl 5% obtenue par dilution de l'acide chlorhydrique 37%.

III. 2. 1. 3. Préparation des plaques

Pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniformes, on procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique au polissage. Parmi les différentes méthodes de polissage nous avons utilisé le polissage manuel à l'aide du papier émeri à différents degrés de granulation (SiC #400, #600, #800, #1000 et #1200), suivi d'un lavage à l'eau distillée afin d'éliminer les produits d'abrasion. Ensuite, on sèche les plaques à l'air propulsé chaud.

III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solutions corrosives la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est de 5.10^{-4} M à 5.10^{-3} M .

III. 3. Résultats et discussions

III. 3. 1. Etude gravimétrique

III. 3. 1. 1. Effet de la concentration du MMI

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'acier sont 19.5 x 13.5 x 2 mm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 5%, sans et avec addition de différentes concentrations du MMI. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h d'immersion, à des températures de 30, 40, 50 et 60°C à l'aide d'un bain thermostaté. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

où V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement les valeurs des pertes de poids de l'acier doux après 1h d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur testé $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$.

Le tableau. III. 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du MMI en milieu HCl 5% a T= 30, 40, 50 et 60°C.

Nous remarquons que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 94% en présence d'une concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en MMI a température égale 30°C [12, 13]. D'autre part (V_{corr}) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevés en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur.

Tableau III. 1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations du MMI pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 5% à 30, 40, 50 et 60°C.

Temperature (K)	Conc. (Mole/l)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
303	Blanc	5.50	----
	5.10^{-4}	0.80	85.45
	10^{-3}	0.63	88.54
	2.10^{-3}	0.50	91.00
	5.10^{-3}	0.33	94.00
313	Blanc	9.33	----
	5.10^{-4}	1.80	80.70
	10^{-3}	1.21	87.00
	2.10^{-3}	0.87	90.70
	5.10^{-3}	0.70	92.50
323	Blanc	14.15	----
	5.10^{-4}	3.30	76.70
	10^{-3}	2.55	82.00
	2.10^{-3}	1.72	87.84
	5.10^{-3}	1.30	90.81
333	Blanc	24.9	----
	5.10^{-4}	8.96	64.00
	10^{-3}	4.64	81.36
	2.10^{-3}	3.52	85.86
	5.10^{-3}	2.97	88.07

La figure III. 2 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux immergé dans le HCl 5% en fonction de la concentration de l'inhibiteur MMI. La courbe montre clairement que la vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration du MMI. Par contre on remarque que la vitesse de corrosion est augmentée en fonction de la température.

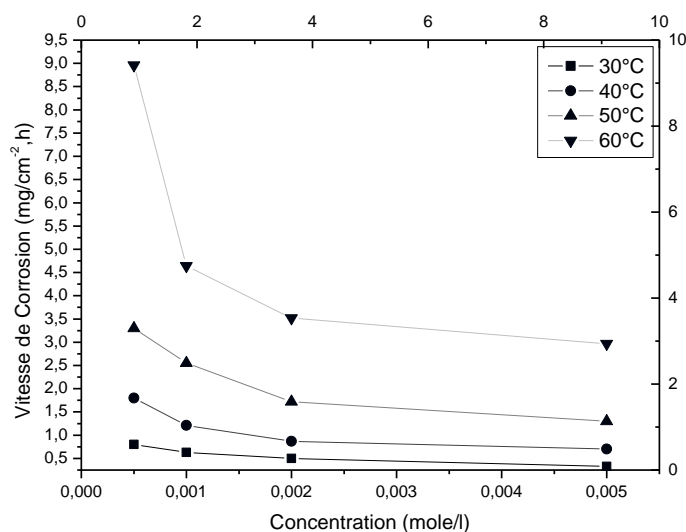


Figure III. 2. Courbe représentée de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 5% sans et avec addition MMI à différentes concentrations à T= 30, 40, 50 et 60°C.

La figure III. 3. donne l'évolution du pouvoir inhibiteur en fonction de différentes température à partir du quelle on remarque une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec la concentration pour atteindre une valeur au voisinage 94% à T=30°C. Par ailleurs le tableau III. 2 révèle que l'élévation de la température conduit à une diminution du taux d'inhibition qui attient 88.07% à 5.10^{-3} MMI pour une température égale à 60°C [14].

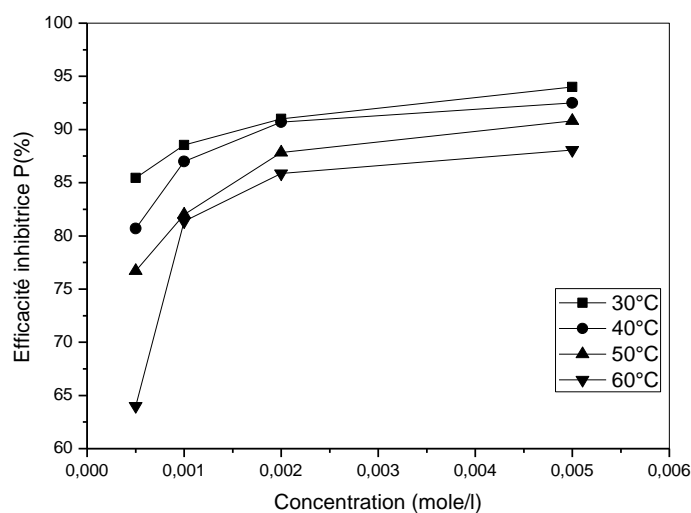


Figure III. 3. Evolution du taux d'inhibition du MMI dans le HCl 5% à différentes températures.

III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

La figure III. 4. représente la variation de la perte de masse avec le temps d'immersion, pour une concentration de $5.10^{-3}M$ en inhibiteur. En l'absence d'inhibiteur, la perte de masse moyenne de l'acier dans HCl 5% augmente rapidement avec le temps d'immersion, c'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu agressif. Par contre on remarque que l'addition de l'inhibiteur diminue considérablement la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [15].

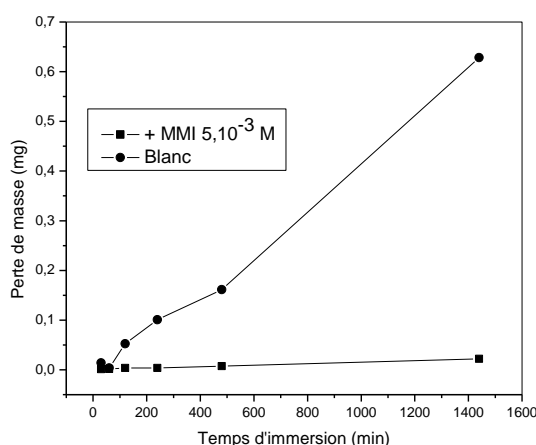


Figure III. 4. Variation de la perte de masse moyenne Δm de l'acier doux dans HCl 5% en fonction du temps d'immersion sans et avec addition du MMI à $T=30^{\circ}C$.

La Figure III. 5. Représente la variation de vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence du MMI à $5 \times 10^{-3} M$ du MMI dans le HCl à 5%.

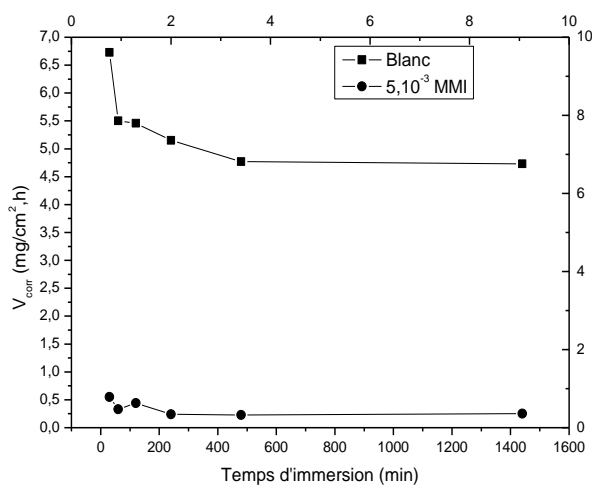


Figure III. 5. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 5% en fonction du temps d'immersion à $T=30^{\circ}C$ en absence et en présence de l'inhibiteur.

La figure III. 6. illustre la variation du pouvoir inhibiteur de 2-méthyle mercaptoimidazole ($5.10^{-3}M$) en fonction du temps d'immersion dans le HCl 5% à une température égale à 30°C.

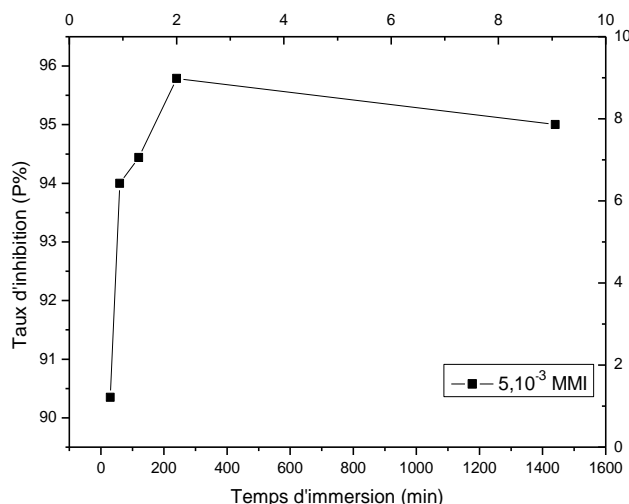


Figure III. 6. Variation du pouvoir inhibiteurs du MMI en fonction du temps d'immersion dans le HCl 5% à 30°C.

L'analyse des résultats présentés dans cette figure montre que l'efficacité de l'inhibition maximale (95%) a été atteinte à la concentration optimale ($5.10^{-3}M$) pour cet inhibiteur. Nous pouvons voir également que l'efficacité d'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 1440 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente.

Tableau III. 2. Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans le HCl 5% en présence du MMI à $5.10^{-3}M$.

Temps d'immersion (min)	Taux d'inhibition P(%)
30	90.35
60	94.00
120	94.44
240	95.79
1440	95.00

Le tableau III. 2 montre que l'efficacité inhibitrice du MMI est augmenté avec le temps d'immersion. L'augmentation de l'inhibition du MMI se traduit par la forte adsorption des

molécules du MMI sur surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice. Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition après une longue période d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [16, 17]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que MMI montre une bonne efficacité pour l'acier doux dans les solutions acide chlorhydrique à 5%.

III. 3. 2. Etudes électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant des composés organiques. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule double paroi en pyrex de 500 ml en volume, équipée d'un montage à trois électrodes ; l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée en face de l'électrode de travail. Les courbes intensité - potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine de surface égale 1 cm². Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, type Radiomètre PGZ 301, piloté par un logiciel Voltmaster 4. L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire avec une surface active étant de 0,5 cm². Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant un temps égal à 1

heure. La détermination des résistances de polarisation est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 20 mV centré au potentiel d'abandon.

Les mesures d'impédance sont effectuées dans les mêmes milieux avec une amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon de 10 mV crête à crête, avec 5 points par décade. Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution constante. La figure suivante présente le système utilisé pour les mesures électrochimiques :

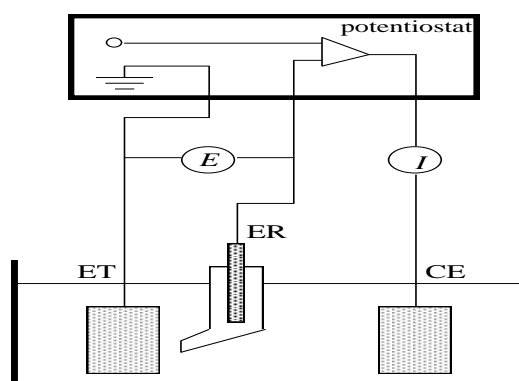


Figure III. 7. Dispositif de mesure électrochimique

ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.

III. 3. 2. 1. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Courbes de polarisation de l'acier doux dans des solutions de HCl 5% avec et sans addition de différentes concentrations de MMI sont montrés dans la figure III. 8. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (I_{corr}) [18]. Le tableau III. 3 montre les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} , b_a et b_c) obtenus à partir de droites de Tafel pour l'électrode en acier doux dans une solution de HCl 5% sans et avec différentes concentrations de MMI. Les valeurs I_{corr} ont été utilisées pour calculer le taux d'inhibition, $P(\%)$ (Tableau III. 3), en utilisant l'équation suivante:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad (2)$$

Où I_{corr} et I'_{corr} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après 1h immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

D'après la figure III. 8, on remarque que l'augmentation des concentrations en inhibiteur MMI s'accompagne d'une diminution du courant anodique et cathodique. Ce résultat montre que l'ajout de l'inhibiteur MMI réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction du dégagement d'hydrogène.

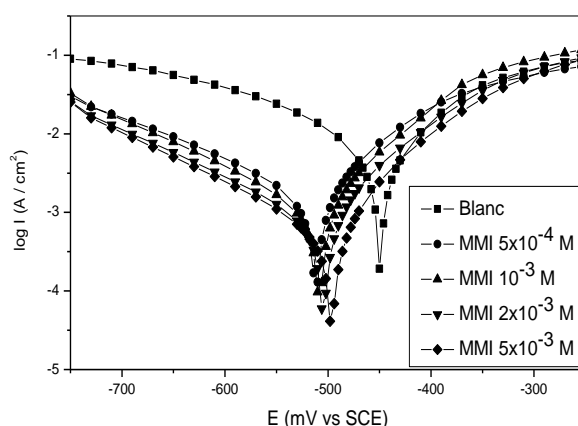
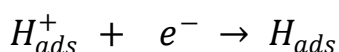


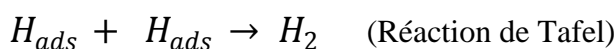
Figure III. 8. Courbe de polarisation de l'acier doux dans le HCl 5% sans et avec addition du MMI et a T=30°C.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [19].

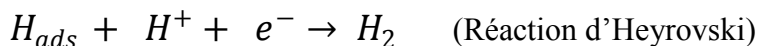
La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



L'opinion différente sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



Soit électrochimique:



Le tableau III. 3. rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en milieu acide.

Tableau III. 3. Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans HCl 5% sans et avec addition du MMI à 30°C.

Conc. (Mole/l)	E_{corr} (mV vs CSE)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ω .Cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	P(%) (I_{corr})	P(%) (R_p)
Blanc	-450	6.28	4.08	180	100	----	----
5x10 ⁻⁴	-513	1.54	14.74	175	93	75.41	72.32
10 ⁻³	-511	1.31	20.23	178	80	79.14	79.83
2x10 ⁻³	-508	0.73	28.28	160	80	88.38	85.57
5x10 ⁻³	-500	0.55	38.00	156	75	91.18	89.26

D'après la figure III. 8 et le tableau III. 3, Nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les densités de courant de corrosion I_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion,
- L'addition du MMI modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et on remarque que l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur,
- Les valeurs du potentiel de corrosion varient vers les potentiels cathodiques en présence d'inhibiteur. Cette observation montre clairement que le MMI peut être classé comme inhibiteur cathodique.
- Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient dans l'intervalle 180-156 mV/décade. Ceci indique que la présence de l'inhibiteur n'agit pas sur le mécanisme de la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux. Ces chercheurs attribuent ce comportement à un phénomène d'activation pure [20,21].
- L'addition du MMI au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint approximativement 91% à 5×10^{-3} M.
- Dans le domaine anodique, on remarque que la présence du MMI se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que le MMI a un effet cathodique et anodique. Donc, le mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) peut être classés comme inhibiteur mixte en milieu acide chlorhydrique.

III. 3. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

De nombreux travaux [22, 23] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection. Des travaux antérieurs menés au laboratoire [24-27] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} , nous accédons à R_t , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de résistances de transfert de charge R_t sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [28, 29].

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelé diagramme de Nyquist. Le modèle du circuit équivalent employé pour ce système est déjà décrit dans le premier chapitre [30-33]. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations du MMI sont présentés dans la figures III. 9. Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [34], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [35, 36].

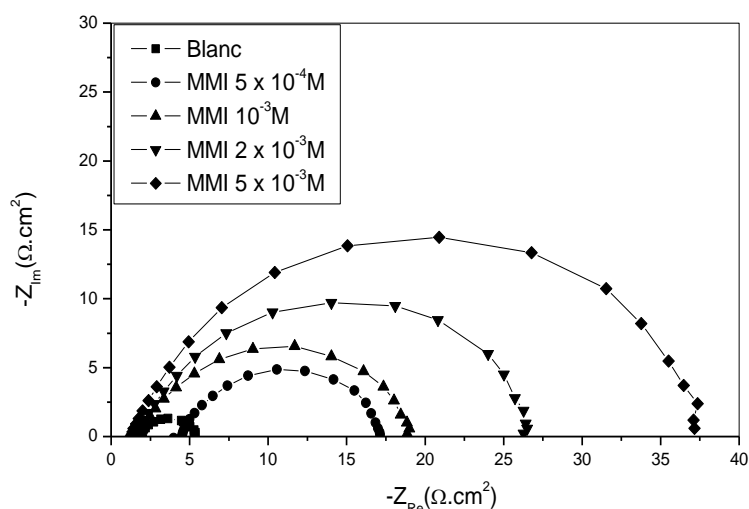


Figure III. 8. Spectres d'impédance de l'acier dans HCl 5% sans et avec addition du MMI à T = 30°C.

Nous remarquons, pour toutes les concentrations en MMI, la présence d'une seule boucle capacitive correspondante à la résistance de transfert de charge (R_t). A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et de la capacité de la double couche (C_{dl}) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du MMI dans les conditions opératoires considérées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche (C_{dl}) est déterminée à partir l'élément constant de phase (CPE). L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R'_t}{R_t}\right) \times 100 \quad (3)$$

où (R_t) et (R'_t) sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après 1h d'immersion sans et avec addition de l'inhibiteur.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal / solution. Ainsi le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure III. 10, un élément de constant de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série

avec une autre résistance de faible valeurs correspondante à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s).

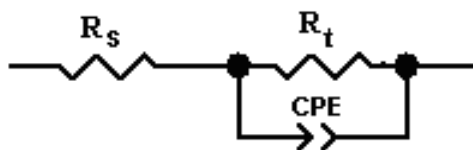


Figure III. 10. Le circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du MMI pour la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 5% obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont données dans le tableau. III. 4.

Tableau III. 4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du MMI pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 5%

Conc. (Mole/l)	Q ($s^n \Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$)	n	R_t ($\Omega \cdot cm^2$)	Cdl ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	P (%)
Blanc	4.2×10^{-4}	0.83	3.60	111.06	-----
5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	0.80	12.92	31.47	72.14
10^{-3}	1.3×10^{-4}	0.80	18.83	28.91	80.88
2×10^{-3}	1.0×10^{-4}	0.81	25.31	24.59	85.38
5×10^{-3}	9.4×10^{-5}	0.82	37.08	25.25	90.29

A partir de ce tableau, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les valeurs de la résistance de transfert (R_t) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration du MMI. L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges (R_t) et atteint une valeur maximale de 90.29% à 5×10^{-3} M. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures des courbes de polarisation.
- Avec l'addition du MMI, la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue et passe de 111.06 $\mu F \cdot cm^{-2}$, pour le blanc, à 25.25 $\mu F \cdot cm^{-2}$ pour 5×10^{-3} M du MMI. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [37-39]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad (4)$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est la constante diélectrique.

III. 3. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [40]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice du MMI, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour des températures égales à 30, 40, 50 et 60°C. Les résultats obtenus après 1h de temps d'immersion sont récapitulés dans le tableau III. 1.

Le tableau III. 1 montre que (V_{corr}) dans le HCl 5% augmente avec l'accroissement de la température. Pour toutes les concentrations en inhibiteur, (V_{corr}) croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevées en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur.

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [41-43] utilisent l'équation d'Arrhénius pour rendre compte de l'effet de la température T sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion (V_{corr}) est une fonction linéaire de T^{-1} :

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Dans cette relation (V_{corr}) est la vitesse de corrosion (obtenue à partir des mesures de perte de poids), A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, (E_a) l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, R la constante des gaz parfait et T la température absolue.

La valeur (E_a) correspond à celle de l'activation des ions hydrogène, en fait peut être considérée comme une vérification du processus cathodique de corrosion [44-47]. Les énergies d'activation apparentes (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) à des concentrations

différentes de MMI sont déterminées par régression linéaire entre $\ln V_{corr}$ et $1/T$ (Figure III. 11).

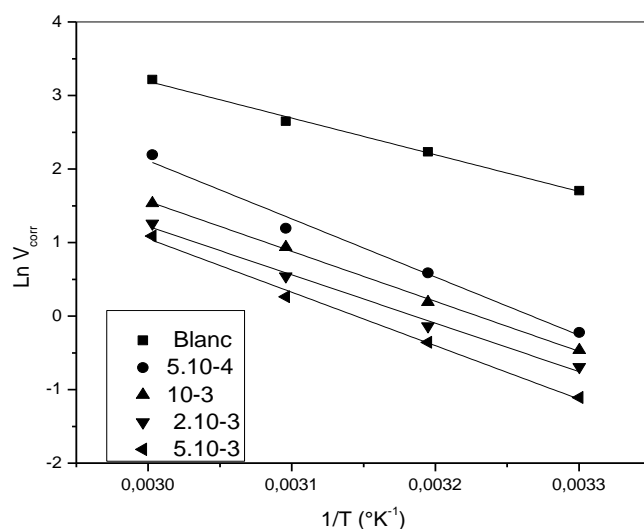


Figure III. 11. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier doux dans le HCl 5% en absence et en présence des différentes concentrations de MMI.

Les valeurs d'énergies d'activations en absence et en présence d'inhibiteurs à différentes températures sont reportées dans le tableau III. 5.

Tableau. III. 5. Les valeurs des paramètres d'activation pour l'acier doux dans le HCl 5% en l'absence et la présence de différentes concentrations de MMI.

Concentration (Mole/l)	Facteur Pré-exponentiel (mg/cm ² .h)	Coefficient de régression (r)	Ea (kJ/mol)
Blanc	7.6275×10^7	0.99765	41.45
5×10^{-4}	1.6632×10^{11}	0.99386	65.75
10^{-3}	3.3961×10^9	0.99929	56.49
2×10^{-3}	1.2701×10^9	0.99640	54.71
5×10^{-3}	8.3958×10^9	0.99761	60.41

Tous les coefficients de régression linéaire sont proches de un, indiquant que la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl à 5% peut être expliquée en utilisant le modèle cinétique. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces droites sont 41.45, 65.75, 56.49, 54.71, 60.41 kJ.mol⁻¹ respectivement pour des températures T=303, 313, 323, 333 K. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature [48-50]. Il est clair

qu'en présence de l'inhibiteur les valeurs d'Ea sont supérieures à celle en son absence. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Le taux de recouvrement, très faible aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche d'inhibiteur adsorbé. A la concentration de 5.10^{-3} M, lorsque le taux de recouvrement est maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est de $60.41 \text{ KJ.mol}^{-1}$, alors qu'elle est supérieure que ca pour les autres concentrations en inhibiteur. Ceci confirme que l'inhibiteur a des concentrations élevées participe à une adsorption physique plus forte par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [51-54].

III. 3. 4. Isothermes d'adsorption

Il est à signaler que l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur ces derniers. Cette dernière est sous trois formes très connues : la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels nous pouvons citer : la charge du métal, sa nature, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons peut avoir lieu via les électrons π des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques comme les cas du 2-mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**). Mais d'une façon générale l'adsorption se fait par l'intermédiaire des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés. Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les courbes de polarisation en utilisant l'équation [55] :

$$\theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \quad (6)$$

où (V_{corr}) et (V'_{corr}) sont les vitesses de corrosion après immersion d'une heure en milieu acide sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

La vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte, (θ), et de celle non couverte ($1-\theta$) par l'inhibiteur. En supposant que l'adsorption de l'inhibiteur MMI suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir le taux de recouvrement de la surface métallique est donnée par la relation :

$$\theta = \frac{KC}{KC + 1} \quad (7)$$

où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur.

Le réaménagement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (8)$$

La figure III. 12 montre que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire pour les différentes températures 30, 40, 50 et 60°C. Ceci indique que l'adsorption du MMI sur la surface de l'acier en milieu HCl 5% suit l'isotherme de Langmuir avec une valeur de la pente égale à 1.

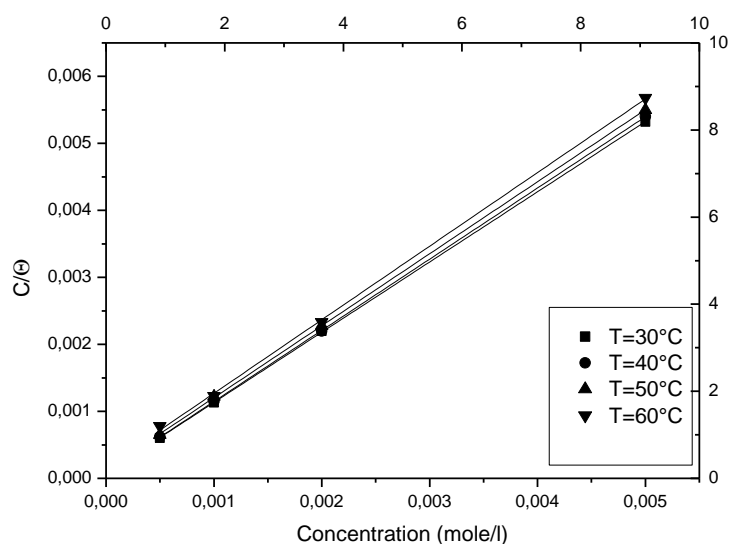


Figure III. 12. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 5% à différentes concentrations en MMI pour T= 30, 40, 50 et 60°C.

Il est connu que l'interaction entre les molécules organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodique de la surface du métal et possédant des groupes ou atomes polaires joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Le coefficient de corrélation a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (Tableau III. 6). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de K ont été calculées aussi (Tableau III. 6). La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (9)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) [56]. La valeur de (ΔG_{ads}) calculée à partir de cette dernière est regroupée dans le tableau III. 6.

Tableau III. 6. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 5% pour différentes températures $T = 30, 40, 5$ et 60°C .

T ($^\circ\text{C}$)	1/K	Pente	ΔG_{ads}^0 (kJ / mol)
30	8.53×10^{-5}	1.05	-33.72
40	2.41×10^{-4}	1.03	-32.13
50	1.29×10^{-4}	1.07	-34.85
60	1.7810^{-4}	1.10	-35.15

Plusieurs chercheurs proposent que pour les valeurs de (ΔG_{ads}^0) supérieures à -20 kJ / mol, cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque (ΔG_{ads}^0) est inférieur à -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes ou de coordination [57 ,58]. Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption sont autour de -33 kJ / mol.

En plus, les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indique que MMI est fortement adsorbé sur la surface de l'acier sous la forme d'une molécule neutre par l'intermédiaire du mécanisme de chimisorption avec un tendance à la physisorption [59] comportant l'échange d'électrons entre l'atome d'azote, l'atome de soufre et de fer. Le second mode (physisorption) est possible si l'on examine également l'énergie d'activation qui augmente en présence du MMI. Ceci laisse penser que l'action inhibitrice de 2-mercapto 1-méthyl imidazole est due aux interactions

électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température. L'adsorption du MMI peut également se produire à travers des interactions des électrons (π) entre la structure du cycle imidazole de la molécule et la surface métallique en raison de la disponibilité de plus de sites sur la surface du métal dans la solution de HCl à cause de l'adsorption faible des ions chlorure sur la surface de l'acier [60]. Par conséquent, on peut suggérer que l'adsorption peut se produire à travers les paires d'électrons libres d'hétéroatomes (azote, soufre) et les électrons (π) de la molécule MMI qui l'emportent sur la raison de l'adsorption de la forme cationique de la molécule MMI sur la surface métallique.

Enfin, on peut conclure que les deux modes d'adsorption peuvent être considérés, l'adsorption physique et la chimisorption [61]. Le processus d'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus de chimisorption implique un transfert de charge entre les inhibiteurs et la surface métallique. C'est possible en cas de charges positives que de charges négatives sur la surface métallique. La présence d'un métal de transition possédant des orbitales vacantes avec un inhibiteur ayant des électrons « π » des hétéroatomes avec des électrons non liants, facilite cette adsorption [62, 63]. Dans le milieu chlorhydrique, le MMI existe sous deux formes protonés (figure III.13) :

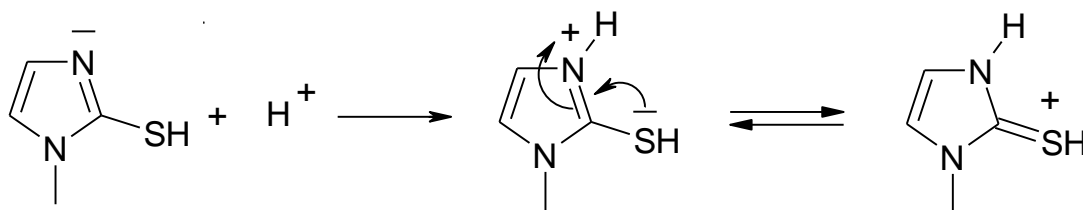


Figure III. 13. Forme cationique du MMI

Les cations obtenus sont stabilisés par l'effet donneur des atomes de soufre qui deviennent positifs, favorisant ainsi l'adsorption sur les sites négatifs du métal.

III. 3. 5. Etude topographique par MEB

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à la surface de l'acier, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) sur des images d'électrons secondaires prises avant et après immersion dans l'électrolyte. Cette étude est effectuée en utilisant un microscope électronique

à balayage JEOL 5300. Les observations sont faites à tension accélératrice de 20 kV avec dépôt conducteur (or). L'analyse élémentaire est obtenue par couplage du système avec une analyse dispersive en énergie (EDX). Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 5% seul (Fig III. 14 C, D) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur [64]. Par contre, en présence du MMI, nous constatons sur l'image de la surface de l'acier immergé après 24 h en milieu HCl 5% à 30°C en présence de 5.10^{-3} M du MMI (Fig III. 14 E, F) que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

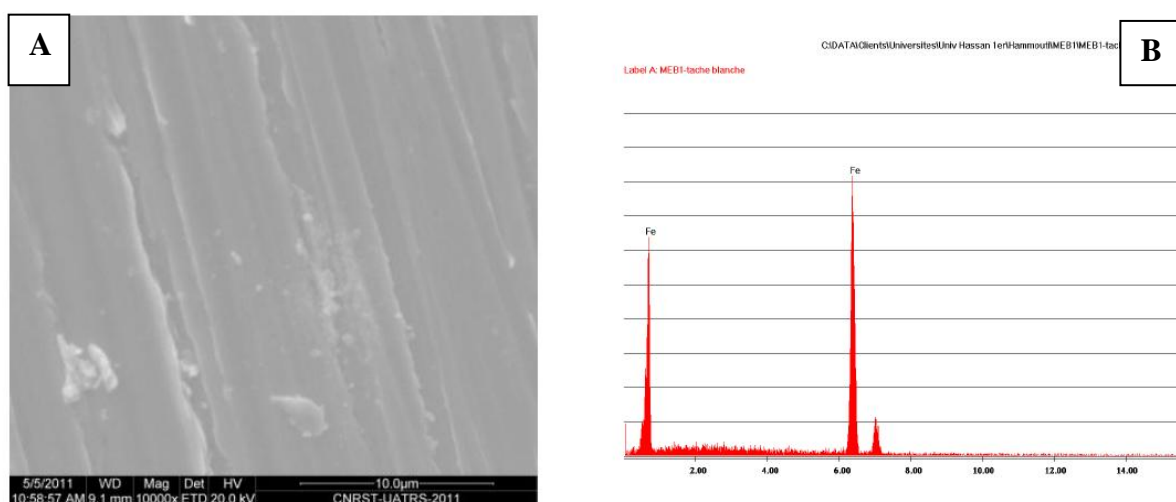


Fig III. 14. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier (A, B) avant immersion.

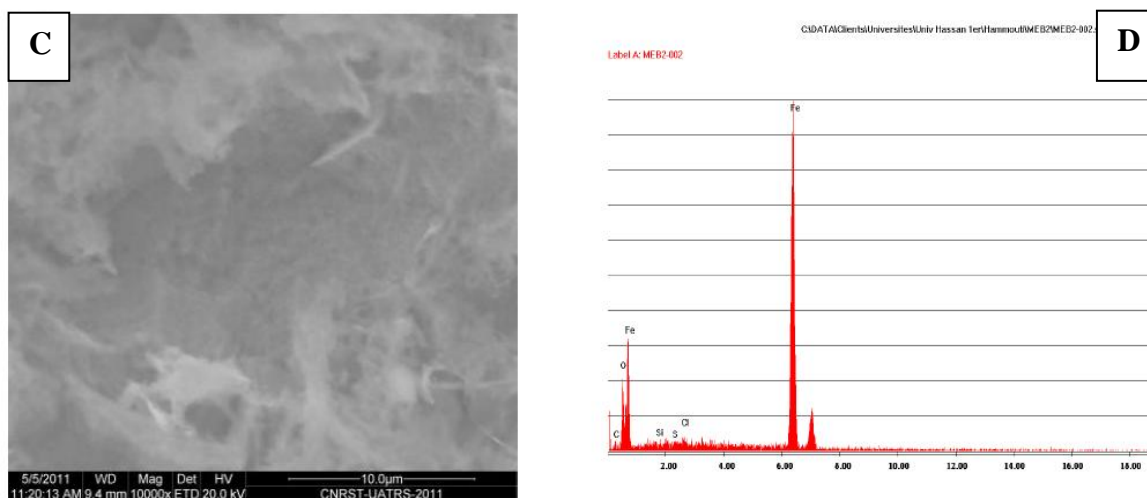


Fig III. 14. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier (C, D) après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 5%.

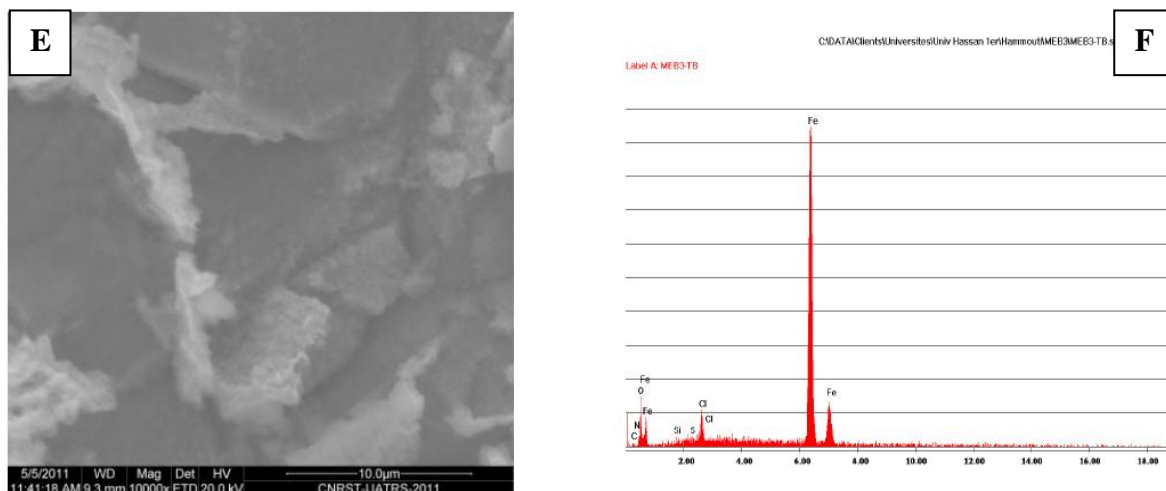


Figure III. 14. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier (E, F) après 24 h d'immersion à 30°C dans: $5 \cdot 10^{-3}$ M MMI + HCl 5%.

III. 4. Conclusion

L'étude de l'effet inhibiteur d'un dérivé imidazole à savoir le 2-mercapto 1-méthyl imidazole (MMI) vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 5% nous a permis de confirmer la performance de ce dernier et de tirer les conclusions suivantes :

- Le MMI inhibe la corrosion de l'acier doux dans HCl 5%, même à faibles concentrations.
- L'effet inhibiteur de MMI augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.
- L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. En milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues montrent un double aspect d'adsorption (chimisorption et physisorption) du MMI sur la surface métallique. En fait, l'énergie d'activation apparente de la corrosion qui est plus élevée dans la présence de MMI qu'en son absence, et les valeurs les plus élevées de l'énergie libre d'adsorption vérifient le caractère physisorption de l'adsorption le plus prépondérant.
- L'inhibition est due à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier et le blocage de ses sites actifs.
- L'adsorption du MMI suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- La molécule est adsorbée avec les hétéroatomes formant des liaisons donneur-accepteur d'électrons non appariés entre des hétéroatomes et des centres actifs de la surface du métal. En diminuant la vitesse de corrosion.

Chapitre III. Etude de l'effet inhibiteur du 2-mercapto 1-méthyl imidazole...

➤ L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par MEB et EDX montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*, **55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, **54** (1997) 815.
- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*, **20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 Ferrara (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 Ferrara (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanelli, 1st International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [8] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro, M. Zucchni, I. Hashi Omar, *Br. Corros. J.*, **22** (1987) 103.
- [9] A. F. Schram, L. R. Burnis, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 243.
- [10] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion*, **48** (1992) 10.
- [11] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corrosion Methods and Materials.*, **52** (2005) 280.
- [12] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 59–66.
- [13] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1937–1944.
- [14] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3413–3420.
- [15] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [16] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [17] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [18] S. Abd El-Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khaled, *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 593.
- [19] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Technique, Corrosion.*, **36** (1988).
- [20] H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, **51** (2009) 1628.
- [21] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, *Appl. Surf. Sc.*, **253** (2007) 3696.
- [22] R. D. Armstrong, R. E. Firman, H. R. Thirk, *Disc. Faraday Soc.*, **56** (1973) 244.
- [23] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.*, **77** (1977) 287.
- [24] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Ind. Engng. Chem. Res.*, **39** (2000) 3732.

- [25] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [26] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **32** (1991) 743.
- [27] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 703.
- [28] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, **27** (1978) 573.
- [29] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, **495** (1993).
- [30] F. Mansfeld, M.W. Kending, W.J. Lorenz, *Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 290.
- [31] G. Trabanelli, L. Meszaros, B Lengyel, T. Garai, A. Frignani, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 473 (1985).
- [32] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunovo, G. Trabanelli, *ibid.*, **2** (1985) 1519.
- [33] K. Aramaki et H. Nishihara, *Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1059.
- [34] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, *Corrosion.*, **37** (1981) 301.
- [35] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **149** (1990).
- [36] W.J. Lorenz, Dechema monographs 101, VerlagChemie, Weinheim, **185** (1986).
- [37] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. V. K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1478.
- [38] O. Benali, H. Benmehdi, O. Hasnaoui, C. Selles, R. Salghi, *J. Mater. Environ. Sci.*, **4** (2013) 127-138.
- [39] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, O. Benali, F. Fadel, H. Zarrok, B. Hammouti, *International Journal of Industrial Chemistry.*, **3** (2012) 25.
- [40] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [41] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, **39** (1997)1595.
- [42] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion.*, **8** (1989) 9.
- [43] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. 1, p. 257.
- [44] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **2** (1974) 103.
- [45] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [46] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [47] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, 1976.
- [48] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, O. Benali, M. Errami, B. Hammouti, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0840-2.
- [49] D. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, O. Benali, H. Zarrok, S. Salim Al-Deyab, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0892-3.

- [50] O. Benali, C. Selles, R. Salghi., *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-012-0960-8.
- [51] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [52] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, **83** (2002) 199.
- [53] M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. AI-Sabagh, *Mater. Che Phys.*, **80** (2003) 169.
- [54] S. Mai-tinez, L. Stem, *Appl. Surf. Sci.*, **199** (2002) 83.
- [55] E. Khamis, *Corrosion.*, 6 (1990) 46.
- [56] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2458 .
- [57] E. Kamis, F. Bellucci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [58] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [59] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [60] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel , L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [61] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1060.
- [62] A.H. Mehaute, G. Grepv, *Solid State Ionics.*, **17** (1989) 910.
- [63] G. Reinhard, U. Rammet, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **831** (1985).
- [64] N. Labjar, S. El Hajjaji, M. Lebrini, M. Serghini Idrissi, C. Jama, F. Bentiss, *J. Mater. Environ. Sci.*, **2** (2011) 309.

CHAPITRE IV

***ETUDE DES PROPRIETES INHIBITRICES
DE LA CORROSION D'UN ACIER DOUX PAR
DES DERIVES 1.2.4-TRIAZOLES 3-THIONES
EN MILIEU HCl 5%***

IV. 1. Introduction

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. On peut citer le décapage acide des métaux, les opérations de détartrage, l'acidification des puits de pétrole ou de gaz et de nombreux autres procédés industriels [1]. Mais, à cause de leur agressivité, l'utilisation des inhibiteurs est nécessaire afin de réduire la vitesse de corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs ajoutés en petites quantités au milieu pour diminuer son agressivité est une pratique très répandue. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide de sa concentration, de la température, du type du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes.

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [2]:

- Réduire efficacement la vitesse de la dissolution de l'acier tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier ;
- Rester efficace en présence de sels ferreux/ferriques;
- Agir instantanément;
- Agir à faible concentration;
- Etre stable à la température d'utilisation;
- Bloquer la pénétration de l'hydrogène.
- Etre stable en présence des constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides;
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsion, voire de mousse;
- Etre peu onéreux.

En plus, des nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels et qui sont de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Ainsi, les recherches actuelles s'orientent vers l'usage d'inhibiteurs organiques en raison d'une plus faible écotoxicité par rapport à celle des inhibiteurs minéraux.

D'autre part, les hétérocycles sont généralement d'excellents inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier en milieu acide. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus

vers l'étude des dérivés hétérocycliques tels que les triazoles [3-6], les pyridazines [7], la dihydrotétrazine [5], les oxadiazoles [3-8] ainsi que les thiadiazoles [9, 10] et mercaptothiazoles [11-15].

Les dérivés triazoles substitués particulièrement, sont largement utilisés dans des solutions acides pour éviter la corrosion de métaux [16, 17]. En plus, Ces composés riches en hétéroatomes constituent un intérêt particulier, d'une part de leurs divers modes de synthèse et d'autre part de leurs propriétés biologiques remarquables [18,19]. En effet, de nombreux triazoles tels les 5-mercapto-1.2.4-triazoles sont connus pour leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion en milieu acide [20-25], lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire la corrosion du métal exposé au milieu corrosif [26, 27].

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude anti-corrosif de quelques composés organiques de type triazole-thiones, en milieu HCl à 5% et en utilisant la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation, la mesure de résistance de polarisation (R_p) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

IV. 2. Etude de l'inhibition des composés 1.2.4-triazoles 3-thiones dans le HCl à 5%.

IV. 2. 1. Conditions expérimentales

IV. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés

Les inhibiteurs étudiés dans cette partie sont des 1.2.4-triazoles 3-thiones, nommés, 5-(2-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thione (**2-MTT**), 5-(3-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thione (**3-MTT**), 5-(2-hydroxyphenyl)-1.2.4-triazole-3-thione (**2-HTT**) et 5-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thione (**4-MTT**). La synthèse de ces composés a été réalisée selon une procédure précédemment décrite [28]. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ à $5 \times 10^{-4} \text{M}$. Cette gamme de concentration a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

Les triazole-thiols utilisés sont sous forme de poudre blanche de masses molaires suivantes $M = 207, 207, 193, 207 \text{g/mol}$ pour le **2-MTT**, **3-MTT**, **2-HTT** et **4-MTT** respectivement. La structure moléculaire des inhibiteurs est la suivante :

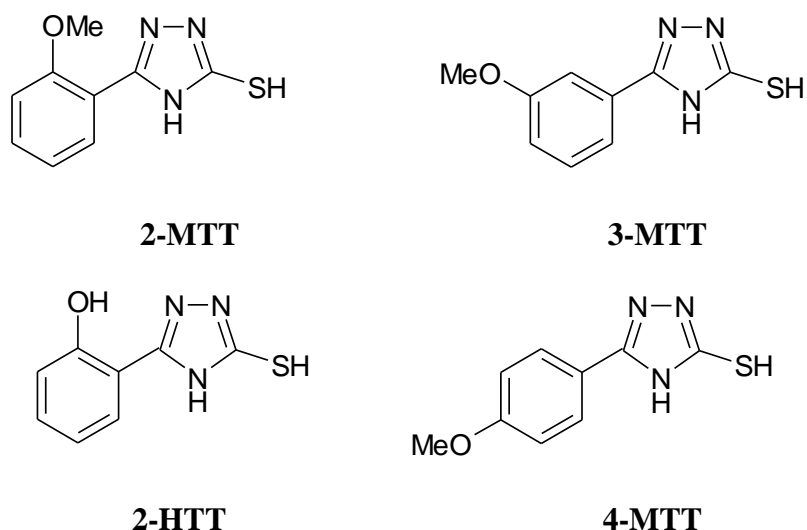


Figure IV. 1a. Structure moléculaire des triazole-thiols

Les hétérocycles de triazoles synthétisés se trouvent généralement en solution sous deux formes tautomériques thiol-thione.

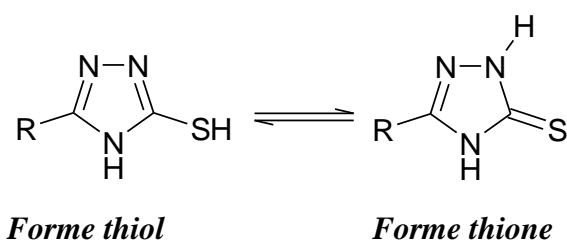


Figure IV. 1b. Equilibre tautomérique thiol-thione

IV. 2. 1. 2. Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est un acier doux, dont la composition chimique est décrite dans le chapitre précédent. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #400, #600, #800, #1000 et #1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol et enfin séchage sous un flux d'air chaud.

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) et de l'eau distillée.

IV. 2. 2. Résultats et discussions

IV. 2. 2. 1. Etude gravimétrique

IV. 2. 2. 2. Effet de la concentration des inhibiteurs

L'étude de l'action inhibitrice des triazoles sur la corrosion de l'acier en milieu HCl à 5% par gravimétrie est effectuée à 30°C pour une durée d'immersion de 1 h. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation (1) présentée dans le chapitre précédent. Le tableau IV. 1 donne les résultats ainsi obtenus

Tableau IV. 1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 5% sans et avec addition de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT, 4-MTT.

	Conc. (Mole/l)	V _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	P(%)
	Blanc	5.50	----
2-MTT	5.10 ⁻⁵	1.16	78.90
	1 × 10 ⁻⁴	0.55	90.00
	1.5 × 10 ⁻⁴	0.20	96.36
	2 × 10 ⁻⁴	0.09	98.36
3-MTT	1 × 10 ⁻⁴	1.50	75.70
	2 × 10 ⁻⁴	0.60	89.10
	3 × 10 ⁻⁴	0.25	95.45
	4 × 10 ⁻⁴	0.10	98.16
2-HTT	1 × 10 ⁻⁴	2.03	63.10
	2 × 10 ⁻⁴	0.75	86.36
	3 × 10 ⁻⁴	0.39	92.90
	4 × 10 ⁻⁴	0.23	95.82
	5 × 10 ⁻⁴	0.18	96.73
4-MTT	10 ⁻⁵	5.47	0.54
	2 × 10 ⁻⁵	5.37	2.36
	10 ⁻⁴	5.71	-3.82
	2 × 10 ⁻⁴	5.93	-7.82

L'analyse des ces résultats, nous montre clairement que les trois premiers composés a savoir, le 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT possèdent une excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl à 5%, chose déjà décrite par d'autre chercheurs avec des composés de même famille [29]. La variation de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des 1.2.4-triazoles 3-thiones sont illustrés par les figures IV. 2 et IV. 3 respectivement.

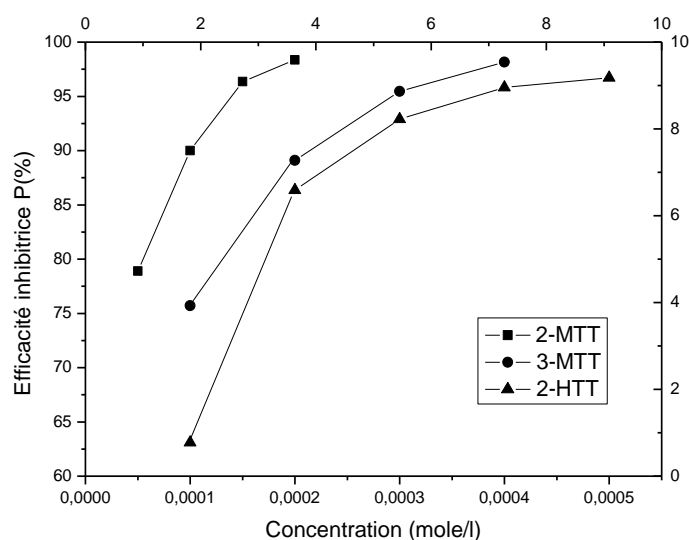


Figure IV. 2. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT en milieu HCl à 5%.

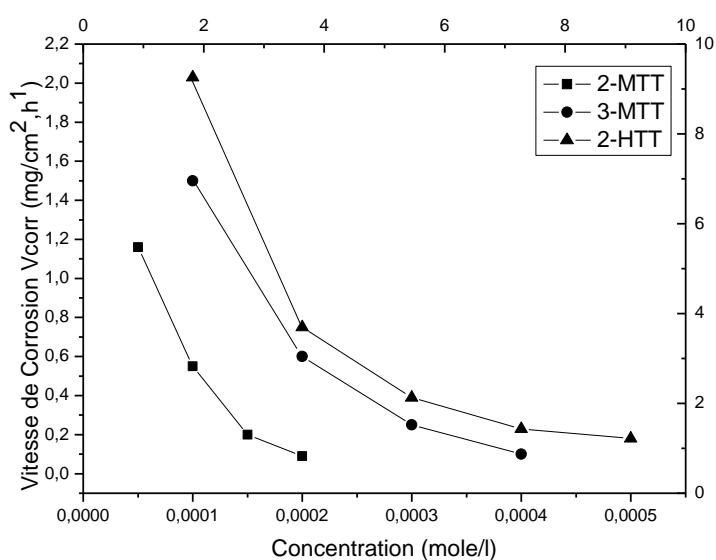


Figure IV. 3. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT en milieu HCl à 5%.

Nous remarquons, que pour les trois premiers inhibiteurs, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 98 % en présence de $2 \times 10^{-4} \text{M}$ de 2-MTT.

Par contre, il est évident que l'ajout de 4-MTT au milieu corrosif conduit à une augmentation de la vitesse de corrosion par rapport à celle dans de la solution témoin, c'est-à-dire, il devient un stimulateur de la corrosion. Et par conséquent, on a constaté que le 4-MTT n'a aucun caractère anticorrosif en milieu HCl 5%, et pour cela n'a pas été traité dans le reste de notre travail.

IV. 2. 2. 3. Effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice

Compte tenu de l'importance de ce paramètre, nous avons tracé les courbes de la variation de la perte de masse (Figure IV. 4) et celle de la vitesse de corrosion (figure. IV. 5) en fonction de la concentration optimale en inhibiteurs. Le choix de cette concentration est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale. On remarque qu'en l'absence d'inhibiteurs, la perte de masse moyenne de l'acier doux dans HCl à 5% augmente rapidement avec le temps d'immersion. On constate par ailleurs, que l'addition des inhibiteurs diminue la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion.

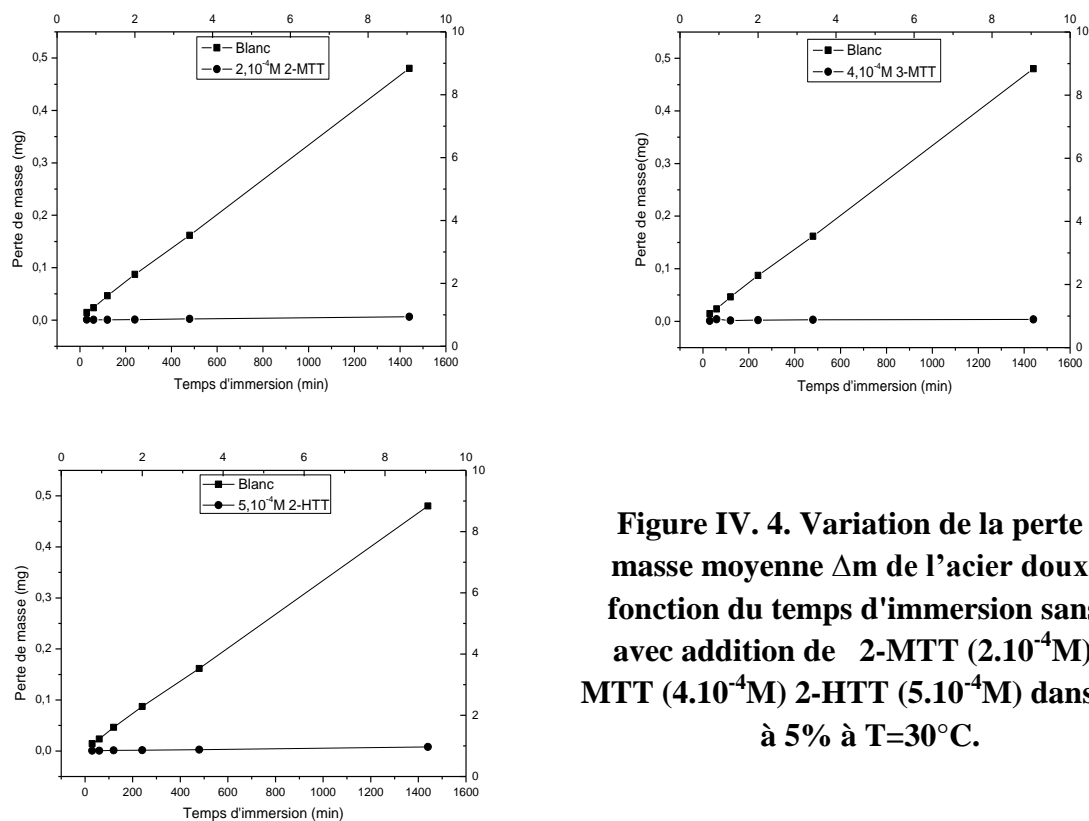


Figure IV. 4. Variation de la perte de masse moyenne Δm de l'acier doux en fonction du temps d'immersion sans et avec addition de 2-MTT (2.10^{-4}M) 3-MTT (4.10^{-4}M) 2-HTT (5.10^{-4}M) dans HCl à 5% à $T=30^\circ \text{C}$.

La figure IV. 5. Représente la variation de vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en l'absence et en présence des concentrations optimales en triazoles dans le HCl à 5% à T=30°C.

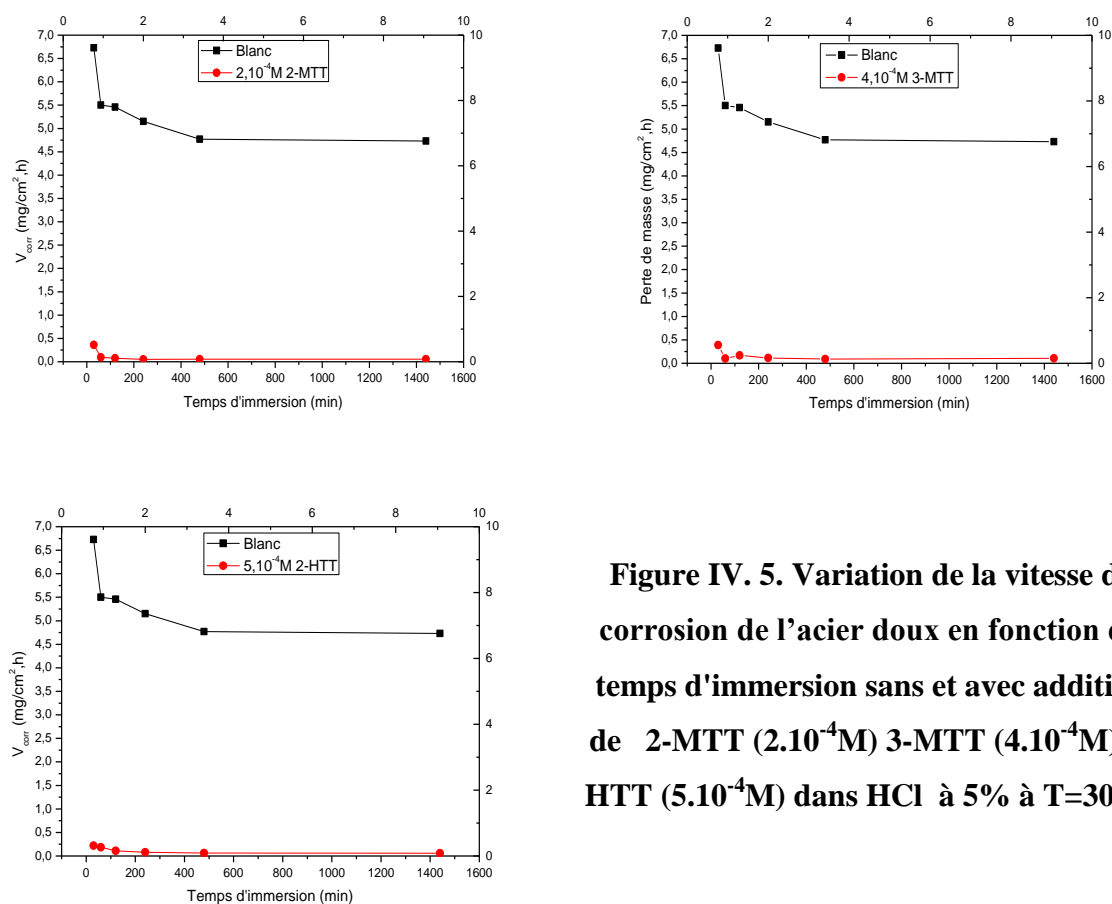


Figure IV. 5. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion sans et avec addition de 2-MTT ($2.10^{-4}M$) 3-MTT ($4.10^{-4}M$) 2-HTT ($5.10^{-4}M$) dans HCl à 5% à T=30°C.

La comparaison des résultats obtenus montre que la vitesse de corrosion de l'acier doux diminue considérablement avec le temps d'immersion lorsqu'on ajoute ces composés.

La variation de l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ avec le temps d'immersion est donnée dans le tableau IV. 2.

Tableau IV. 2. Efficacité inhibitrice P(%) en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans le HCl à 5% en présence de 2-MTT ($2.10^{-4}M$), 3-MTT ($4.10^{-4}M$) et 2-HTT ($5.10^{-4}M$) à $T=30^{\circ}C$.

Temps D'immersion (min)	P(%) 2-MTT	P(%) 3-MTT	P(%) 2-HTT
30	94.65	94.20	96.73
60	98.31	97.00	96.65
120	98.64	97.80	98.00
240	98.97	98.16	98.50
480	98.80	98.13	98.71
1440	98.81	98.71	98.71

La figure VI. 6. représente la variation du pouvoir inhibiteur des triazoles en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 2-MTT ($2.10^{-4}M$), 3-MTT ($4.10^{-4}M$) et 2-HTT ($5.10^{-4}M$) dans HCl à 5% à une température égale a $30^{\circ}C$.

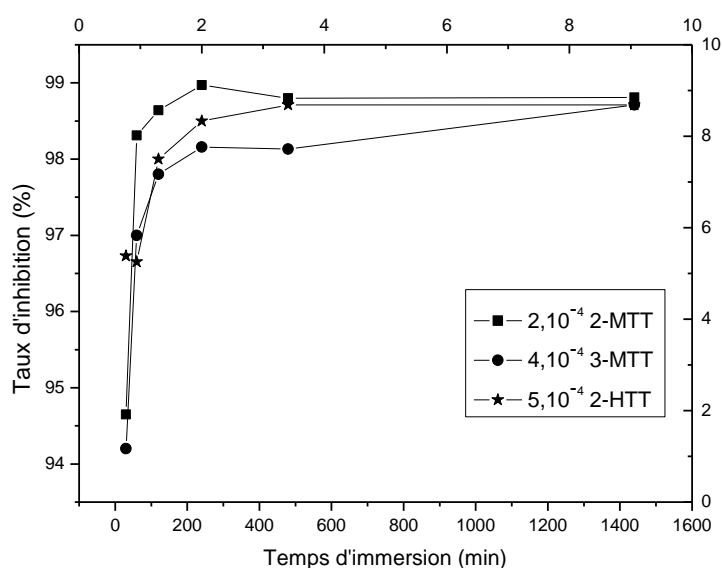
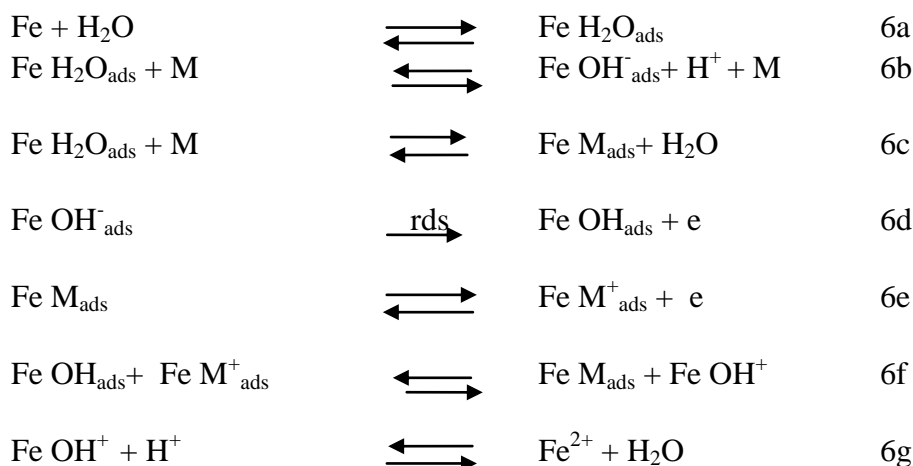


Figure VI. 6. Variation du pouvoir inhibiteur des triazoles en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 2-MTT ($2.10^{-4}M$), 3-MTT ($4.10^{-4}M$) et 2-HTT ($5.10^{-4}M$) dans HCl à 5% à $30^{\circ}C$.

Les résultats obtenus (Tableau IV. 2, Figure IV. 6) montrent que l'efficacité inhibitrice des triazoles augmente avec le temps d'immersion et stabilisée après 1440 min. Un résultat semblable a été rapporté par Singh et coll. [30, 31]. Ce comportement peut être lié à la forte

adsorption [32] et à la formation d'un film persistant [33] des triazoles (2-MTT, 3-MTT et 2-HTT) sur la surface de l'acier et qui conduit à une diminution dans l'épaisseur de la double couche. En outre, l'augmentation des valeurs de l'efficacité d'inhibition peut être due à la substitution progressive des molécules d'eau par l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, ce qui diminue la réaction de dissolution de l'acier testé [34-36]. En fin on remarque, qu'à tout moment d'immersion, l'ordre décroissant de l'efficacité inhibitrice est le suivant : **2-MTT > 3-MTT > 2-HTT**.

Ces composés peuvent être adsorbés sur la surface du métal par l'interaction entre des paires d'électrons libres des atomes de l'azote et du soufre des molécules organiques d'inhibiteurs et la surface du métal ou par l'intermédiaire d'une interaction des triazoles avec les ions chlorures déjà adsorbés [34-37]. Ce processus est facilité par la présence des orbitales vacantes de basse énergie dans l'atome de fer, comme dans le cas des métaux de transition [38]. Ashassi-Sorkhabi et Nabavi-Amri [39] ont proposé le mécanisme suivant impliquant deux intermédiaires adsorbés à la surface métallique pour expliquer le retard de la dissolution anodique de fer en présence d'un inhibiteur:



Où M représente les molécules organiques (Inhibiteurs).

Compte tenu de la nature hétérogène des surfaces métalliques résultant de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses, une surface métallique résistant à la corrosion est généralement caractérisée par de multiples sites d'adsorption ayant des énergies d'activation et des chaleurs d'adsorption.

Selon le mécanisme indiqué ci-dessus, le déplacement de certaines molécules d'eau adsorbées sur la surface du métal par des espèces d'inhibiteur, peut conduire aux intermédiaires adsorbés FeM_{ads} , réduit la quantité de l'espèce FeOH disponible pour les

étapes de détermination de vitesse et par conséquent, la dissolution anodique de fer est retardée [40].

IV. 2. 3. Etudes électrochimiques

IV. 2. 3. 1. Les courbes de polarisation

L'étude de l'action inhibitrice des triazole-thiones 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT sur la corrosion de l'acier dans HCl à 5% a été réalisée à l'aide des courbes de polarisation en mode potentiostatique. Les figures. IV. 7, 8 et 9 rassemblent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier doux dans HCl à 5% sans et avec addition des inhibiteurs à des concentrations différentes. La température des essais est de 30°C. L'ajout des composés organiques au milieu corrosif induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), b_c , résistance de polarisation (R_p) et de l'efficacité d'inhibition $P(\%)$ pour différentes concentrations des traizoles en milieu chlorhydrique sont données dans les tableaux IV. 3, IV. 4 et IV. 5.

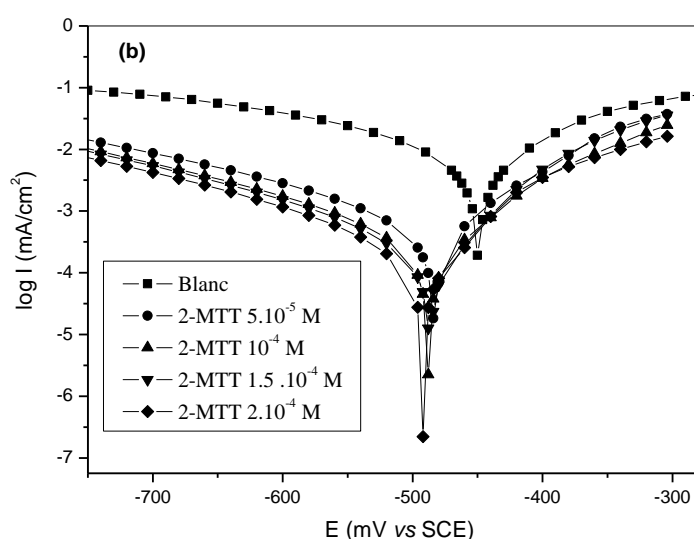


Figure IV. 7. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl à 5% contenant différentes concentrations de 2-MTT à T=30°C.

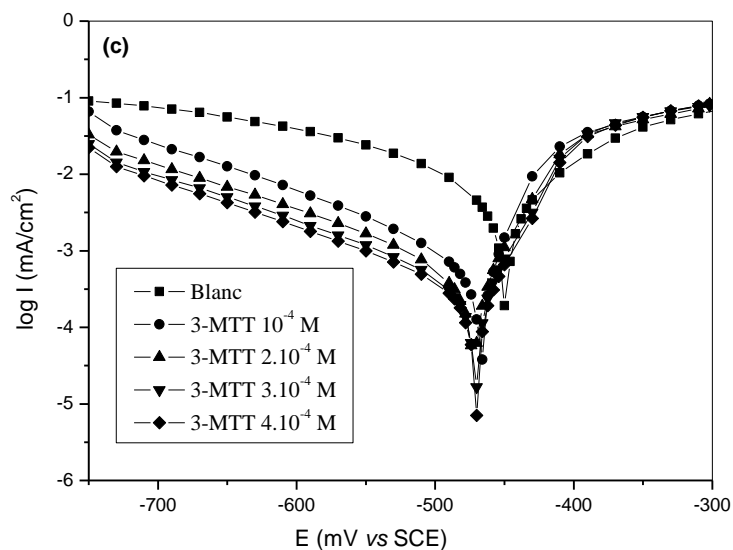


Figure IV. 8. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 5% contenant différentes concentrations de 3-MTT à T=30°C.

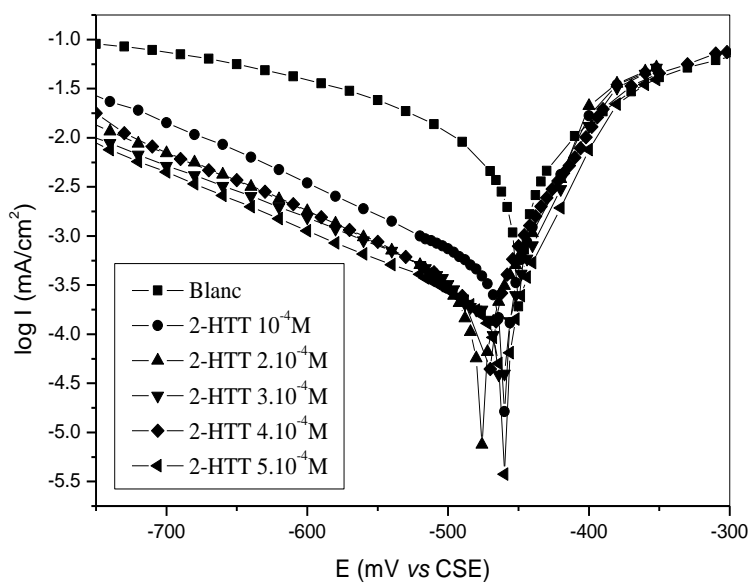


Figure IV. 9. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 5% contenant différentes concentrations de 3-HTT à T=30°C.

D'après les figures IV. 7, IV. 8 et IV. 9 et le tableau IV. 3, nous remarquons qu'en présence des inhibiteurs :

- Les valeurs du potentiel de corrosion varient vers des potentiels plus négatifs par rapport au potentiel de corrosion d'acier en présence d'acide seul. Cette observation montre clairement que le 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT sont classés comme inhibiteurs de corrosion cathodique.
- Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient peu dans un intervalle de 180-162 mV/décade. Ceci indique que la présence des inhibiteurs n'influe pas sur la réaction de dégagement de dihydrogène et que la décharge des ions H^+ se fait selon un mécanisme d'activation pur.
- L'addition des triazoles au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente.
- Dans le domaine anodique, la présence de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT en milieu HCl 5% se traduit également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons d'après les figures précédentes la présence de deux portions linéaires. Dans la région des faibles potentiels de polarisation (faibles surtensions anodiques), la densité du courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliqué avec une pente b_{a1} . Lorsqu'un potentiel E_u [41] (appelé E_1 par d'autres chercheurs [42]) est dépassé, la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à b_{a2} dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement analysé dans le cas du fer dans des solutions HCl [41, 43-45]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel E_u , est attribuée à la désorption des molécules organiques d'inhibiteurs adsorbées à la surface du métal. Ceci indique clairement que le mode d'inhibition de ces composés dépend du potentiel d'électrode. Dans ce cas, le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche bidimensionnelle d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [46].

Tableau IV. 3. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT pour la corrosion de l'acier doux dans HCl à 5% à 30°C.

	Conc. (Mole/l)	E _{corr} (mV/SCE)	I _{corr} (mA.cm ⁻²)	b _c (mV.dec ⁻¹)	R _p (Ω.cm ²)	P _I (%)	P _R (%)
	Blanc	-450	6.28	180	4.08	-----	-----
2-MTT	5 × 10 ⁻⁵	-484	0.62	175	38.83	90.13	89.49
	1 × 10 ⁻⁴	-488	0.38	170	64.75	93.94	93.70
	1.5 × 10 ⁻⁴	-488	0.32	164	76.00	94.90	94.67
	2 × 10 ⁻⁴	-491	0.24	157	99.54	96.18	95.90
3-MTT	10 ⁻⁴	-474	1.25	145	12.50	80.10	67.36
	2.10 ⁻⁴	-478	0.62	161	26.05	90.12	84.34
	3.10 ⁻⁴	-478	0.43	162	36.45	93.15	88.80
	4.10 ⁻⁴	-474	0.35	162	47.80	94.43	91.46
2-HTT	10 ⁻⁴	-464	0.75	153	14.52	88.06	71.90
	2.10 ⁻⁴	-480	0.45	168	40.05	92.83	89.81
	3.10 ⁻⁴	-468	0.40	178	43.50	93.63	90.62
	4.10 ⁻⁴	-478	0.36	156	49.20	94.27	91.70
	5.10 ⁻⁴	-469	0.25	172	72.05	96.02	94.33

D'autre part, ces résultats montrent clairement que l'efficacité d'inhibition calculée a diminué en présence des différents composés testés, mais un meilleur taux d'inhibition est meilleur à faible concentration (96% à 2x10⁻⁴M). Cette excellence efficacité est expliqué par la présence des densités électroniques élevées sur les molécules dues à l'existence des doublets non liants des hétéroatomes (N, S, O) et les électrons (π) de l'aromaticité ce qui favorise le processus d'adsorption sur le métal [47-48]. Dans le milieu chlorhydrique, le 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT peuvent produire des espèces protonées par la réaction du groupe amino avec les protons (H⁺ HCl). Dans le milieu chlorhydrique les inhibiteurs existent sous forme protonée suivante [29]:

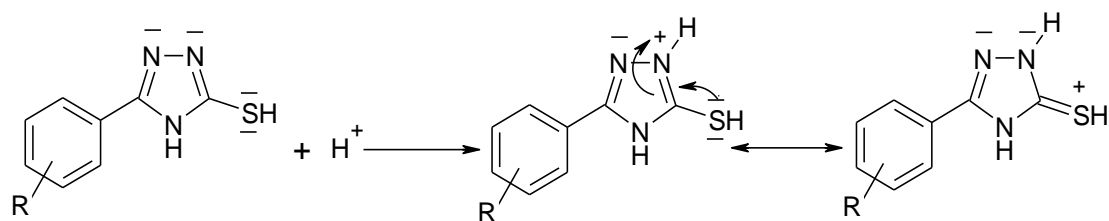


Figure IV. 10. Forme cationique des triazoles

Les cations obtenus sont stabilisés par effet donneur des atomes de soufre qui deviennent positifs (figure IV. 10.), favorisant les interactions électrostatiques (physisorption) entre les molécules et les sites négatifs du métal.

IV. 2. 3. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude du comportement électrochimique de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique à 5% en présence des triazoles 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT a été effectuée également par S.I.E. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl à 5% contenant différentes concentrations des inhibiteurs sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist (Figures IV. 12, IV.13 et IV.14).

Il s'avère que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [49], due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [50, 51]. Le circuit équivalent employé pour ce système est présenté dans la figure ci-dessous :

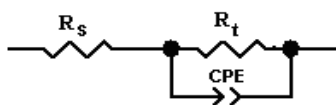


Figure IV. 11. Le circuit équivalent utilisé pour le fittage des spectres d'impédance

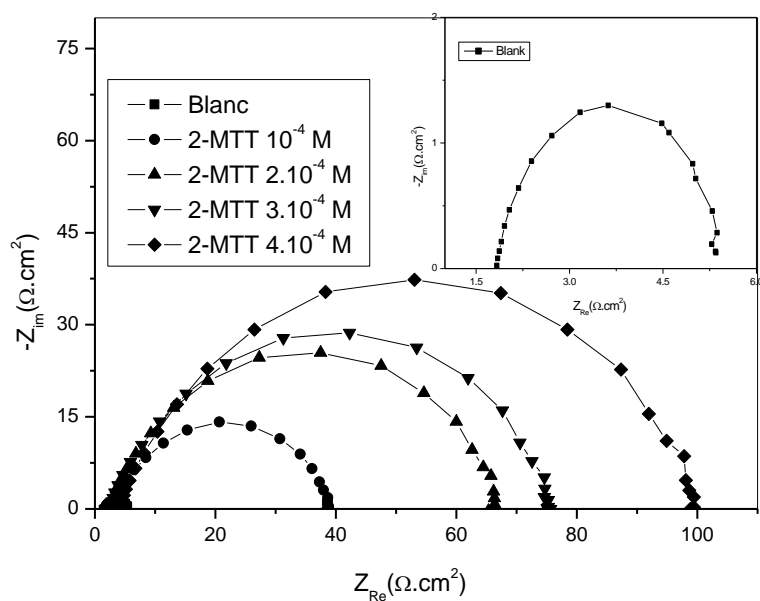


Figure IV. 12. Spectres d'impédance de l'acier dans HCl à 5% sans et avec addition du 2-MTT à $T = 30^\circ\text{C}$.

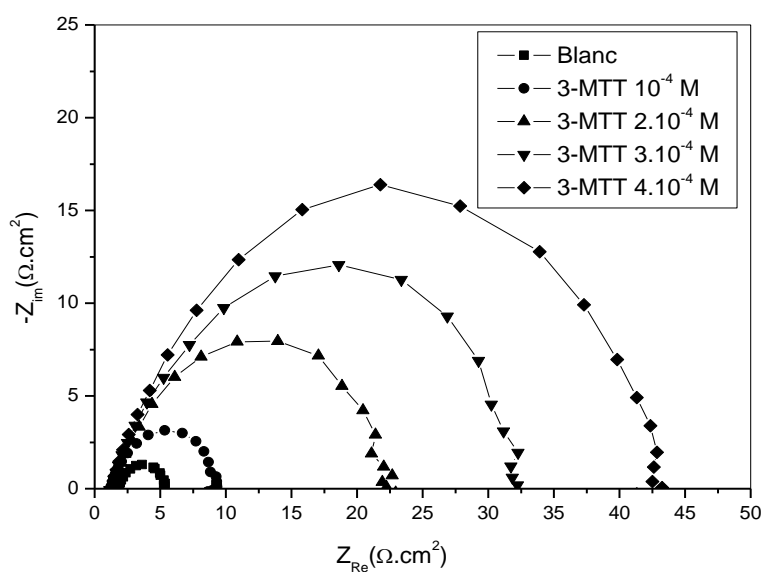


Figure IV. 13. Spectres d'impédance de l'acier dans HCl à 5% sans et avec addition du 3-MTT à $T = 30^\circ\text{C}$.

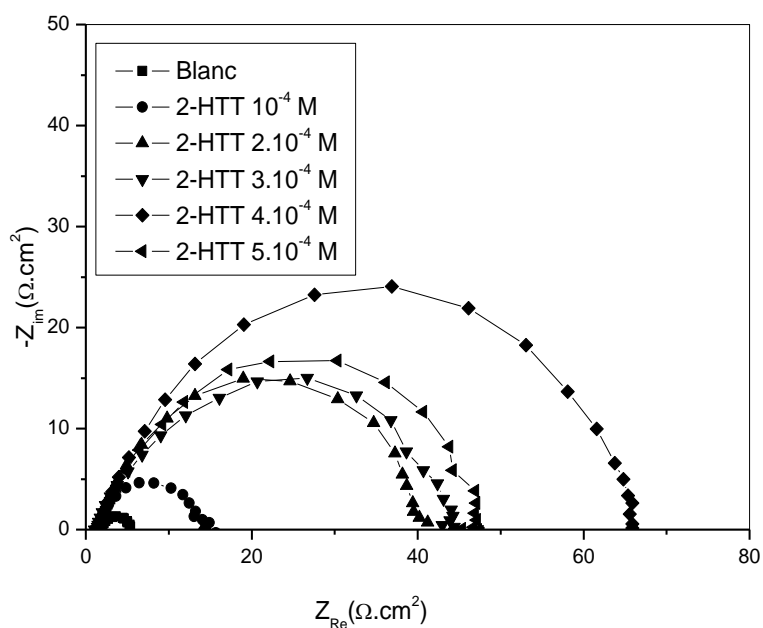


Figure IV. 14. Spectres d'impédance de l'acier dans HCl à 5% sans et avec addition du 2-HTT à T = 30°C.

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de (R_t) selon la relation:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{R'_t}{R_t}\right) \times 100 \quad (1)$$

où R_t et R'_t sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier en milieu chlorhydrique sans et avec addition des inhibiteurs. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ pour différentes concentrations de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT pour la corrosion de l'acier en milieu HCl à 5% obtenues par S.I.E. sont réunies dans le tableau. IV. 4.

Tableau IV. 4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl à 5% sans et avec addition des différentes concentrations de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT à 30°C.

	Conc. (Mole/l)	Q (s ⁿ Ω ⁻¹ .cm ⁻²)	n	R _t (Ω.cm ²)	C _{dl} (μ F.cm ⁻²)	P (%)
	Blanc	4.2 x 10 ⁻⁴	0.83	3.60	111.06	-----
2-MTT	5 × 10 ⁻⁵	1.4 x 10 ⁻⁴	0.82	36.05	43.84	90.01
	1 × 10 ⁻⁴	9.3 x 10 ⁻⁵	0.83	64.22	30.49	94.39
	1.5 × 10 ⁻⁴	8.8 x 10 ⁻⁵	0.82	73.53	29.10	95.10
	2 × 10 ⁻⁴	7.8 x 10 ⁻⁵	0.81	96.29	24.76	96.26
3-MTT	10 ⁻⁴	3.8 x 10 ⁻⁴	0.83	9.00	118.77	60.00
	2 x 10 ⁻⁴	3.0 x 10 ⁻⁴	0.80	23.05	86.51	84.38
	3 x 10 ⁻⁴	2.4 x 10 ⁻⁴	0.80	32.50	71.32	88.92
	4 x 10 ⁻⁴	2.0 x 10 ⁻⁴	0.80	43.50	61.08	91.72
2-HTT	10 ⁻⁴	2.6 x 10 ⁻⁴	0.81	12.86	68.27	72.00
	2 x 10 ⁻⁴	2.3 x 10 ⁻⁴	0.81	39.40	73.30	90.86
	3 x 10 ⁻⁴	2.7 x 10 ⁻⁴	0.75	43.11	61.19	91.65
	4 x 10 ⁻⁴	2.2 x 10 ⁻⁴	0.77	46.93	56.12	92.33
	5 x 10 ⁻⁴	1.8 x 10 ⁻⁴	0.78	65.46	51.43	94.50

Par analyse de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Les valeurs de la résistance de transfert de charges (R_t) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration des triazoles. L'efficacité inhibitrice de ces composés évolue de la même façon que (R_t) et atteint la valeur de 96,26% dans le cas de 2-MTT, 3-MTT et le 2-HTT sont légèrement moins efficaces que le 2-MTT dans HCl à 5%.
- L'addition des hétérocycles triazoles à la solution électrolytique diminue considérablement les valeurs de la capacité de la double couche et passe de 111.06 μF.cm⁻², pour le blanc, à 24.76 ; 86.51 et 73.30 μF.cm⁻² pour 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT respectivement et ce pour la même concentration de 2×10⁻⁴ M (Modèle d'Helmutz) [52-53]. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [54].

➤ Les valeurs de $P(\%)$ déterminée par les trois méthodes ; à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la S.I.E. ; en fonction de la concentration des trois composés hétérocycliques (2-MTT, 3-MTT et 2-HTT) en milieu HCl 5% sont en bon accord.

En ce qui concerne le processus d'inhibition, il est généralement admis que l'adsorption des inhibiteurs à l'interface métal-solution est la première étape dans le mécanisme d'action des inhibiteurs dans les milieux acides agressifs. L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution chlorhydrique par les composés organiques peut être expliquée par leur adsorption. Certains types d'adsorption peuvent avoir lieu impliquant des molécules organiques à l'interface de la solution-métal: l'attraction électrostatique entre molécules chargées et le métal chargé, l'interaction entre les paires électroniques des hétéroatomes (N, S et O) et le métal et l'interaction des électrons (π) avec le métal [55]. Il est évident que l'adsorption des dérivés 1.2.4-triazoles 3-thiones synthétisés sur la surface du métal peut se produire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes et les électrons (π) des molécules triazoles et les orbitales (d) vacantes du fer [56]. En outre, la présence du groupement mercapto (-SH) dans la structure permet la formation des liaisons résultant de chevauchement des électrons 3d de l'atome du Fe et l'orbitale 3d vacants de soufre est possible [57], ce qui améliore l'adsorption des composés sur la surface de métal. Ces composés inhibent la corrosion en contrôlant à la fois la réaction anodique et cathodique. En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote tels les triazoles, peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier doux en diminuant le dégagement d'hydrogène. Ces molécules sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électro-donneurs comme les hétéroatomes (N, S et O), les groupes alkyles (-CH₃), les motifs aromatiques (phényle) et hétérocycliques (triazole) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique de l'acier doux.

IV. 2. 4. Effet de la température sur la vitesse de la corrosion

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles ; lors des décapages et détartrages à haute température et pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques. Les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières des attaques acides [58-61].

Gomma [58] a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (en présence des acides tartrique et/ou malique dans l'intervalle 35-55°C, soit pour la protection du cuivre par le benzotriazole dans

l'acide sulfurique dans l'intervalle 30-65°C [59]. Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Chetouani et coll. [62] ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine [63] sur la corrosion du fer armco en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80°C.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E'_a) ou non (E_a) [64]. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E'_a > E_a$, s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E'_a < E_a$: Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption) [59]. Putilova et coll. [65] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E'_a = E_a$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de la température induit des changements sur l'action des inhibiteurs [66]. Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés hétérocycliques étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de températures 30-60°C à l'aide des mesures gravimétriques. Les courbes de variation de l'efficacité inhibitrice des triazoles vis-à-vis de la corrosion de l'acier en fonction de la température sans et avec addition de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT en milieu HCl à 5% sont présentées sur les figures IV. 15, IV. 16 et IV. 17.

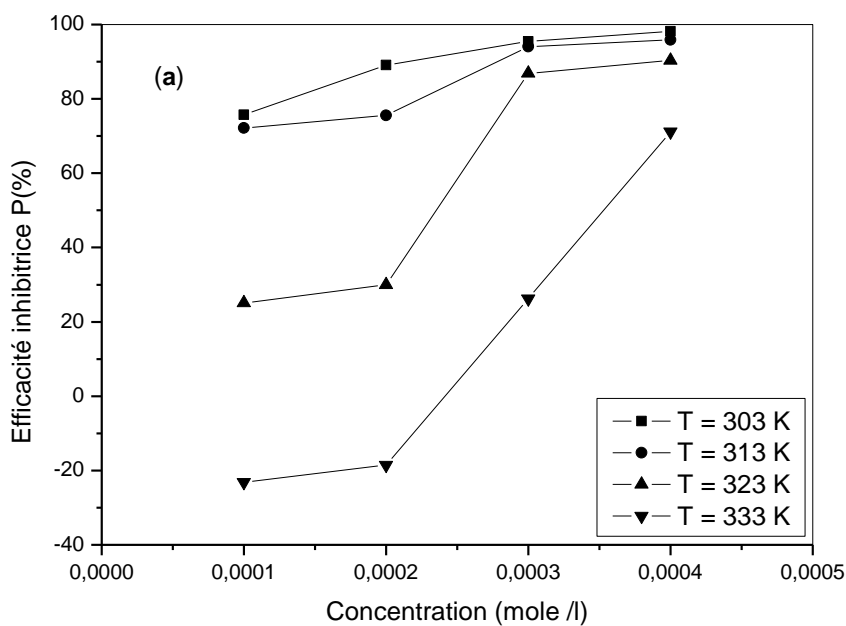


Figure IV. 15. Evolution de l'efficacité d'inhibition de l'acier dans le HCl à 5% en présence des différentes concentrations de 2-MTT à différentes températures.

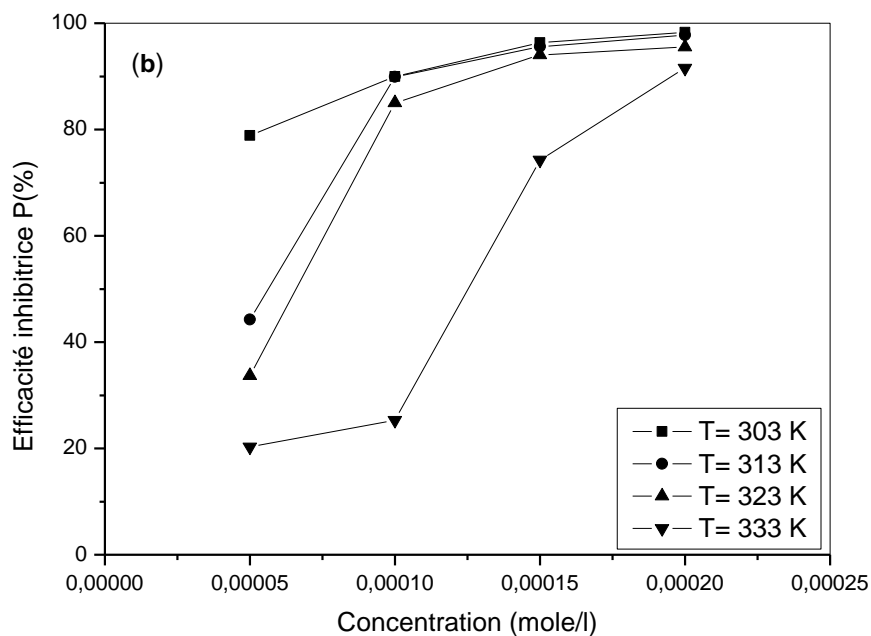


Figure IV. 16. Evolution de l'efficacité d'inhibition de l'acier dans le HCl à 5% en présence des différentes concentrations de 3-MTT à différentes températures.

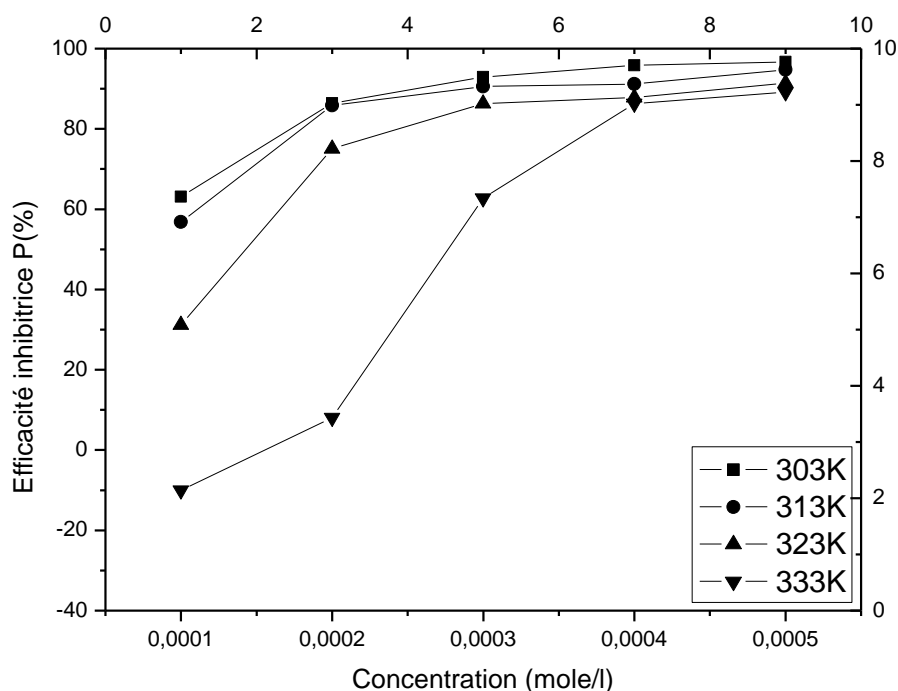


Figure IV. 17. Evolution de l'efficacité d'inhibition de l'acier dans le HCl à 5% en présence des différentes concentrations de 2-HTT à différentes températures.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- L'augmentation des vitesses de corrosion avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de processus de corrosion de l'acier en fonction de ce paramètre.
- Pour toutes les concentrations de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT, (V_{corr}) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de (V_{corr}) dans la solution acide seul.
- L'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les concentrations élevées en inhibiteurs.
- Lorsque les trois triazoles sont ajoutés au milieu corrosif à la même concentration ($2 \cdot 10^{-4}$ M), le 2-MTT reste toujours le plus efficace.
- Par ailleurs, les trois inhibiteurs 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT étant ajoutés à la concentration optimale ($2 \cdot 10^{-4}$ M, $4 \cdot 10^{-4}$ M et $5 \cdot 10^{-4}$ M), gardent toujours une bonne efficacité, quelque soit la température considérée.

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), et l'efficacité inhibitrice de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT en fonction de la température sont données dans les tableaux IV. 5, IV.6 et IV.7.

Tableau IV. 5. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices $P(\%)$ de l'acier doux dans HCl à 5% sans et avec addition de 2-MTT à différentes concentrations après 1h d'immersion et à différentes températures.

Temperature (K)	Conc.(Mole/l)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
303	Blanc	5.50	----
	2.10^{-5}	1.16	78.90
	10^{-4}	0.55	90.00
	$1.5.10^{-4}$	0.20	96.36
	2.10^{-4}	0.093	98.31
313	Blanc	9.33	----
	2.10^{-5}	5.20	44.26
	10^{-4}	0.942	89.90
	$1.5.10^{-4}$	0.41	95.60
	2.10^{-4}	0.21	97.75
323	Blanc	14.15	----
	2.10^{-5}	9.38	33.71
	10^{-4}	2.12	85.01
	$1.5.10^{-4}$	0.84	94.06
	2.10^{-4}	0.63	95.54
333	Blanc	24.9	----
	10^{-4}	27.40	-10.04
	2.10^{-5}	19.84	20.32
	10^{-4}	18.60	25.30
	$1.5.10^{-4}$	6.41	74.25
	2.10^{-4}	2.10	91.56

Tableau IV. 6. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices P(%) de l'acier doux dans HCl à 5% sans et avec addition de 3-MTT à différentes concentrations après 1h d'immersion et à différentes températures.

Température (K)	Conc. (Mole/l)	V _{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
303	Blanc	5.50	----
	10 ⁻⁴	1.50	75.70
	2.10 ⁻⁴	0.60	89.10
	3.10 ⁻⁴	0.25	95.45
	4.10 ⁻⁴	0.10	98.16
313	Blanc	9.33	----
	10 ⁻⁴	2.60	72.13
	2.10 ⁻⁴	2.28	75.56
	3.10 ⁻⁴	0.55	94.08
	4.10 ⁻⁴	0.38	95.87
323	Blanc	14.15	----
	10 ⁻⁴	10.90	25.08
	2.10 ⁻⁴	10.19	30.00
	3.10 ⁻⁴	1.91	86.87
	4.10 ⁻⁴	1.41	90.31
333	Blanc	24.9	----
	10 ⁻⁴	30.66	-23.13
	2.10 ⁻⁴	29.51	-18.51
	3.10 ⁻⁴	18.36	26.26
	4.10 ⁻⁴	7.17	71.20

Tableau IV. 7. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices P(%) de l'acier doux dans HCl à 5% sans et avec addition de 2-HTT à différentes concentrations après 1h d'immersion et à différentes températures.

Température (K)	Conc. (Mole/l)	V _{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
303	Blanc	5.50	----
	10 ⁻⁴	2.03	63.10
	2.10 ⁻⁴	0.75	86.36
	3.10 ⁻⁴	0.39	92.90
	4.10 ⁻⁴	0.23	95.82
	5.10 ⁻⁴	0.18	96.73
313	Blanc	9.33	----
	10 ⁻⁴	4.03	56.81
	2.10 ⁻⁴	1.32	85.85
	3.10 ⁻⁴	0.88	90.57
	4.10 ⁻⁴	0.82	91.21
	5.10 ⁻⁴	0.49	94.75
323	Blanc	14.15	----
	10 ⁻⁴	9.74	31.17
	2.10 ⁻⁴	3.53	75.05
	3.10 ⁻⁴	1.94	86.29
	4.10 ⁻⁴	1.73	87.77
	5.10 ⁻⁴	1.21	91.45
333	Blanc	24.90	----
	10 ⁻⁴	27.40	-10.04
	2.10 ⁻⁴	22.90	08.03
	3.10 ⁻⁴	9.28	62.73
	4.10 ⁻⁴	3.40	86.34
	5.10 ⁻⁴	2.71	89.11

L'énergie d'activation a été déterminée en utilisant les valeurs de V_{corr} tirées à partir des mesures gravimétriques tracées à différentes températures. Dans ce cas la loi d'Arrhénius s'écrit :

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Où (E_a) est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, (A) est un facteur pré-exponentiel, (T) est la température absolue et (V_{corr}) est la vitesse de corrosion.

Les figures IV. 18, IV. 19 et IV. 20 illustrent la variation du logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolu. La variation du $\ln V_{corr} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec addition de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et présence des inhibiteurs à partir de la relation d'Arrhenius.

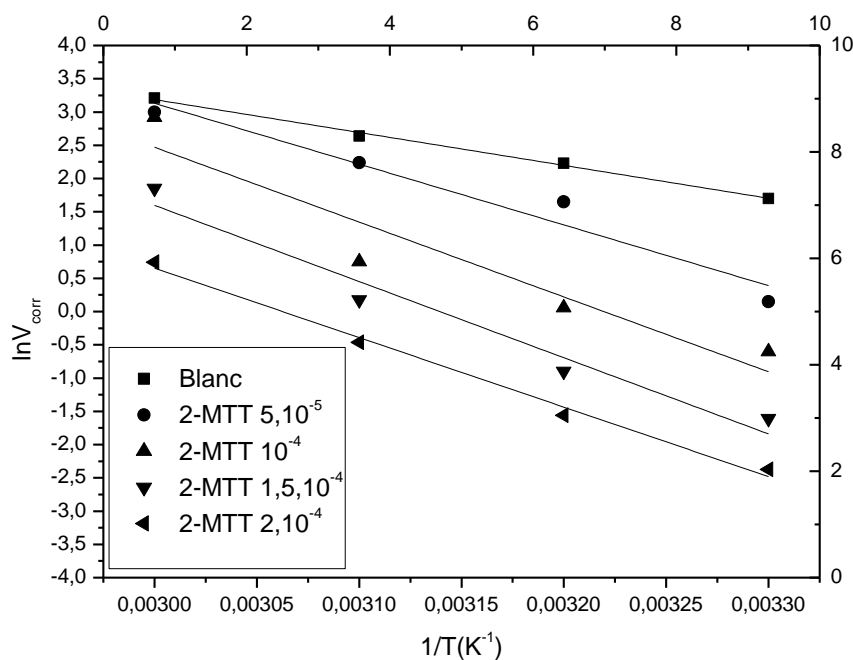


Figure IV. 18. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans HCl à 5% en absence et en présence des différentes concentrations en 2-MTT.

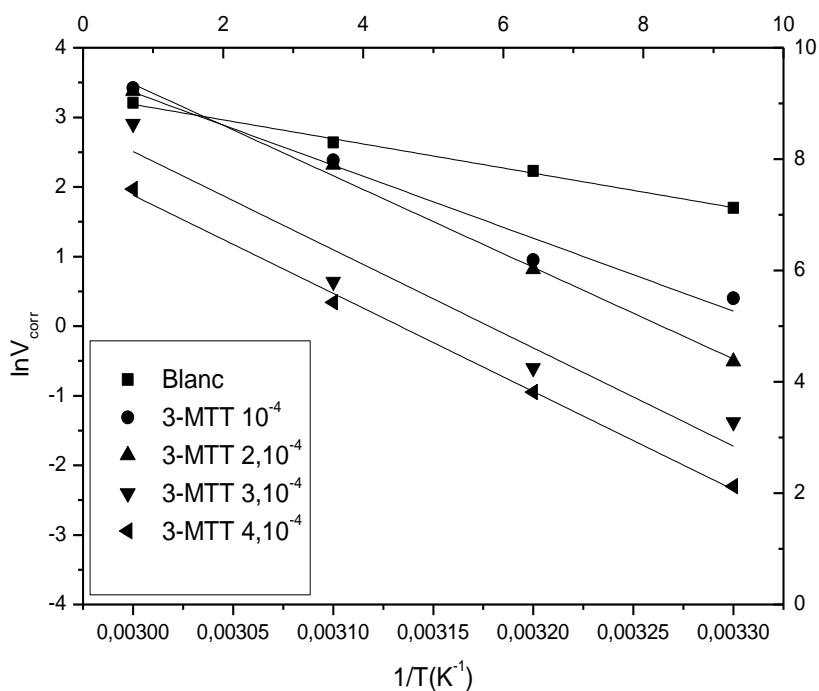


Figure IV. 19. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de d'acier dans HCl à 5% en absence et en présence des différentes concentrations en 3-MTT.

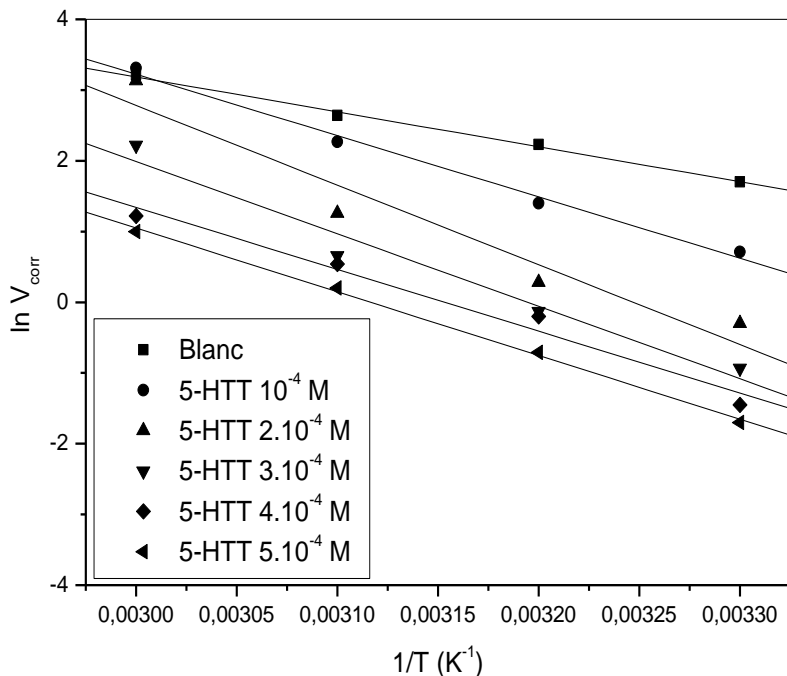


Figure IV. 20. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de d'acier dans HCl à 5% en absence et en présence des différentes concentrations en 2-HTT.

Les valeurs de (E_a) pour les différentes concentrations sans et avec addition des triazoles sont données dans le tableau IV. 8.

Tableau IV. 8. Les énergies d'activations E_a pour la corrosion de l'acier en HCl à 5% en absence et en présence des différentes concentrations de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT.

	Conc. (Mole/L)	facteur Pre- exponential (mg/cm².h)	Ea (kJ/mol)
	Blanc	7.63×10^7	41.45
2-MTT	5×10^{-5}	1.07×10^{14}	75.95
	1×10^{-4}	5.83×10^{18}	89.04
	1.5×10^{-4}	1.05×10^{19}	91.87
	2×10^{-4}	2.25×10^{19}	95.94
3-MTT	10^{-4}	5.83×10^{14}	87.21
	2×10^{-4}	3.98×10^{16}	109.50
	3×10^{-4}	2.94×10^{19}	117.31
	4×10^{-4}	1.53×10^{19}	117.22
2-HTT	10^{-4}	4.95×10^{12}	72.08
	$2 \cdot 10^{-4}$	7.78×10^{15}	93.70
	$3 \cdot 10^{-4}$	1.60×10^{14}	85.13
	$4 \cdot 10^{-4}$	9.60×10^{11}	72.75
	$5 \cdot 10^{-4}$	1.57×10^{12}	74.91

D'après les résultats du tableau IV. 8. Nous pouvons remarquer que les valeurs d' E_a pour les solutions en présence d'inhibiteurs sont plus élevées que ceux de leurs absences. A partir de ces résultats, il est évident que l'ajout d'un inhibiteur modifie les valeurs de l'énergie d'activation apparente.

L'augmentation de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les hétérocycles triazoles et la surface de l'acier doux. Ceci indique que la barrière énergétique de la réaction de corrosion augmente en présence des inhibiteurs sans modifier le

mécanisme de dissolution [67]. D'autre part, plusieurs chercheurs attribuent la diminution de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs à la chimisorption des molécules organiques à la surface métallique [68-70].

Les valeurs élevées de l'énergie d'activation E_a dans notre cas peuvent aussi être attribuées à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche, ce qui conduit à l'accroissement des énergies d'activation du processus de corrosion. En outre, cette augmentation de l'énergie d'activation après addition de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT indique que l'adsorption physique par des interactions électrostatiques se produit dans la première étape du mécanisme d'inhibition [71-74]. En effet l'hétérocycle triazole qui contient plusieurs atomes d'azote dans sa structure peut être protoné pour former le cation ammonium en milieu acide chlorhydrique HCl à 5%. Il est logique de supposer que, dans ce cas, l'adsorption électrostatique du cation quaternaire est responsable des propriétés protectrices excellentes de ce type de composés. Toutefois, le phénomène d'adsorption d'une molécule organique n'est pas considéré seulement comme un produit d'adsorption chimique ou physique, mais un large éventail de conditions, allant de la domination de chimisorption ou les effets électrostatiques peuvent survenir en raison de la nature du complexe du processus d'inhibition de la corrosion.

IV. 2. 5. Isothermes d'adsorptions

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de 2-MTT, 3-MTT et de 2-HTT, obtenues à partir des mesures gravimétriques dans le domaine de température étudié (30-60°C), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des composés triazoles. En supposant que l'adsorption de l'inhibiteur MMI suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir le taux de recouvrement de la surface métallique est donnée par la relation :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (3)$$

où K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) sont représentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration est linéaire pour le 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT à 30°C et 40°C en milieu chlorhydrique (Figure IV. 21 et IV. 22), cela montre que l'adsorption de 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

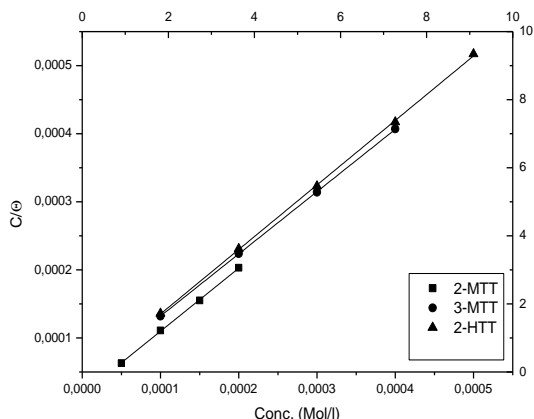


Figure IV. 21. L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl à 5% à différentes concentrations en 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT pour T= 30°C.

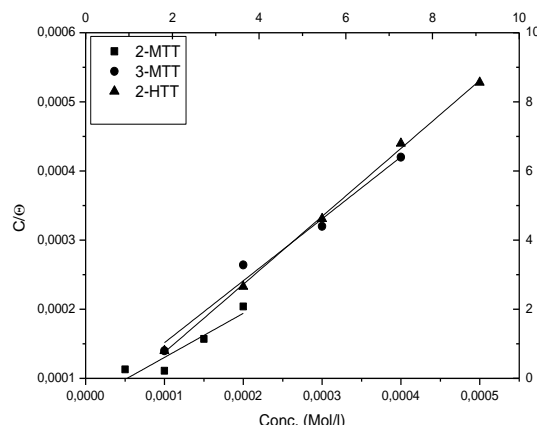


Figure IV. 22. L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl à 5% à différentes concentrations en 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT pour T= 40°C.

L'étude est détaillée pour le 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT à différentes températures en milieu chlorhydrique, en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques [29]. On constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées (tableau IV. 9). La constante d'équilibre K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad (4)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mole. l^{-1}). L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) et sa variation en fonction de la température peut donc être calculée.

Les données thermodynamiques obtenues pour les 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau IV. 9.

Tableau IV. 9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de 2-MTT, 3-MTT et de 2-HTT dans HCl à 5% à différentes températures.

	Temperature	K	Slope	R	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)
2-MTT	30°C	1.11×10^5	0.98	0.999	-39.38
	40°C	$0.15 \cdot 10^5$	0.64	0.950	-35.50
3-MTT	30°C	0.69×10^5	1.02	0.999	-38.18
	40°C	$0.16 \cdot 10^5$	0.90	0.990	-35.66
2-HTT	30°C	0.37×10^5	0.980	0.999	-36.61
	40°C	0.28×10^5	0.994	0.999	-37.14

Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} et les valeurs élevées de K indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG^0_{ads} , voisines de $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [75-78]. Les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées sont voisines de $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le cas des triazoles, montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique (Tableau IV. 9). En plus l'action inhibitrice de ces hétérocycles triazoles peut être encore due à des interactions électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température [79, 80].

IV. 2. 6. Etude topographique par MEB

A fin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier en présence des inhibiteurs triazoles après 24h d'immersion dans le milieu corrosif. Des observations MEB ont été portées sur des échantillons d'acier avant immersion, et après 24h immersion à $T=30^\circ\text{C}$ dans le HCl seul 5% et avec addition de $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ de 3-MTT et $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ de 2-HTT. Nous avons effectué des observations systématiques des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque (figure III. 14 A, B - Chapitre III) et ceux traités (figure III. 14 C, D Chapitre III) et la (figure IV. 23A, 23B). L'examen des clichés (MEB)

nous a permis en particulier la mise en évidence la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence des composés organiques.

En effet, nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans HCl 5% seul (figure III.14 C, D) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de 3-MTT ou 2-HTT, nous constatons sur les deux images de la surface de l'acier immergé pendant 24 h en milieu HCl 5% à 30°C en présence de 3-MTT et de 2-HTT (figure IV. 23A, 23B) que la surface est recouverte d'une épaisse couche cristallisée sous forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif.

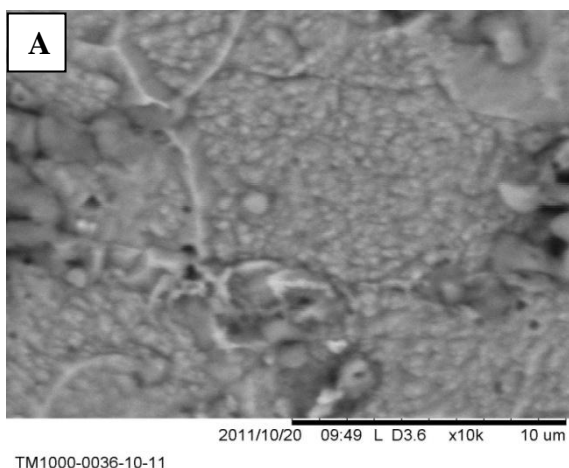


Figure IV. 23A. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans: 4.10^{-4} M 3-MTT + HCl 5%.

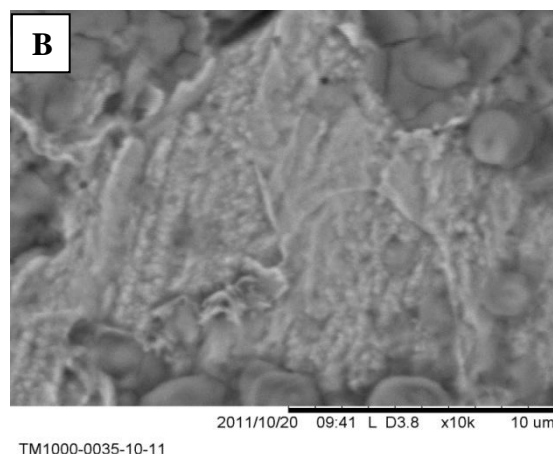


Figure IV. 23B. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 30°C dans: 5.10^{-4} M 2-HTT + HCl 5%.

IV. 3. Calculs théoriques

IV. 3. 1. Généralité

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréliser l'effet des substituants à l'efficacité inhibitrice des molécules organiques à base de pyridines [81, 82], d'anilines [83], d'amines aliphatiques [84], de thiophènes [85], d'acides benzoïques [86].

Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [87-88] reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammet qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à

augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné à partir d'une structure cyclique.

L'effet de la structure moléculaire sur l'activité chimique présente un sujet d'immense intérêt dans toutes les disciplines de la chimie. Parmi les méthodes utilisées pour corréler les phénomènes observés avec la structure moléculaire, on trouve le QSAR (quantitative structure-activity relationships) [89, 90].

Deux différentes approches ont été utilisées pour le développement du QSAR dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par les composés organiques [91]. La première est une approche empirique pour laquelle chaque groupe fonctionnel de la molécule inhibitrice contribue d'une façon unique, indépendante et additive à l'inhibition de la corrosion. La deuxième approche est une approche semi-empirique. Les différents descripteurs de la molécule, à savoir la HOMO, la LUMO et le moment dipolaire μ , déterminés par la mécanique quantique sont corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Free et coll. puis Dupin et coll. [92] ont essayé de corréler les mesures de l'inhibition de la corrosion pour plusieurs types de composés aromatiques en utilisant le QSAR empirique linéaire. Les corrélations n'étaient pas en général satisfaisantes et donnaient peu de renseignement sur l'optimisation de la structure de l'inhibiteur. Par conséquent, l'approche empirique du QSAR a été abandonnée. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne prenait pas en compte les effets d'encombrement stérique dus aux groupes fonctionnels ainsi que les fortes interactions électroniques entre ces derniers, donc le principe d'additive des contributions de chaque groupe fonctionnel n'est plus valide. En plus, le modèle empirique fournit peu de renseignement sur le mécanisme d'inhibition et l'effet de la structure moléculaire. Par contre, plusieurs études ont été effectuées à l'aide de l'approche semi empirique et ont donné des résultats très intéressants [93-99].

Le problème de la corrélation entre la structure des composés organiques et leur effet inhibiteur en utilisant le QSAR semi-empirique a fait l'objet de plusieurs investigations. L'application du QSAR dans l'étude de quelques inhibiteurs organiques de la corrosion des métaux en milieu acide a été reportée par Growcock et coll. [100], Abdul-Ahad et Al-Madfai [101], Dupin et coll. [102] et Lukovits et coll. [103, 104]. Le travail de Growcock et coll., s'est basé sur les modèles de Hansch [105, 106] et celui de Dupin et coll., était fondé sur un modèle linéaire proposé par Free et Wilson (group-contribution).

IV. 3. 2. Méthode utilisée

Dans cette partie de la thèse, les calculs théoriques des différents paramètres ont été faites en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3lyp/6-31g(d) implémenté dans le logiciel gaussien 2009-Rev b [107, 108].

Etant donné que le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par des composés organiques dépend de nombreux facteurs [109] tels que : le nombre de centres d'adsorption, le mode d'interaction avec la surface métallique, la taille et de la structure moléculaire [26], et afin de donner plus d'interprétations aux résultats expérimentaux, différents paramètres quantiques à savoir : E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, le moment dipolaire (μ) et volume moléculaire (V) ont été calculés.

Par définition, E_{HOMO} (l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée) est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas. Au contraire, E_{LUMO} (l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée) indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons. $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante [110-113].

Le tableau IV. 10. Regroupe les paramètres quantiques calculés pour les hétérocycles 2-MTT, 3-MTT, 2-HTT et MMI.

Tableau IV. 10. Les paramètres chimiques quantiques calculés pour les hétérocycles 2-MTT, 3-MTT, 2-HTT et MMI.

Inhibiteur	M (g/mole)	P (%)	V (Å ³)	μ (D)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
2-MTT	207	98.36	180,98	6,57	-5,76	-1,32	4,44
3-MTT	207	98.16	180,94	5,73	-6,11	-1,21	4,91
2-HTT	193	97.73	161,29	4,74	-6,03	-1,57	4,46
MMI	114.17	94	102,67	3,31	-5,77	0,31	6,08

D'après ce tableau, on remarque globalement que les molécules qui présentent un faible Gap énergétique sont celles ayant une meilleure efficacité inhibitrice, cela est attribué au fait que ces composés peuvent facilement transférer un ou plusieurs électrons du niveau HOMO aux orbitales « d » vacantes du fer et favorisant ainsi le partage d'électrons entre ces molécules et la surface du métal [114, 115].

En outre, la littérature indique qu'une augmentation des valeurs de μ et E_{HOMO} peut faciliter l'adsorption en influençant sur le processus de transport des espèces à travers la couche adsorbée [114]. Ces résultats indiquent que 2-MTT est plus efficace que les autres inhibiteurs [116, 117]. Il est intéressant de noter que pour le moment dipolaire (μ), Khalil [115] considère que la valeur faible de (μ) provoque l'accumulation de l'inhibiteur à la surface en augmentant l'efficacité d'inhibition. Autres chercheurs, au contraire, révèlent une irrégularité dans la corrélation de moment dipolaire avec l'efficacité inhibitrice [118, 119].

La distribution de la densité électronique HOMO et LUMO des molécules sont représentée dans la figure IV. 24. On observe ainsi pour toutes les molécules inhibitrices, la répartition de la densité HOMO est localisée sur les hétéroatomes (S, N) du cycle triazole et imidazole. Le pouvoir inhibiteur élevé des triazole peut être expliqué par la présence des substituant aromatiques possédants des électrons « π » favorisant le partage d'électrons entre ces composés et la surface métallique.

En plus, l'adsorption des formes cationiques des inhibiteurs de triazole sera favorisé par la concentration des anions (Cl^-) sur la surface métallique [120]. Le groupement méthoxyphényle des hétérocycles substitués peut également être adsorbé par interactions donneur-accepteur entre les électrons « π » des systèmes aromatiques et les paires électrons non liants des hétéroatomes (oxygène) pour former un lien avec les orbitales « d » vacantes de la surface du métal, qui agit comme un acide de Lewis, ce qui conduit à la formation d'un film protecteur chimisorbé.

Cet effet est renforcé par le caractère électro-donneur du groupe méthoxy du substituant anisyle (-Ph-OMe), comme représenté dans le schéma suivant, ce qui conduit à un excès de charges négatives sur les atomes d'azote du cycle triazole [121].

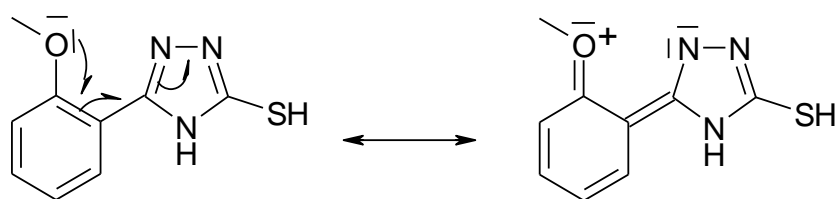


Figure IV. 24. Effet électro-donneur du groupement méthoxy (-OCH₃) sur le cycle triazole.

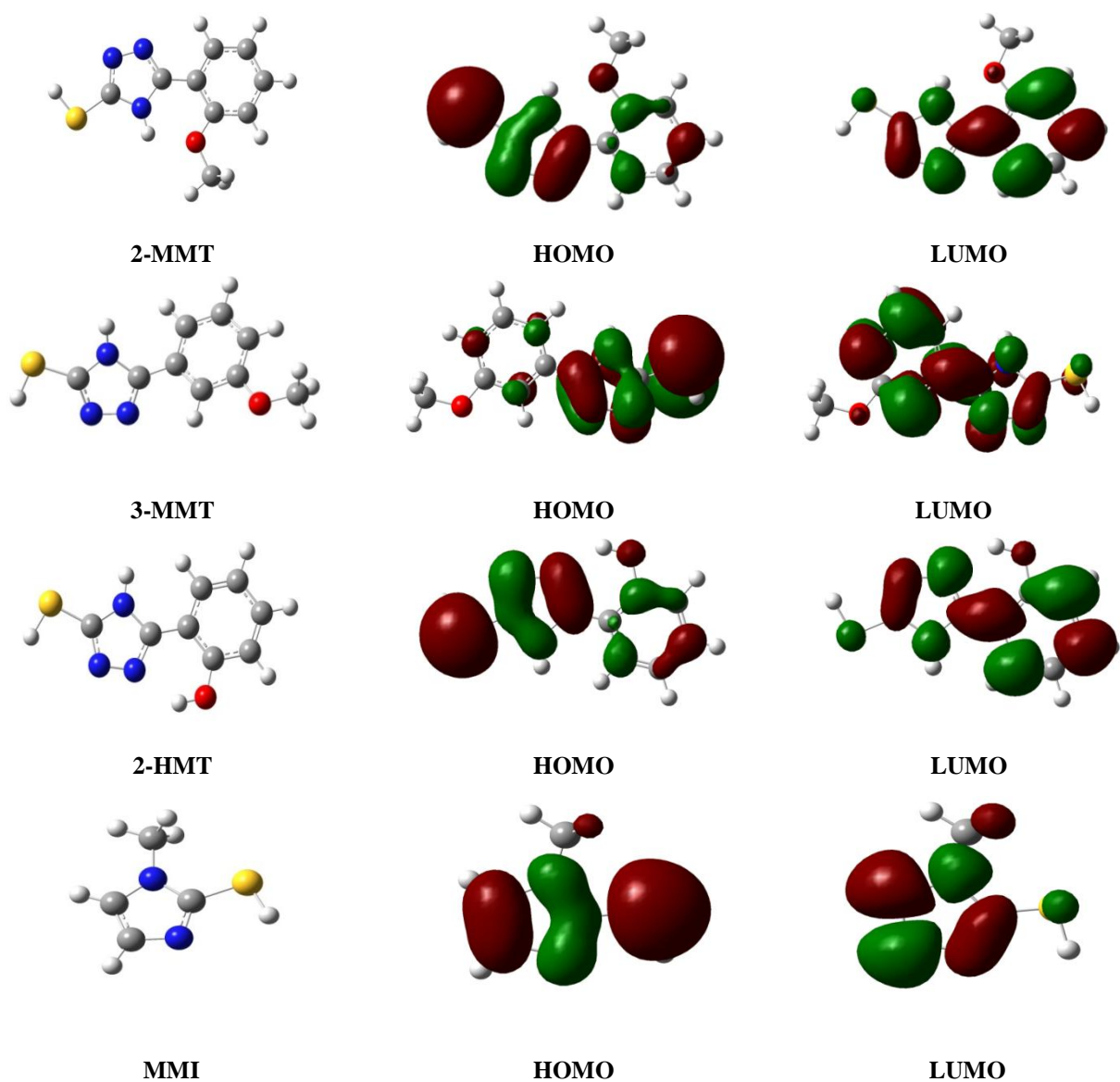


Figure IV. 25. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs 2-MTT, 3-MTT, 2-HTT et MMI.

IV. 4. Conclusion

L'étude gravimétrique et électrochimique d'un acier doux en milieu HCl 5% par des dérivés 1.2.4-triazoles 3-thiones a été réalisés. Les conclusions suivantes peuvent être tirées.

- Le pouvoir inhibiteur de ces derniers suit l'ordre : 2-MTT > 3-MTT > 2-HMT.
- La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des composés testés et atteint des 98.36% à $2 \cdot 10^{-4}$, 98.16% à $4 \cdot 10^{-4}$ et 96.73% à $5 \cdot 10^{-4}$ M pour le 2-MTT, 3-MTT et 2-HTT, respectivement.
- L'analyse des courbes de polarisation montre que les différents composés présentent un caractère cathodique. Les valeurs des pentes de Tafel montrent que les inhibiteurs agissent sans modification du mécanisme de réduction des ions H^+ . En outre les densités du courant de corrosion diminuent avec l'augmentation de concentration des inhibiteurs.
- L'étude comparative des différentes méthodes utilisées (la gravimétrie et méthodes l'électrochimique) montre une très grande concordance des résultats ce qui confirme la complémentarité de ces deux méthodes.
- L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que l'adsorption des triazoles à la surface se fait par une adsorption intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.
- L'examen de surface de l'acier par MEB en présence des hétérocycles triazoles montre la présence d'une couche protectrice stable.
- Les calculs théoriques montrent que les molécules ayant un moment dipolaire élevé et un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Schmitt, *Brit. Corr. J.*, **19**, 165 (1984).
- [2] Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris (2002).
- [3] M. Bouanis, Thèse d'état – Université de Lille, France, 1999.
- [4] M. Bouanis, Thèse d'état – Université Eljadida, Maroc, 2001.
- [5] L. Elkadi, Thèse d'état – Université Eljadida, Maroc, 2001.
- [6] B. Elmehdi, Thèse d'état – Université Eljadida, Maroc, 2002.
- [7] F. D. Gassama, Thèse doctorat – Université de Lille, France, 2001
- [8] N. Chaibi, Thèse d'état – Université Eljadida, Maroc, 2002.
- [9] M. Elazhar, Thèse d'état – Université Eljadida, Maroc, 2002.
- [10] M. Lebrini, Thèse doctorat – Université de Lille, France, 2005.
- [11] F. Zucchi, G. Trabanelli, C. Monticelli, *Corros. Sci.*, **38**, 147 (1996).
- [12] Fabrizio Zucchi, Micaela Fonsati, Giordano Trabanelli, *Corros. Sci.*, **40**, 1927 (1998).
- [13] O. Blajiev, A. Hubin, *Electrochim. Acta*, **49**, 2761 (2004).
- [14] L. M. Rodríguez-Valdez, A. Martínez-Villafañe, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **713**, 65 (2005).
- [15] M. Şahin, S. Bilgiç, H. Yılmaz, *Appl. Surf. Sci.*, **195**, 1 (2002).
- [16] H. Hassan, *Electrochim. Acta.*, **53** (2007) 1722.
- [17] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 2254.
- [18] H. H. Uhlig, R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley and Sons, New York., **263** (1985).
- [19] E.W. Flick, *Corrosion Inhibitors*, Park Ridge, New Jersey., **68** (1987).
- [20] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. Gornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789–803.
- [21] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **44** (2002) 2271–2289.

- [22] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta.*, **49** (2004) 811–820.
- [23] A. A. El-Shafei, M.N.H. Moussa, A.A. El-Far, *Mater. Chem. Phys.*, **70** (2001) 175-180.
- [24] I. Lukovits, A. Shaban, E. Kalman, *Electrochim. Acta.*, **50** (2005) 4128-4133.
- [25] N. Khalil, *Electrochim. Acta.*, **48** (2003) 2635-2640.
- [26] O. Benali, L. Larabi, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064–7073.
- [27] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembra, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130–6139.
- [28] R. Agrawal, S. Pancholi, *Der Pharm Chem.*, **40** (2011).
- [29] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 485.
- [30] A. K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 152–160.
- [31] A. K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1373–1385.
- [32] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472–1481.
- [33] A. K. Singh, M. A. Quraishi, *J. Appl. Electrochem.*, **40** (2010) 1293–1306.
- [34] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros Met Mat.*, **52** (2005) 280-285.
- [35] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443–448.
- [36] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2002) 127-146.
- [37] N. Hackerman, E. S. Snavely, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966) 677-681.
- [38] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *Journal of Applied Electrochemistry.*, **39** (2009) 769.
- [39] H. Ashassi-Sorkhabi, S. A. Nabavi-Amri, *Acta Chim Slov.*, **47** (2000) 507-517.
- [40] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 198-204.
- [41] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 3428.
- [42] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel et M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 671.
- [43] J. H. C. Kuo, K. J. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 853.
- [44] D. R. MacFarlane, S. I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2240.
- [45] Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, A. K. Hsieh, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 829.

- [46] W. J. Lorentz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **31** (1986) 467.
- [47] A. H. Mehaute, G. Grepy, *Solid state Ionics.*, **17** (1989) 910.
- [48] G. Reinhard, U. Rammet, *6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, *Ann. Univ. Ferrara, Italy.*, (1985) 831.
- [49] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, *Corrosion.*, **37** (1982) 301.
- [50] Z. B. Stoynov, B. M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V. V. Elkin, *Electrochemical Impedance Nauka Moscow.*, (1991).
- [51] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta.*, **35** (1990) 1493.
- [52] T. Tsuru, S. Haruyama, *B. Gijutsu, J. Japon Soc. Corrs. Engn.*, (1978) 573.
- [53] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry, Sd Edition.*, *McGraw-Hill, New York.*, (1973) 148.
- [54] S. Muralidharan, N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995)1478.
- [55] D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steiner, *Corros. Sci.*, **28** (1988) 33.
- [56] S. Muralidharan, M. A. Quraishi, S. Iyer, *Corros. Sci.*, **37** (1995) 1739.
- [57] B. Bonnelly, T. C. Downie, R. Grzekowiak, H. R. Hamburg, D. Short, *Corros. Sci.*, **18** (1978) 109.
- [58] G. K. Gomma, *Mat. Chem . Phys.*, **52** (1998) 200.
- [59] G. K. Gomma, *Mat. Chem . Phys.*, **55** (1998) 131.
- [60] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 2421.
- [61] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, **45** (2003) 33.
- [62] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appi. Surf. Sci.*, **249** (2005) 375.
- [63] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, **45** (2002) 373.
- [64] O. Radovico, *Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, (1990) p. 330.
- [65] L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barranik, *Metallic. Corrosion Inhibitors*, *Pergamon Press, New-York.*, (1960) p. 196.

- [66] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta.*, **51** (2005) 1076.
- [67] S.T. Arab, K. M. Emran, *Inter. J. App., Chem.* **3** (2007) 69–84.
- [68] T. Szauer et A. Brand, *Electrochem. Acta.*, **26** (1981) 1219.
- [69] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden et M. Ahmed, *Corros. Sci.*, **32** (1991) 193.
- [70] T. P. Hoar, R. D. Holliday, *J. Appl. Chem.*, **3** (1953) 502.
- [71] Obi-Egbedi, N.O. Obot, I.B. Obot, *Arabian Journal of Chemistry.*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.004
- [72] A. Y. Musa, A. H. Kadhum, A. Mohamad, *Corrosion Science.*, **51** (2009) 2393–2399.
- [73] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, *Applied Surface Science.*, **253** (2006) 1371.
- [74] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, *Res Chem Intermed.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [75] F. M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [76] E. Kamis, F. Bellucci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [77] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [78] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [79] H. Fan, *Synthesis and application of new type inhibitors*, Chemical Industry Press, Beijing., (2002). p. 166.
- [80] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou, *Corros. Sci.*, **50** (2008) 3261–3266.
- [81] V.P. Grigoev, V.V. Eklil, *Protections of Metals.*, **4** (1968) 23.
- [82] J. Vosta, J. Eliasek, *Corros. Sci.*, **11** (1971) 223.
- [83] J. Vosta, J. Eliasek, P. Knizek, *Corrosion.*, **32** (1976) 183.
- [84] B. M. Larkin, I.L. Rosenfeld, *Protections of Metals.*, **12** (1976) 235.
- [85] Z. S. Smialowska, M. Kaminski, *Corros. Sci.*, **13** (1973) 1.
- [86] A. Akimaya, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 999.
- [87] F. M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1966) 886.
- [88] F. M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 1012.

- [89] C. Hansch, A. Leo, Exploring QSAR : Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology, American Chemical Society, Washington, DC (1995).
- [90] W. R. Purcell, G. E. Bass, J.M. Clayton, Strategy of Drug Design : A Guide to Biological Activity, New York, NY : John Willey & Sons, **120** (1973).
- [91] T. Ban, T. Fujita, *J. Med. Chem.*, **12**, 353 (1969).
- [92] F. B. Growcock, *Corrosion*, **45** (1989) 1003.
- [93] S. M. Free, J.W. Wilson, *J. Med. Chem.*, **7** (1964) 395.
- [94] P. Dupin, A. de Savignac, A. Lattes, *Werkstoffe und Korrosion.*, **33** (1982) 203.
- [95] A.I. Alstybee, S.Z. Levin, A.P. Dorokhov, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **501** (1971).
- [96] M. B. Lawson, *Corrosion/79*, paper N° 265 (Houston, TX : NACE : 1979).
- [97] G. Lewis, *Corrosion.*, **38** (1982) 341.
- [98] I. Bergman, *Trans. Faraday Soc.*, **50** (1954) 829.
- [99] G. J. Hoijtink, *Rec. Trav. Chim.*, **74** (1955) 1525.
- [100] F. B. Growcock, W.W. Frenier, P.A. Andreozzi, *Corrosion.*, **45** (1989) 1007.
- [101] P.G. Abdul-Ahad, S.H.F. Al Madfai, *Corrosion.*, **45** (1989) 978.
- [102] P. Dupin, D.A. Vilovia-Vera, A. de Savignac, A. Lattes, P. Haicour, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **301** (1980).
- [103] I. Lukovits, E. Kálmán et G.Pálinkás, *Corrosion.*, **51** (1995) 201.
- [104] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó et E. Kálmán, *Corrosion.*, **53** (1997) 915.
- [105] C. Hansch, T. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 1616.
- [106] C. Hansch, *Ann. Rep. Med. Chem. U.S.A.*, **33** (1968) 348.
- [107] Gaussian 2009 (Revision D.1), Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Gill PMW, Johnson BG, Robb MA, Cheeseman JR, Keith TA, Petersson GA, Montgomery JA, Raghavachari K, Al-Laham MA, Zakrzewski VG, Ortiz JV, Foresman JB, Peng CY, Ayala PY, Wong MW, Andres JL, Replogle ES, Gomperts Rn, Martin RL, Fox DJ, Binkley JS, Defrees DJ, Baker J, Stewart JP, Head-Gordon M, Gonzalez C, Pople JA (2009) Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- [108] Zhang S G, Lei W., Xia M Z., Wang F Y (2005) *J Mol Struct (THEOCHEM)* 732:175-182.
- [109] A. K Mohamed, T. H. Raha , N. N. H. Moussa, *Bull Soc. Chim Fr.*, **127** (1990) 375.
- [110] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel , L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.

- [111] M. A. Amin, K. F. Khaled, Q. Mohsen H.A. Arida, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 1684–1695
- [112] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, *Applied Surface Science.*, **236** (2004) 155–164.
- [113] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, *Corrosion Science.*, **51** (2009) 868–875
- [114] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtani, *Materials Chemistry and Physics.*, **113** (2009) 150–158
- [115] H.F. Finley, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 259.
- [116] N. Khalil, *Electrochim. Acta.*, **48** (2003) 2635.
- [117] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct. (Theochem).*, **578** (2002) 79.
- [118] K. F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.*, **50** (2005) 2515.
- [119] K. F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.*, **240** (2005) 327.
- [120] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **44** (2002) 573.
- [121] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, **51** (2009) 1628–1635.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'inhibition de la corrosion d'un acier doux par quelques composés organiques en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Les composés étudiés sont le 2-mercapto-1-méthylimidazole (**MMI**) et trois composés synthétisés, à savoir la 5-(2-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole 3-thione (**2-MTT**), 5-(3-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole 3-thione (**3-MTT**), 5-(2-hydroxyphényl)-1,2,4-triazole-3-thione (**2-HTT**).

Le travail mené sur le **MMI** a révélé que cet inhibiteur est efficace contre la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 5%. Nous avons remarqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre des valeurs optimales égales à 94% pour une concentration de 5×10^{-3} M.

D'autre part, l'étude ayant trait aux dérivés de triazole nous a permis de remarquer que la 2-MTT est plus efficace que les deux autres composés dans le milieu considéré. Il a été constaté aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint les valeurs de 98.36% pour la 2-MTT à 2×10^{-4} M, de 98.16% pour la 3-MTT à 4×10^{-4} M et de 96.73% pour la 2-HTT à 5×10^{-4} M.

En somme, la meilleure efficacité inhibitrice des dérivés triazole (**2-MTT**, **3-MTT** et **2-HTT**) par rapport à celle de la **MMI** peut être due principalement aux plus fortes interactions des électrons π du groupe aromatique et au doublet de l'hétéroatome supplémentaire avec la surface du métal. L'action de la densité électronique de l'atome de soufre présent dans les deux structures ne semble pas avoir un rôle privilégié dans la protection contre la corrosion.

Par ailleurs, l'étude des courbes de polarisation relatives aux différents composés testés a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure qui, de surcroît, n'est pas influencé par l'ajout de l'inhibiteur.

Les spectres d'impédance électrochimique pour l'ensemble des cas étudiés montrent que plus la concentration en inhibiteur croît plus les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t augmentent au moment où celles de la capacité de la double couche diminuent.

L'adsorption des différents composés testés sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. L'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} semble être un paramètre important dans la

Conclusion Générale

détermination de la nature de l'adsorption. Ses valeurs ont permis de proposer que l'adsorption de ces derniers est de nature chimique avec une tendance à la physisorption.

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

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

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

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

Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl

H. B. Ouici¹, O. Benali¹, Y. Harek², S.S. Al-Deyab³, L. Larabi², B. Hammouti^{4,*}

¹ Département de Biologie, Faculté des sciences et de la technologie, Université Tahar Moulay, Saïda, Algérie

² Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie

³ Petrochemical Research Chair, Chemistry Department, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

⁴ Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier, Oujda, Morocco

*E-mail: hammoutib@gmail.com

Received: 11 January 2012 / Accepted: 2 February 2012 / Published: 1 March 2012

Inhibitive performance of 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole on corrosion behavior of mild steel in 5% HCl solution was investigated by means of weight loss, electrochemical measurements, SEM and EDX. The increase in concentration and immersion time shows a positive effect on inhibition efficiency, while temperature has a negative effect. Polarization curves reveal that MMI is a cathodic type inhibitor. Changes in impedance parameters were indicative of the formation of a protective film on the metal surface. The adsorption of MMI on mild steel surface obeys Langmuir adsorption isotherm. Some thermodynamic functions of dissolution and adsorption processes were also determined.

Keywords: Mild steel, EIS, Polarization, SEM, Acid corrosion

1. INTRODUCTION

Because of the general aggressiveness of acid solutions, the use of inhibitors to control the destructive attack of acid environment was found to have widespread applications in many industries [1]. Recently, the inhibition of steel corrosion in acid solutions by different types of organic inhibitors has been extensively studied [2–7]. Nitrogen-containing organic compounds are known to be efficient corrosion inhibitors in hydrochloric solutions, while sulfur-containing compounds are sometimes preferred for sulphuric solutions [8]. But the compounds containing nitrogen and sulfur are a good inhibitors in different medium [9-11]. The corrosion inhibition of mild steel is a subject of large-scale

technological importance, due to the fundamental economical implications of this material in the industrial medium [12-16]. Recently our research group has shown [17- 20] that 2-mercapto-1-methylimidazole (MMI) can be very useful corrosion inhibitor for steel and copper under acidic conditions. The latter gives rise to a considerable molecular adsorption of the MMI on the metal surface exposed to the aggressive solution. The present work is an extension of earlier works on the influence of the 2-mercapto-1-methylimidazole (MMI) on the inhibition of corrosion of mild steel in HCl 5%. The inhibition performance is evaluated by weight loss, Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). MEB and EDX have been applied to study the surface morphological features of the inhibitor adsorption.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials

Mild steel composed of (in wt.%) $C \leq 0.1\%$, $Si \leq 0.03\%$, $Mn \leq 0.2\%$, $P \leq 0.02\%$, $Cr \leq 0.05\%$, $Ni \leq 0.05\%$, $Al \leq 0.03\%$ and the remainder iron was used as the working electrode for all studies.

The inhibitor used is 2-mercapto-1-methylimidazole (Merck). The molecular structure of the inhibitor is as follows:

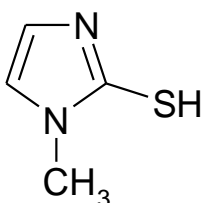


Figure 1. Molecular structures of 2-mercapto-1-methylimidazole (MMI)

The acid solutions were made from AR grade H_2SO_4 . Appropriate concentration of acid was prepared by using distilled water.

2.2. Weight loss measurements

For the weight loss measurements, the experiments were carried out in solution of 5% HCl (uninhibited and inhibited) on mild steel. Sheets with dimensions 19.5 x 13.5 x 2 mm were used. They were polished successively with different grades of emery paper up to 1200 grade. Each run was carried out in a glass vessel containing 50 ml test solution. A clean weight mild steel sample was completely immersed at an inclined position in the vessel. After 1 h of immersion in 5% HCl with and without addition of inhibitor at different concentrations, the specimen was withdrawn, rinsed with distilled water, washed with ethanol, dried and weighted. The weight loss was used to calculate the corrosion rate in milligrams per square centimeter per hour.

All experiments were carried out in freshly prepared solution at constant temperatures, 30, 40, 50°C and 60 ± 0.1 °C using a thermostat.

2.3. Electrochemical measurements

Electrochemical experiments were carried out in a glass cell (CEC/TH-Radiometer) with a capacity of 500 ml. A platinum electrode and a saturated calomel electrode (SCE) were used as a counter electrode and a reference electrode. The working electrode (WE) was in the form of a disc cut from mild steel under investigation and was embedded in a Teflon rod with an exposed area of 0.5 cm^2 .

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and linear polarization were conducted in an electrochemical measurement system (VoltaLab40) which comprises a PGZ301 potentiostat, a personal computer and VoltaMaster 4 and Zview software. The potentiodynamic current–potential curves were recorded by changing the electrode potential automatically from -750 to -350 mV with scanning rate of 0.5 mV s^{-1} . The polarization resistance measurements were performed by applying a controlled potential scan over a small range typically 15 mV with respect to E_{corr} . The resulting current is linearly plotted versus potential, the slope of this plot at E_{corr} being the polarization resistance (R_p). All experiments were carried out in freshly prepared solution at 30°C. The ac impedance measurements were performed at corrosion potentials (E_{corr}) over a frequency range of 10 kHz–40 mHz, with a signal amplitude perturbation of 10 mV. Nyquist plots were obtained.

2.4. Scanning electron microscopy (SEM)

The carbon steel specimens before and after immersion were investigated by using a Quanta 200 FEI Company scanning electron microscope. The energy of the acceleration beam employed was 20 kV. The group is equipped with a system complete of microanalyse X (detector EDXEDAX) and with a detector of back-scattered electrons. This SEM allows giving the chemical composition of the sample.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Weight loss measurements and electrochemical studies

The effect of addition of MMI tested at different concentrations on the corrosion of mild steel in 5% HCl solution was studied by weight loss measurements at 30 °C after 1 h of immersion period. From the values of corrosion rate in the absence (W_u) and presence (W_i) of inhibitor, the inhibition efficiency, $E(\%)$, was determined using the following equation:

$$P \% = \frac{W_u - W_i}{W_u} \times 100 \quad (1)$$

It is obvious from the Table 1 that the MMI inhibit the corrosion of mild steel in 5% HCl solution at all concentrations used in this study and the corrosion rate (W) is seen to decrease continuously with increasing additive concentration at 30 °C. Indeed, corrosion rate values of mild steel decrease when the inhibitor concentration increases while P(%) values of MMI increase with the increase of the concentration, the maximum P(%) of 94% is achieved at 5×10^{-3} M. The inhibition of corrosion of mild steel by MMI can be explained in terms of adsorption on the metal surface. This compound can be adsorbed on the metal surface by the interaction between lone pairs of electrons of nitrogen and sulfur atoms of the inhibitor and the metal surface. This process is facilitated by the presence of vacant orbitals of low energy in iron atom, as observed in the transition group metals [17, 19].

Table 1. Corrosion parameters obtained from weight loss measurements for mild steel in 5% HCl containing various concentrations of MMI at 30 °C.

Conc. (Mol/L)	W (mg/cm ² .h)	P%
Blank	5.50	----
5×10^{-4}	0.80	85.45
10^{-3}	0.63	88.54
2×10^{-3}	0.50	91.00
5×10^{-3}	0.33	94.00

Polarization measurements have been carried out in order to gain knowledge concerning the kinetics of the anodic and cathodic reactions. Polarization curves of the mild steel in 5% HCl solutions without and with addition of different concentrations of MMI are shown in Fig. 2. The anodic and cathodic current–potential curves are extrapolated up to their intersection at a point where corrosion current density (I_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) are obtained [21]. Table 2 shows the electrochemical parameters (I_{corr} , E_{corr} , b_a and b_c) obtained from Tafel plots for the mild steel electrode in 5% HCl solution without and with different concentrations of MMI. The I_{corr} values were used to calculate the inhibition efficiency, P(%) (listed in Table 2), using the following equation :

$$P\% = \frac{I_u - I_i}{I_u} \times 100 \quad (2)$$

where I_u and I_i are the corrosion current densities for mild steel electrode in the uninhibited and inhibited solutions, respectively.

From this figure, it can be seen that with the increase of MMI extract concentrations, both anodic and cathodic currents were inhibited. This result shows that the addition of MMI inhibitor reduces anodic dissolution and also retards the hydrogen evolution reaction.

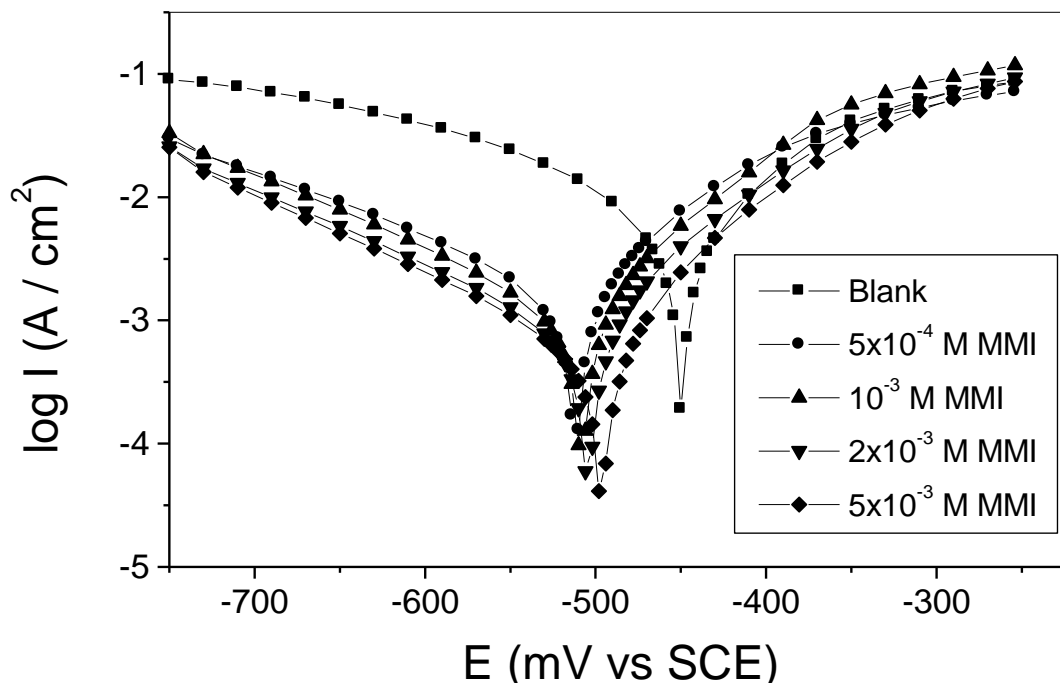


Figure 2. Polarisation curves of mild steel in 5% HCl at different concentrations of MMI at 30°C.

Table 2. Electrochemical parameters and the corresponding corrosion inhibition efficiencies for the corrosion of mild steel in 5% HCl containing different concentrations MMI at 30 °C.

Conc. (mol/L)	E_{corr} (mV vs CSE)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	$P\%$ (I_{corr})	$P\%$ (R_p)
Blank	-450	6.28	4.08	180	100	----	----
5×10^{-4}	-513	1.54	14.74	175	93	75.41	72.32
10^{-3}	-511	1.31	20.23	178	80	79.14	79.83
2×10^{-3}	-508	0.73	28.28	160	80	88.38	85.57
5×10^{-3}	-500	0.55	38.00	156	75	91.18	89.26

In addition, the parallel cathodic Tafel curves in Fig. 2 show that the hydrogen evolution is activation controlled and the reduction mechanism is not affected by the presence of the inhibitor [2]. The inspection of results in Table 2 indicate that MMI inhibits the corrosion process in the studied range of concentrations and P (%) increases with the concentration of the inhibitor, reaching its maximum value, 91.18%, at 5×10^{-3} M. The values of the cathodic Tafel lines, b_c , show slight changes with the addition of MMI. This result means that the mechanism at the electrode reaction is not changed [1, 2].

Impedance measurements of the mild steel electrode at its open circuit potential after 1 h of immersion in 5% HCl solution with and without MMI inhibitor were performed over the frequency range from 10 kHz to 40 mHz. Fig. 3 shows the obtained Nyquist plots of mild steel in 5% HCl

solution in the absence and presence of different concentrations of MMI. Inspections of these recorded spectra reveal that each impedance diagram consists of a large capacitive loop at high frequency (HF) with one capacitive time constant. As usually indicated in the EIS study, the HF capacitive loop is related to the charge transfer process of the metal corrosion and the double-layer behaviour [22].

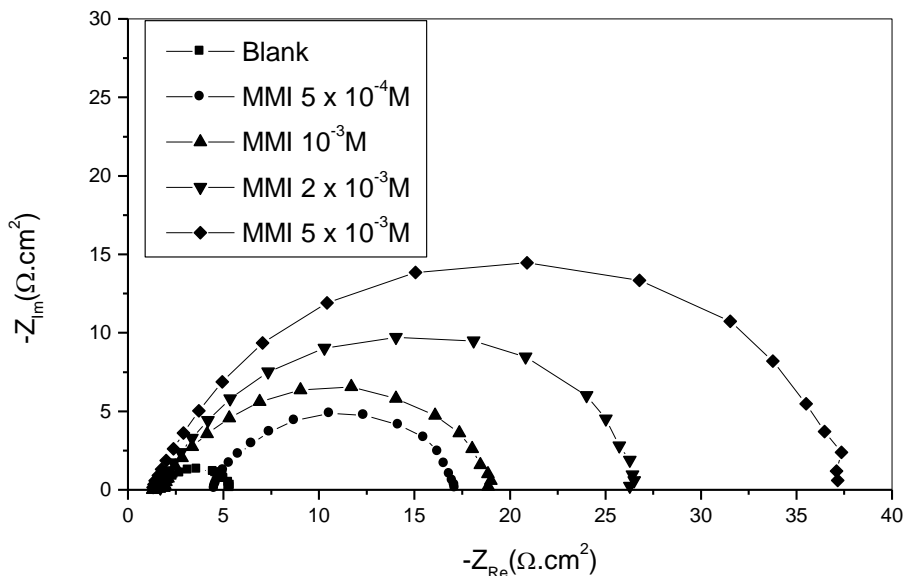


Figure 3. Complex plane plots for mild steel 5% HCl solution in the absence and in the presence of different concentrations of MMI at 30°C.

The circuit consists of a constant phase element (CPE) Q , in parallel with a resistor R_t . The use of CPE-type impedance has been extensively described in [23-25]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \tag{3}$$

The above equation provides information about the degree of non-ideality in capacitance behaviour. Its value makes it possible to differentiate between the behaviour of an ideal capacitor ($n = 1$) and of a CPE ($n < 1$).

Considering that a CPE may be considered as a parallel combination of a pure capacitor and a resistor that is inversely proportional to the angular frequency, the value of capacitance, C_{dl} , can thus be calculated for a parallel circuit composed of a CPE (Q) and a resistor (R_t), according to the following formula [26,27]:

$$Q = (C_{dl}R_t)^n/R_t \tag{4}$$

The impedance spectra of mild steel in 5% HCl with and without inhibitor were analysed by using the circuit in Fig. 4, and the double layer capacitance (C_{dl}) was calculated in terms of Eq. 5. Values of elements of the circuit corresponding to different corrosion systems, including values of C_{dl} , are listed in Table 3.

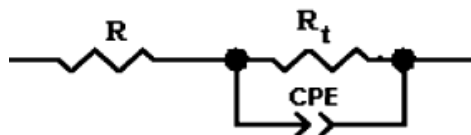


Figure 4. The equivalent circuit of the impedance spectra obtained for MMI.

The percent inhibition efficiency is calculated by charge transfer resistance obtained from Nyquist plots, according to the equation:

$$P\% = \frac{R'_t - R_t}{R'_t} \times 100 \tag{5}$$

where R'_t and R_t are the charge transfer resistance values without and with inhibitor, respectively.

As can be seen from table 3, the increase in resistance in the presence of MMI compared to HCl alone is related to the corrosion protection effect of the phytochemical constituents. The value of C_{dl} decreases in the presence of MMI, suggesting that the MMI molecules function by adsorption at the metal solution/interface. It is important to point out that n reaches approximately the same value of 0.80. This result can be interpreted as an indication of the degree of heterogeneity of the metal surface, corresponding to a small depression of the double layer capacitance semicircle [28]. The values of inhibition’s efficiency increase with inhibitor concentration at a maximum value (90.29%) at $5 \times 10^{-3} M$.

Table 3. Impedance parameters and inhibition efficiency for the corrosion of mild steel in 5% HCl containing different of different concentrations of MMI at 30°C

Conc. (Mol/L)	Q ($s^n \Omega^{-1} . cm^{-2}$)	n	R_t ($\Omega . cm^2$)	C_{dl} ($\mu F cm^{-2}$)	P (%)
Blank	4.2×10^{-4}	0.83	3.60	111.06	-----
5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	0.80	12.92	31.47	72.14
10^{-3}	1.3×10^{-4}	0.80	18.83	28.91	80.88
2×10^{-3}	1.0×10^{-4}	0.81	25.31	24.59	85.38
5×10^{-3}	9.4×10^{-5}	0.82	37.08	25.25	90.29

3.2. Effect of immersion time on corrosion of mild steel

In order to assess the stability of inhibitive behaviour of inhibitors on a time scale, weight loss measurements were performed in 5% HCl in absence and presence of MMI at $5 \times 10^{-3} M$ for different immersion time at temperature 303 K. Corrosion rates were plotted against immersion time as seen from Fig. 5.

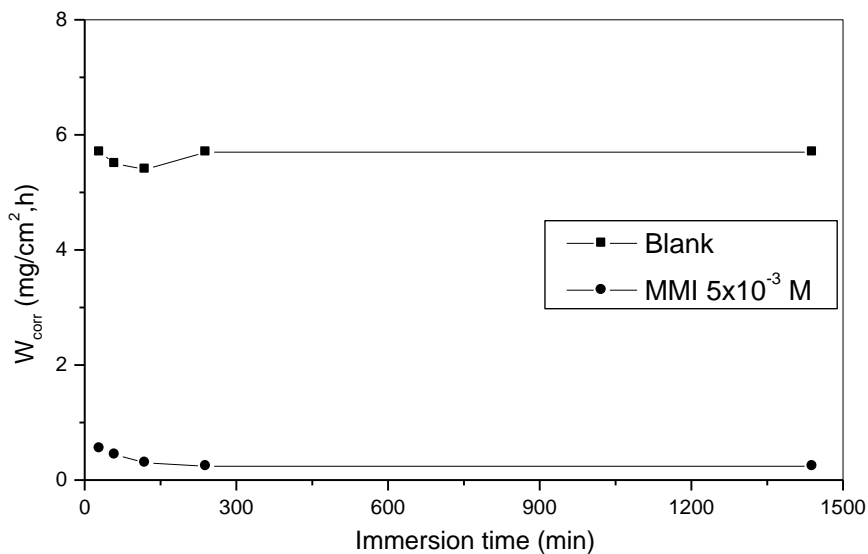


Figure 5. Effect of immersion time on corrosion rate for mild steel in 5% HCl at 30°C with and without of optimal concentration.

The Table 4 shows that the inhibition efficiency of MMI increased with immersion time and stabilized after 240 min. The increase in inhibition for MMI reflects this strong adsorption on the mild steel surface, resulting in a more protective layer. While, Shriver et al. [28] and Ishtiaque et al. [29] explained that decrease in inhibition for long period of immersion can be attributed to the depletion of available inhibitor molecules in the solution due to chelate formation between iron and the inhibitor ligands. From these observations, we can conclude that studied imidazole derivative is efficient corrosion inhibitor for mild steel in 5% hydrochloric acid solutions.

Table 4. Effect of immersion time on inhibitor performance for mild steel in 5% HCl at 30°C for the MMI at 5x10⁻³M

Immersion time (min)	P (%)
30	90.35
60	94.00
120	94.44
240	95.79
1440	95.79

3.3. Effect of temperature on corrosion of mild steel

The effect of temperature on the performance of MMI as corrosion inhibitor is investigated by weight loss measurements in the temperature range 303 – 333°C in absence and presence of MMI at

different concentrations. Table 5 shows values of corrosion rate (W_{corr}) and inhibition efficiency (P %) obtained from weight loss measurements at different temperatures.

Table 5. Values of corrosion rates and inhibition efficiency for different concentrations of MMI at various concentrations.

Temperature (°C)	Conc. (Mol/L)	W (mg/cm ² .h)	E _w (%)
	Blank	5.50	----
	5×10 ⁻⁴	0.80	85.45
303	10 ⁻³	0.63	88.54
	2×10 ⁻³	0.50	91.00
	5×10 ⁻³	0.33	94.00
	Blank	9.33	----
	5×10 ⁻⁴	1.80	80.70
313	10 ⁻³	1.21	87.00
	2×10 ⁻³	0.87	90.70
	5×10 ⁻³	0.70	92.50
	Blank	14.15	----
	5×10 ⁻⁴	3.30	76.70
323	10 ⁻³	2.55	82.00
	2×10 ⁻³	1.72	87.84
	5×10 ⁻³	1.30	90.81
	Blank	24.90	----
	5×10 ⁻⁴	8.96	64.00
333	10 ⁻³	4.64	81.36
	2×10 ⁻³	3.52	85.86
	5×10 ⁻³	2.97	88.07

Apparent activation energy for the corrosion process is calculated using Arrhenius Eq. (6) [29, 30]:

$$W_{\text{corr}} = A \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

where W_{corr} is the corrosion rate (obtained from weight loss measurements), k is the Arrhenius pre-exponential factor, E_a the apparent activation energy for corrosion process, R the universal gas constant and T the absolute temperature.

The E_a value corresponds to that of hydrogen ions activation and in fact can be considered as a verification of the cathodic control of the corrosion process [29, 31].

The apparent activation energies (E_a) and pre-exponential factor (A) at different concentrations of MMI are determined by linear regression between $\ln W_{\text{corr}}$ and $1/T$ (Fig. 6) and the results are listed in Table 6.

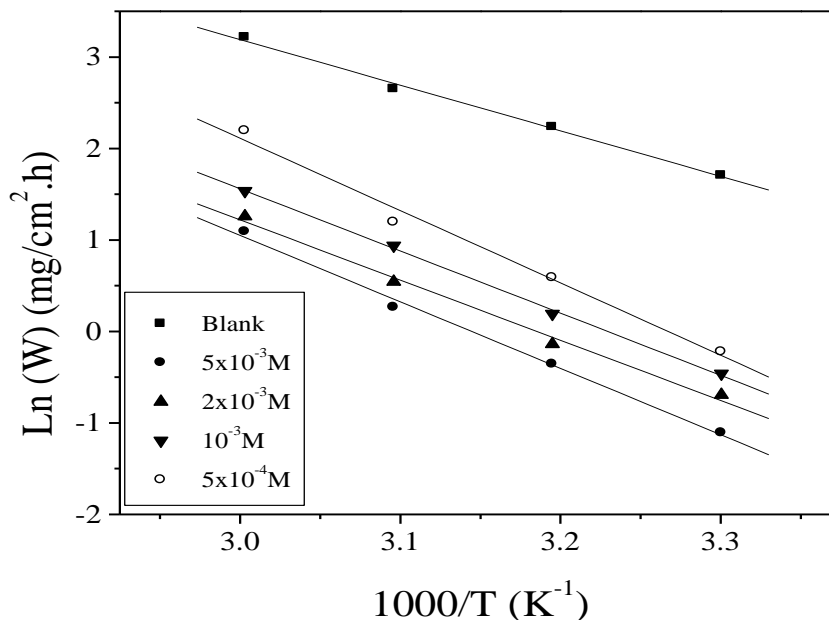


Figure 6. Arrhenius plots of steel in acid with and without different concentrations of MMI.

Kinetic parameters such as enthalpy and entropy of corrosion process may be evaluated from the temperature effect. An alternative formulation of Arrhenius equation is [32-34]:

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \tag{7}$$

Where h is plank’s constant, N is Avogrado’s number, ΔS_a° and ΔH_a° are the entropy and enthalpy of activation, respectively.

Straight lines are obtained with a slope ($-\Delta H_a^\circ /R$) and intercept ($\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ /R$) from which the ΔH_a° and ΔS_a° values are calculated (Table 6 and Figure 7). The positive sign of the enthalpy (ΔH_a°) reflects the endothermic nature of the copper dissolution process. The entropy of activation ΔS_a° in the absence of inhibitor is positive and this value increases positively with the MMI concentration. The increase of ΔS_a° implies that an increase in disordering takes place on going from reactants to the activated complex [34]. All the linear regression coefficients are close to one, indicating that the corrosion of mild steel in 5% HCl solution may be elucidated using the kinetic model. Table 6 shows that the values of E_a for inhibited solution are higher (54.71– 65.71 kJ mol⁻¹) than that for uninhibited solution (41.45 kJ mol⁻¹). The values of A in the presence of MMI are higher than that in uninhibited solution. It is clear from Eq. (6) that the higher E_a and the lower A lead to the lower corrosion rate. In general, the effect of E_a on mild steel corrosion is larger than that of A on mild steel corrosion. In the present study, values of E_a and A vary in similar manner and therefore, the combined effect of E_a and A results in increase of corrosion rate with temperature. The same behaviour has been reported by Ahamad at al. [35].

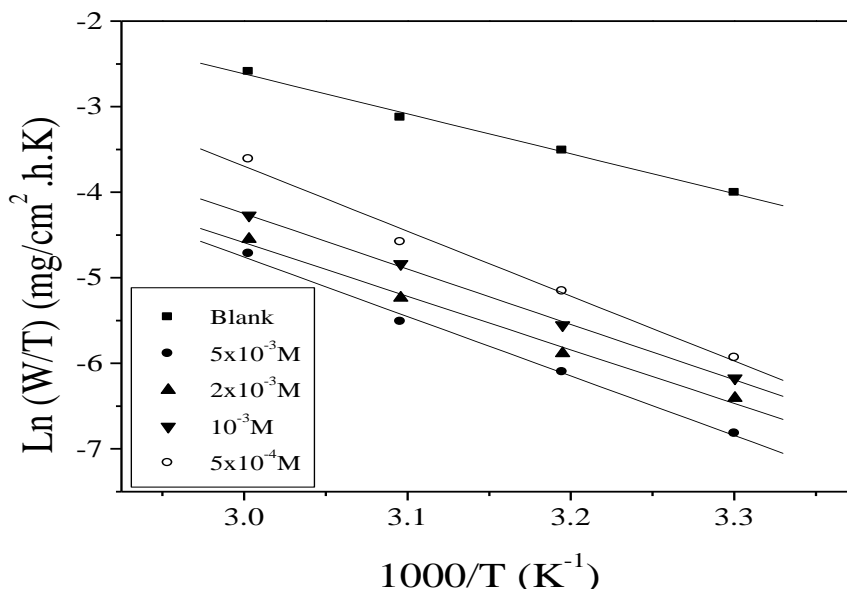


Figure 7. The relationship between Ln(W/T) and T⁻¹ for different concentrations of MMI.

Table 6. The values of activation parameters for steel in 5% HCl in the absence and the presence of different concentrations of MMI.

Conc. (Mol/L)	Pre-exponential factor (mg/cm ² .h)	Linear regression coefficient (r)	E _a (kJ/mol)	ΔH _a ^o (J/mol)	ΔS _a ^o (J/mol.K)
Blank	7.6275×10 ⁷	0.99765	41.45	38.82	-102.85
5×10 ⁻⁴	1.6632×10 ¹¹	0.99386	65.75	63.11	-38.94
10 ⁻³	3.3961×10 ⁹	0.99929	56.49	53.86	-71.29
2×10 ⁻³	1.2701×10 ⁹	0.99640	54.71	52.07	-79.47
5×10 ⁻³	8.3958×10 ⁹	0.99761	60.41	57.78	-63.77

3.4. Adsorption consideration

It is known that the adsorption isotherms are very important for the understanding of the mechanism of corrosion inhibition [36, 37]. The most frequently used isotherms are Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin, etc. Assuming a direct relationship between inhibition efficiency and surface coverage, θ, of the inhibitor, weight loss measurements data were used to evaluate the surface coverage values, which are given by Eq. 8:

$$\theta = \frac{W_u - W_i}{W_u} \tag{8}$$

where W_u and W_i are the corrosion rate values without and with inhibitor, respectively.

The θ values for different inhibitor concentrations at different temperature were tested by fitting to various isotherms. By far the best fit was obtained with the Langmuir isotherm. According to this isotherm θ is related to concentration inhibitor C via eq. 9:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{with} \quad K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \tag{9}$$

where K is the adsorptive equilibrium constant and ΔG°_{ads} the free energy of adsorption.

The plots of C/ θ versus C (Fig. 8) yielded straight lines for all temperatures with slopes close to 1. This result indicates that the adsorption of compound under consideration on mild steel / acidic solution interface at all temperatures follows the Langmuir adsorption isotherm.

Thermodynamic parameters are important to study the inhibitive mechanism. The values of ΔG°_{ads} at different temperatures were estimated from the values of K and equation (9).

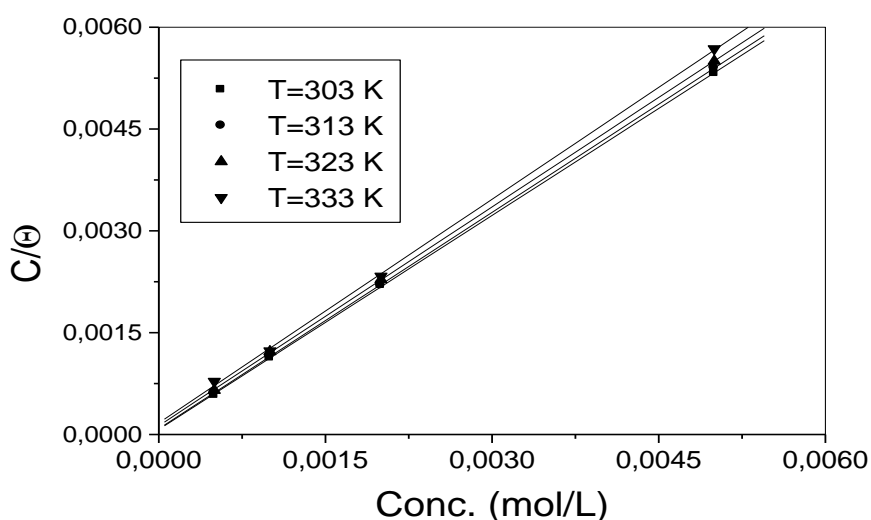


Figure 8. Langmuir’s isotherms adsorption of MMI on the mild steel surface in 5% HCl at different temperatures.

The obtained values of K, slope, Regression factors and ΔG°_{ads} are summarized in table 7.

Table 7. The thermodynamic parameters for of mild steel in 5% HCl in the absence and presence of different concentrations of MMI.

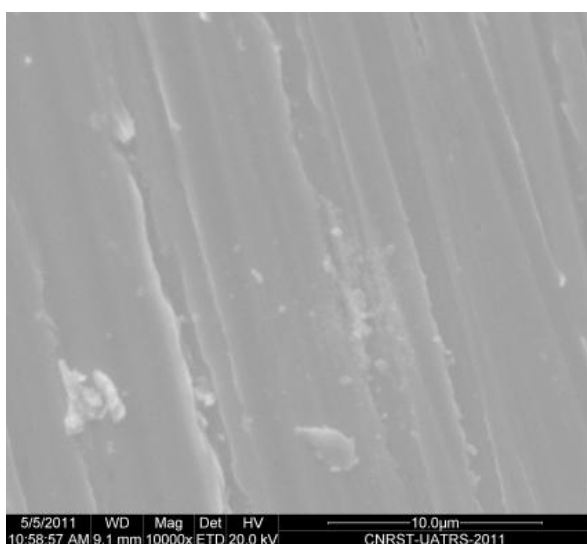
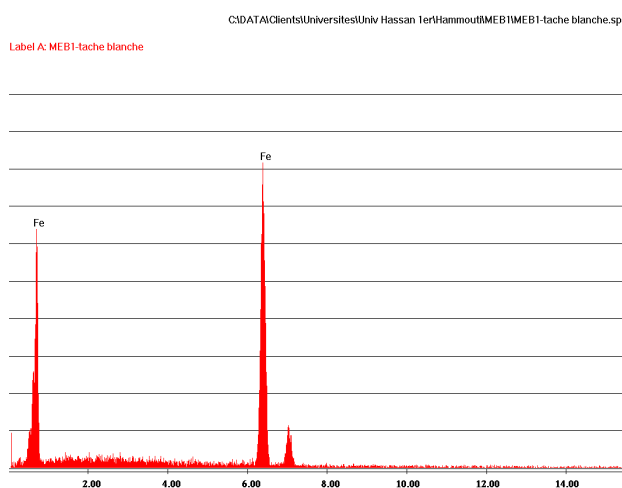
T (K)	K (L/mol)	slope	r	ΔG°_{ads} (kJ/ mol)
303	1.17×10^4	1.05	0.999	-33.72
313	1.18×10^4	1.06	0.999	-34.85
323	8.34×10^3	1.07	0.999	-35.04
333	5.88×10^3	1.09	0.999	-35.15

It can be seen that the values of the free enthalpy of adsorption are around -35 kJ / mol. The large negative of $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indicates that MMI is strongly adsorbed on the steel surface. MMI may adsorbed on a metal surface in the form of a neutral molecule via the chemisorption mechanism [17] involving the sharing of electrons between the nitrogen, sulphur atom and iron. The second mode (physisorption) is possible if one examines also the activation energy that increases in the presence of MMI. Adsorption of MMI can also occur through π electron interactions between the imidazole group structure of molecule and the metal surface. This is may be due to the availability of more sites on the metal surface in HCl solution because of the lesser adsorption of the chloride ions on the steel surface [19]. Therefore, we may suggest that the adsorption may occur through the lone pairs of heteroatoms and π electrons of the MMI molecules which outweigh the adsorption due to the cationic form of the MMI molecule on the metal surface. We can conclude that adsorption acts simultaneously by chemisorptions and physical adsorption [34]

3.5. Scanning electron microscopy (SEM)

The SEM is used here for the observation, in imaging by secondary electrons, of the topography of the sample. The elementary analysis is obtained by coupling the system with a dispersive analysis in energy (EDX). Our observations in the SEM concerned samples of carbon steel after 12 hours of immersion in 30°C in only 5% HCl (Fig. 9b), and with addition of $5 \times 10^{-3}\text{M}$ of the MMI (Fig. 9e). We observed on the surface the black spots corresponding to the stings of corrosion, as well as grey and white zones which they, correspond to the dandruff of iron oxides [38].

The analysis EDX of the surface reveals the presence of oxygen and iron, suggesting therefore the presence of iron oxide / hydroxide. On the figure 9e we remark the presence of the peaks of carbon, nitrogen, and sulfur is explained by the adsorption of the MMI on the products of corrosion of the steel.

**A****B**

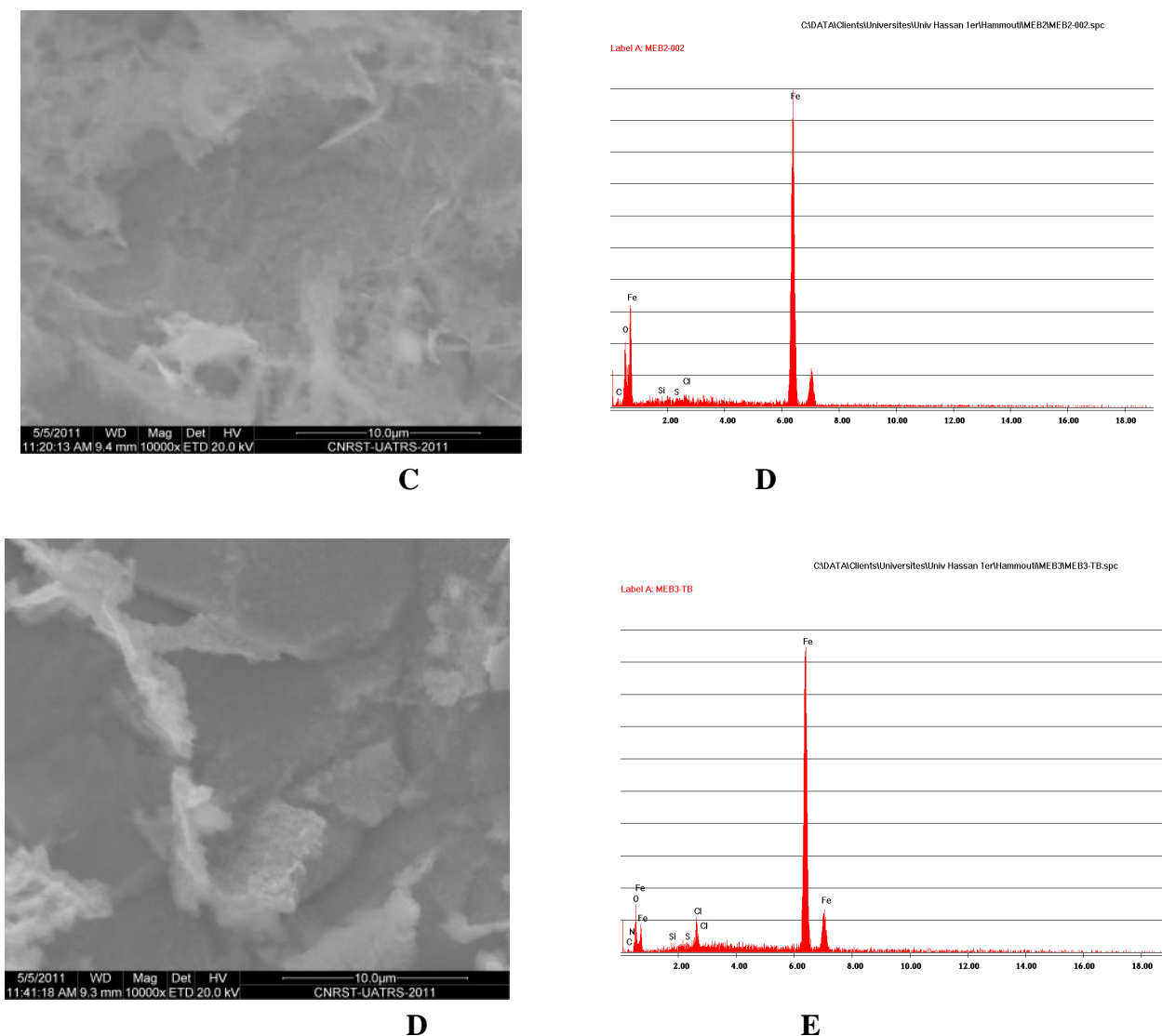


Figure 9. SEM observation and EDX analysis of the carbon steel surface after 12 h of immersion in 5% HCl: (a, b) without immersion, (c, d) in 5% HCl alone and (d, e) in the presence of 5×10^{-3} M of the MMI.

4. CONCLUSIONS

The main conclusions drawn from this study are:

- MMI inhibit the corrosion of mild steel in 5% HCl even at low concentrations.
- The inhibiting effect of MMI increases with increase of inhibitor concentration.
- The inhibition is due to adsorption of the inhibitor molecules on the steel surface and blocking its active sites.
- Adsorption of the inhibitors fits a modified Langmuir isotherm model.
- The analysis of the experimental data leads to the suggestion of chemisorption of the inhibitor on the metal surface. In fact, the apparent activation energy of the corrosion that is higher in

presence of MMI than in its absence and the higher values of the free energy of adsorption verify the chemisorptive character of the adsorption.

- The substance is adsorbed with the heteroatoms forming donor–acceptor bonds between unpaired electrons of the heteroatoms and the active centers of the metal surface.
- SEM and EDX examinations of the electrode surface confirmed the existence of such adsorbed film.

ACKNOWLEDGEMENTS

Prof S. S. Al-Deyab and Prof B. Hammouti extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through the research group project.

References

1. H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1628.
2. F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3696.
3. M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayyomi, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3588.
4. M.S. Abdelaal, M.S. Morad, *Br. Corros. J.* 36 (2001) 253.
5. A.M. Abdel-Gabar, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2765.
6. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1076.
7. M.A. Quraishi, J. Rawat, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 43.
8. M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Taisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 44 (2002) 573.
9. O. Benali, L. Larabi, S. Merah, Y. Harek, *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (1) (2011) 39-48.
10. L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat* 54 (2005) 256.
11. L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta* 24 (2006) 337.
12. L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3042.
13. S. Kharchouf, L. Majidi, M. Bouklah, B. Hammouti, A. Bouyanzer, A. Aouniti, *Arab. J. Chem.*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.002.
14. M. Benabdellah, A. Tounsi, K.F. Khaled, B. Hammouti, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 17.
15. Q. Qu, Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y. Liu, Z. Ding, *Corros. Sci.* 51 (2009) 569.
16. S. M. A. Hosseini, A. Azimi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 728.
17. O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Met. and Mat.* 52 (2005) 280.
18. L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1371.
19. O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6130.
20. O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Saudi Chem. Soc.* 14 (2010) 231.
21. S.S. Abd El-Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khaled, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 593.
22. M.S. Morad, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1307.
23. M. Hukovic-Metikos, R. Babic, Z. Grutac, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 35.
24. F. Mansfeld, *Corrosion* 37 (1981) 301.
25. E. Mccafferty, *Corros. Sci.* 39 (1997) 243.
26. X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1847.
27. H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, *Corros. Sci.* 45 (2003) 867.

28. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
29. Ishtiaque Ahamad, Rajendra Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472.
30. Benali Omar, Ouazene Mokhtar, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 443.
31. N.P. Zhuk, *Course on Corrosion and Metal Protection*, Metallurgy, Moscow, 1976.
32. M. Benabdellah, A. Tounsi, K.F. Khaled. B. Hammouti, *Arab. J. Chem*, 4 (2011) 17-24.
33. Elouali I., Hammouti B., Aouniti A., Ramli Y., Azougagh M., Essassi E.M., Bouachrine M. *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2010) 1.
34. M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1060.
35. I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472.
36. Hackerman N, Mccafferty E (1974) In: *Proceedings of the fifth international congress on metallic corrosion*. Houston, TX, p 542
37. O. Benali, L. Larabi, S. M. Mekelleche, Y. Harek, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7064.
38. N. Labjar, S. El Hajjaji, M. Lebrini, M. Serghini Idrissi, C. Jama, F. Bentiss, *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (2011) 309.

The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5 % hydrochloric acid

H. B. Ouici · O. Benali · Y. Harek · L. Larabi ·
B. Hammouti · A. Guendouzi

Received: 23 June 2012 / Accepted: 15 September 2012
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract Corrosion inhibition by triazole derivatives (*n*-MMT) on mild steel in 5 % hydrochloric acid (HCl) solutions has been investigated by weight loss and electrochemical methods. The results obtained revealed that these compounds performed excellently as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. Potentiodynamic polarization studies showed that they suppressed both the anodic and cathodic processes and inhibited the corrosion of mild steel by blocking the active site of the metal. The effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel in 5 % HCl with the addition of different concentrations of the inhibitors was studied in the temperature range from 303 to 333 K. The associated activation corrosion and free adsorption energies were determined. The adsorption of these compounds on the mild steel surface obeys the Langmuir adsorption isotherm. The effect of molecular structure on the inhibition efficiency has been investigated by quantum chemical calculations. The electronic properties of inhibitors were calculated and are discussed.

Keywords Corrosion · Inhibition · Triazole derivatives · Mild steel · HCl

H. B. Ouici · A. Guendouzi
Département de Chimie, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Tahar Moulay,
Saida, Algeria

O. Benali (✉)
Département de Biologie, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Tahar Moulay,
Saida, Algeria
e-mail: benaliomar@hotmail.com

Y. Harek · L. Larabi
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou Bakr Belkaïd, Tlemcen, Algeria

B. Hammouti
Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, Faculté des Sciences, Université Mohamed
Premier, Oujda, Morocco

Introduction

The applicability of organic compounds as corrosion inhibitors for metals in acidic media has been recognised for a long time [1–5]. The existing data show that most organic inhibitors act by adsorption on the metal surface. The adsorption of inhibitors takes place through heteroatoms such as nitrogen, oxygen, phosphorus and sulfur, triple bonds or aromatic rings [6–11]. Generally, the tendency to form a stronger coordination bond and, as a consequence, inhibition efficiency should increase in the order $O < N < S < P$. Nitrogen-containing heterocyclic compounds are considered to be effective corrosion inhibitors. Substituted benzotriazoles and other triazole compounds have also been extensively studied [12–16]. In this work, we report on the new class of acid corrosion inhibitors for mild steel, namely, 5-(2-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thione (2MTT) and 5-(3-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thione (3MTT). The corrosion inhibition of mild steel by 2MTT and 3MTT in 5 % HCl has been studied using various corrosion monitoring techniques.

Experimental

Materials and sample preparation

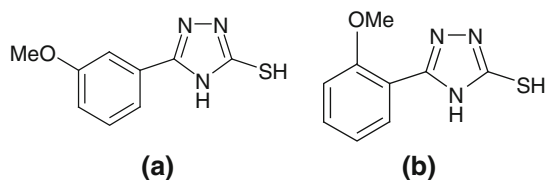
Two triazole derivatives, namely 2MTT and 3MTT, were synthesized in our laboratory, and the compounds were purified and characterized by IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR. The molecular structures are shown in Fig. 1.

The aggressive solutions of 5 % HCl were prepared by dilution of analytical grade 37 % HCl with double-distilled water. The concentration range of the inhibitors employed was 10^{-4} to 2×10^{-4} M for 2MTT and 10^{-4} to 4×10^{-4} M for 3MTT, and the solution in the absence of inhibitors was taken as blank for comparison. Mild steel specimens containing $C \leq 0.1$ %, $Si \leq 0.03$ %, $Mn \leq 0.2$ %, $P \leq 0.02$ %, $Cr \leq 0.05$ %, $Ni \leq 0.05$ %, $Al \leq 0.03$ % and the remainder iron was used as the working electrode for all studies. Prior to all measurements, the samples were polished with emery paper up to 1,000 grade, degreased in acetone, and dried at room temperature.

Weight loss experiment

Mild steel specimen sheets with dimensions $15 \times 11.8 \times 1.8$ mm in duplicate for each inhibitor concentration were immersed in the acid solutions for 1 h at 303 K. The temperature was controlled by an aqueous thermostat. After that, the specimens

Fig. 1 Molecular structure of **a** 2MTT and **b** 3MTT



were removed, and rinsed in water and acetone. Then, the loss in weight was determined by an analytical balance. The weight loss experiment calculated the mean corrosion rate (W) as expressed in $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$. All experiments were carried out in freshly prepared solutions at constant temperatures, 303, 313, 323, and 333 K, using a thermostat.

Electrochemical experiment

Electrochemical experiments were carried out in a glass cell (CEC/TH-Radiometer) with a capacity of 500 ml. A platinum electrode and a saturated calomel electrode (SCE) were used as a counter electrode and a reference electrode. The working electrode (WE) was in the form of a disc cut from the mild steel under investigation and was embedded in a teflon rod with an exposed area of 0.5 cm^2 . Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamics, and linear polarization were conducted in an electrochemical measurement system (VoltaLab40) which comprises a PGZ301 potentiostat, a personal computer, and VoltaMaster 4 and Zview software.

The potentiodynamic current–potential curves were recorded by changing the electrode potential automatically from -750 to -350 mV with a scanning rate of 0.5 mV s^{-1} . The polarization resistance measurements were performed by applying a controlled potential scan over a small range, typically $\pm 20 \text{ mV}$ with respect to E_{corr} . The resulting current is linearly plotted versus potential; the slope of this plot at E_{corr} being the polarization resistance (R_p).

The a.c. impedance measurements were performed at corrosion potentials (E_{corr}) over a frequency range of 10 kHz – 40 mHz , with a signal amplitude perturbation of 10 mV . Nyquist plots were obtained.

Geometry optimization and quantum chemical calculations

The three-dimensional structures of the triazole derivatives have been drawn using the graphical interface of the Gauss View software [17]. All MO calculations were performed using the Gaussian 09 W package [18]. The equilibrium geometries of the systems were optimized using the famous Becker's three-parameter hybrid density functional B3LYP method [19, 20] with the LanL2DZ [21] basis set, and were followed by frequency calculations to verify the true energy minima. The following quantum chemical indices such as the highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the energy gap ($\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$), and the dipole moment (μ) were considered.

Results and discussion

Weight loss measurements

The effect of the addition of 2MTT and 3MTT tested at different concentrations on the corrosion of mild steel in 5 % HCl solution was studied by the weight loss

Table 1 Corrosion rate of mild steel and inhibition efficiency for different concentrations of 5-HTT for the corrosion of mild steel in 5 % HCl at 303 K and after 1 h of immersion

Concentration (M)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	P (%)
Blank	5.50	–
2MTT		
5×10^{-5}	1.16	78.90
1×10^{-4}	0.55	90
1.5×10^{-4}	0.20	96.36
2×10^{-4}	0.09	98.36
3MTT		
1×10^{-4}	1.5	75.70
2×10^{-4}	0.6	89.10
3×10^{-4}	0.25	95.45
4×10^{-4}	0.10	98.16

method at 303 K after 1 h immersion period. In this case, P % is calculated by applying the following equation:

$$P \% = \frac{W_{\text{corr}} - W'_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

where W_{corr} and W'_{corr} are the corrosion rates of steel due to the dissolution in 5 % HCl in the absence and the presence of definite concentrations of inhibitor, respectively.

Table 1 gives the data for the weight loss determinations for different concentrations of 2MTT and 3MTT in 5 % HCl at 303 K.

The corrosion rate of mild steel decrease when the concentration of compounds increases and inhibition efficiency attains its maximum value of 98.31 at 2×10^{-4} M for 2MTT and 98.16 at 4×10^{-4} M for 3MTT, respectively.

The inhibition efficiencies of the inhibitor in 5 % HCl for mild steel corrosion at different immersion time intervals are presented in Fig. 2. The results show that the maximum inhibition efficiency of about 98 % was achieved at the optimal concentration for each inhibitor. We can also see that the inhibition efficiency was stable up to the study period of 480 min (Fig. 2).

Electrochemical experiment

Polarization curves

The current–potential relationships (cathodic and anodic) for mild steel in 5 % HCl in the presence of the optimal concentrations of 2MTT and 3MTT at 303 K are shown in Fig. 3a, whereas Fig. 3b, c shows polarization curves for mild steel in 5 % HCl with and without various concentrations of 2MTT and 3MTT. Values of associated electrochemical parameters such as corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), cathodic Tafel slope (b_c), polarization resistance (R_p), and the

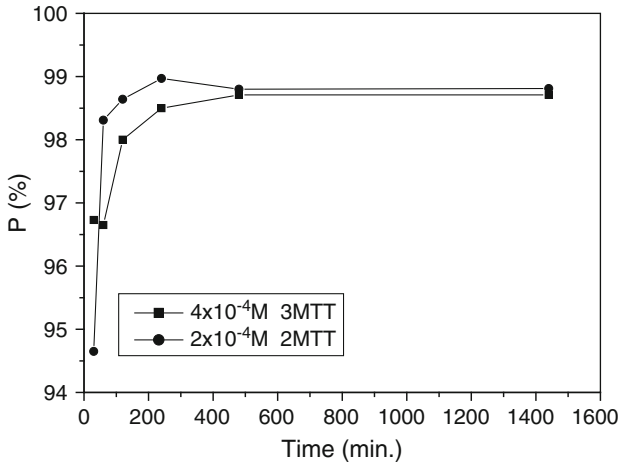


Fig. 2 Variation of protection efficiency with drying time for mild steel samples after weight loss measurements in the presence of optimal concentrations of inhibitors at 303 K

calculated P (%) are presented in Table 2. In this case, the inhibition efficiency is defined as follows:

$$P \% = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100 \tag{2}$$

where I_{corr}^0 is the corrosion current density in uninhibited acid and I_{corr} is the corrosion current density in inhibited acid.

In the cathodic domain (Fig. 3a), it is clear that the cathodic current density decreases with increases in the concentration of the inhibitors; this indicates that these compounds are adsorbed on the metal surface and hence inhibition occurs. Thus, the addition of these inhibitors hindered the acid attack on the mild steel electrode. We can note that the optimal concentration of 2MTT is lower than those of 3MTT and the values of I_{corr} in the case of 2MTT are smaller than those of 3MTT. 2MTT thus exhibits higher inhibition efficiency than 3MTT in 5 % HCl; this enhanced efficiency is due to the molecular structure of 2MTT. The parallel cathodic Tafel curves in Fig. 3b, c reveal that the hydrogen evolution is activation-controlled and the reduction mechanism is not affected by the presence of the inhibitors. For anodic polarization curves of mild steel with higher concentrations for the two inhibitors, it seems that the working electrode potential is higher than -450 mV SCE^{-1} , and the presence of the inhibitor does not change the current versus potential characteristics; this potential can be defined as the desorption potential [22, 23]. The phenomenon may be due to the obvious metal dissolution, leading to a desorption of the triazole molecule from the electrode surface. In this case, the desorption rate of the inhibitors is higher than its adsorption rate, so the corrosion current increases more obviously with rising potential [24]. As can be seen from these polarization results, the I_{corr} values decreased considerably in the presence of 2MTT and decreased with increasing inhibitor concentration, and we

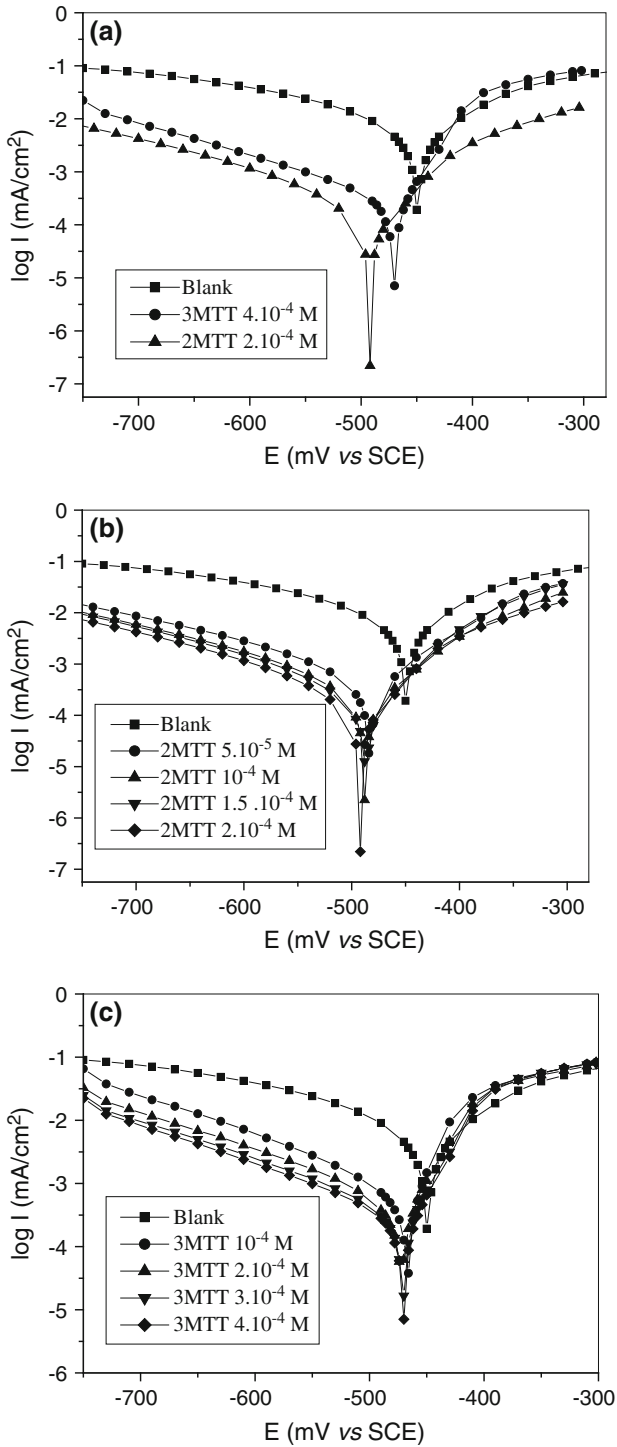


Fig. 3 **a** Polarization curves of mild steel in 5 % HCl without and with optimal concentrations of 2MTT and 3MTT at 303 K. **b** Polarization curves of mild steel in 5 % HCl containing various concentrations of 2MTT at 303 K. **c** Polarization curves of mild steel in 5 % HCl containing various concentrations of 3MTT at 303 K

Table 2 Electrochemical parameters and the corresponding inhibition efficiencies for the corrosion of mild steel in 5 % HCl containing different concentrations of 2MTT and 3MTT at 303 K

Concentration (M)	E_{corr} (mV SCE ⁻¹)	I_{corr} (mA cm ⁻²)	b_c (mV dec ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	P_I (%)	P_R (%)
Blank	-450	6.28	180	4.08	-	-
2MTT						
5×10^{-5}	-484	0.62	175	38.83	90.13	89.49
1×10^{-4}	-488	0.38	170	64.75	93.94	93.70
1.5×10^{-4}	-488	0.32	164	76.00	94.90	94.67
2×10^{-4}	-491	0.24	157	99.54	96.18	95.90
3MTT						
10^{-4}	-474	1.25	145	12.50	80.10	67.36
2×10^{-4}	-478	0.62	161	26.05	90.12	84.34
3×10^{-4}	-478	0.43	162	36.45	93.15	88.80
4×10^{-4}	-474	0.35	162	47.80	94.43	91.46

notice that the inhibition efficiency increased with inhibitor concentration reaching a maximum value of 96.18 % at 2×10^{-4} M. We can also see that the E_{corr} shift to the cathodic values.

Table 2 shows that the inhibition efficiency increases with increasing the concentration of triazole compounds. Linear polarization technique was performed in 5 % HCl with various concentrations of 2MTT and 3MTT. The corresponding polarization resistance (R_p) values of mild steel in the absence and in the presence of different concentrations are also given in same table (Table 2). It is apparent that R_p increases with increasing inhibitor concentration. The inhibition percentage (P %) calculated from R_p values are also presented in Table 2. We remark that P % increases with increasing concentration of inhibitor and attains 95.90 % for the optimal concentration of 2MTT. The inhibition efficiency of corrosion of cold rolled steel is calculated by polarization resistance as follows:

$$P \% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \tag{3}$$

where R_p and R'_p are the polarization resistance values without and with inhibitor, respectively.

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Nyquist plots of triazole compounds in 1 M HCl solutions in the absence and presence of various concentrations of 2MTT and 3MTT are given in Fig. 4a, b. The impedance spectra show that a single semicircle and the diameter of semicircle

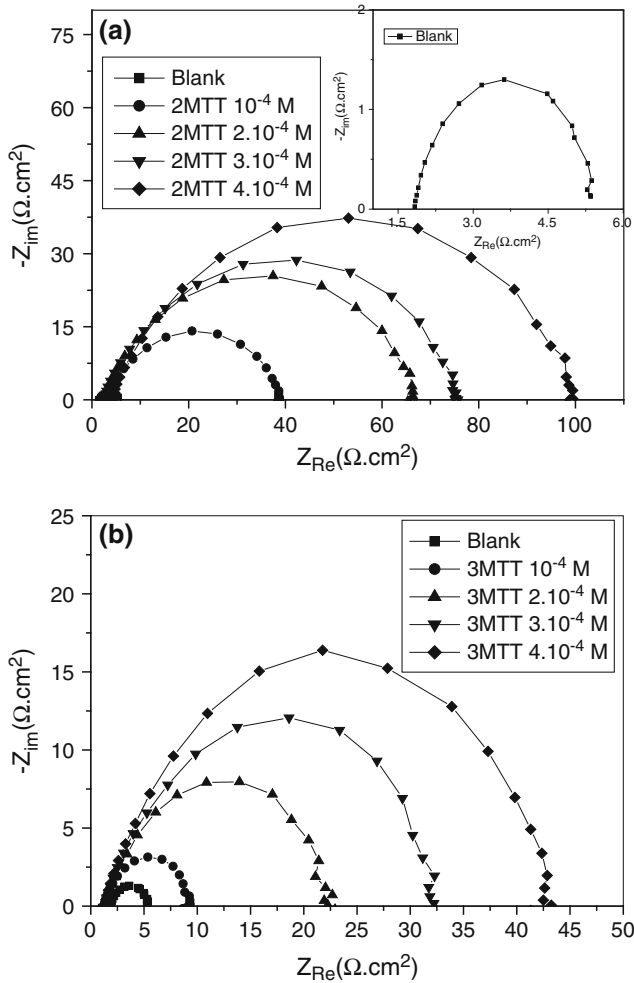


Fig. 4 Nyquist diagrams for mild steel in 1 M HCl containing different concentrations of inhibitors at 303 K: **a** 2MTT and **b** 3MTT

increases with increasing inhibitor concentration. These diagrams exhibit that the impedance spectra consist of one capacitive loop at high frequency, the high frequency capacitive loop was attributed to charge transfer of the corrosion process [25].

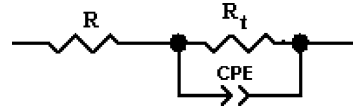
Impedance parameters derived from the Nyquist plots, percent inhibition efficiencies, P (%) and the equivalent circuit diagram are given in Table 3 and Fig. 5, respectively.

The method of data processing and the calculation of C_{dl} are the same as that are already given in our previous work [26]. The percent inhibition efficiency is calculated by charge transfer resistance obtained from Nyquist plots, according to the equation:

Table 3 Impedance parameters and inhibition efficiency for the corrosion of mild steel in 5 % HCl containing different of different concentrations of 2MTT and 3MTT at 303 K

Concentration (Mol L ⁻¹)	Q (s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	P (%)
Blank	4.2 × 10 ⁻⁴	0.83	3.60	111.06	–
2MTT					
5 × 10 ⁻⁵	1.4 × 10 ⁻⁴	0.82	36.05	43.84	90.01
1 × 10 ⁻⁴	9.3 × 10 ⁻⁵	0.83	64.22	30.49	94.39
1.5 × 10 ⁻⁴	8.8 × 10 ⁻⁵	0.82	73.53	29.10	95.10
2 × 10 ⁻⁴	7.8 × 10 ⁻⁵	0.81	96.29	24.76	96.26
3MTT					
10 ⁻⁴	3.8 × 10 ⁻⁴	0.83	9.00	118.77	60.00
2 × 10 ⁻⁴	3.0 × 10 ⁻⁴	0.80	23.05	86.51	84.38
3 × 10 ⁻⁴	2.4 × 10 ⁻⁴	0.80	32.50	71.32	88.92
4 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻⁴	0.80	43.5	61.08	91.72

Fig. 5 The equivalent circuit of the impedance spectra obtained for 2MTT and 3MTT



$$P \% = \frac{R'_t - R_t}{R'_t} \times 100 \tag{4}$$

where R_t and R'_t are the charge transfer resistance values without and with inhibitor, respectively.

The R_t values of the investigated triazole derivatives increase with increasing inhibitor concentration. At the same time, the C_{dl} has an opposite trend over the whole concentration range. These observations clearly bring out the fact that the corrosion of mild steel in 5 % HCl is controlled by a charge transfer process. The decrease in C_{dl} is due to the gradual replacement of water molecules by the adsorption of the organic molecules at the metal/solution interface, leading to a protective film on the steel surface, and then decreasing the extent of the dissolution reaction [27].

Effect of temperature

To investigate the mechanism of inhibition and to calculate the activation energies of the corrosion process, weight loss measurements were determined at various temperatures (303–333 K) in the absence and presence of different concentrations of 2MTT and 3MTT. Figure 6a, b give the variations of the inhibition efficiencies of 2MTT and 3MTT at different temperatures.

From these figures, we can see that, in the studied temperature range (303–333 K), the corrosion efficiency decreases with increasing temperature both in 2MTT and 3MTT.

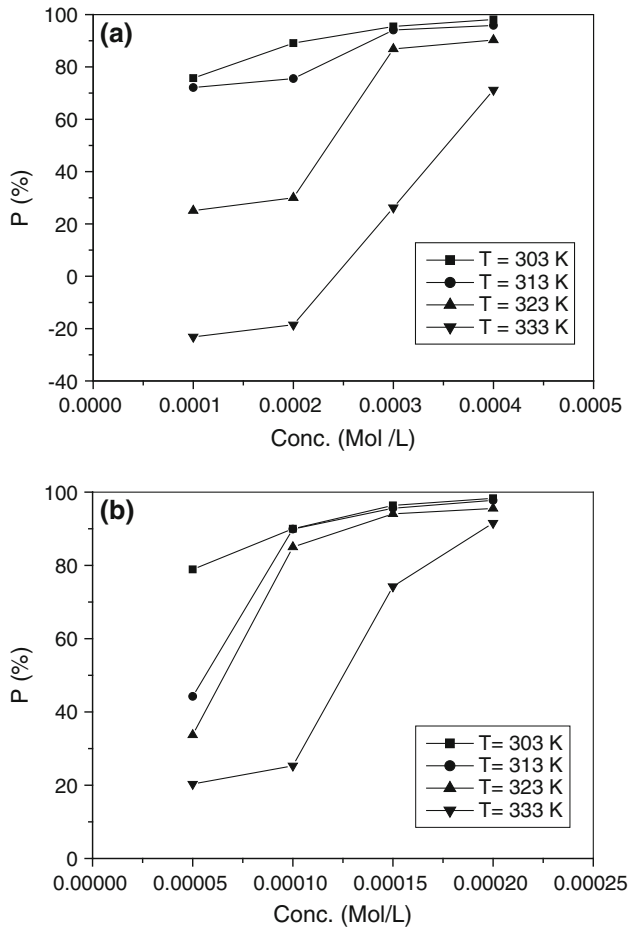


Fig. 6 Plot of P (%) against concentration for mild steel corrosion in 5 % HCl at different temperatures: **a** 2MTT and **b** 3MTT

For the lower concentration of 3MTT, and differently for temperatures 303, 313, and 323 K, the inhibitor stimulates the corrosion of mild steel at 333 K.

The activation parameters for the corrosion process were calculated from an Arrhenius type plot according to the following equation:

$$\ln V_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

where E_a is the apparent activation energy, A the pre-exponential factor, R the universal gas constant, and T the absolute temperature.

The variations of the logarithm of the corrosion rate of mild steel ($\ln V_{\text{corr}}$) in 5 % HCl containing various concentrations of 2MTT and 3MTT with the reciprocal of the absolute temperature gives straight lines with coefficients of correlation (c) higher at 0.98.

Table 4 The values of activation parameters for steel in 5 % HCl in the absence and the presence of different concentrations of 5-HTT

Concentration (Mol L ⁻¹)	Pre-exponential factor (mg cm ⁻² h)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Blank	7.63×10^7	41.45
2MTT		
5×10^{-5}	1.07×10^{14}	75.95
1×10^{-4}	5.83×10^{18}	89.04
1.5×10^{-4}	1.05×10^{19}	91.87
2×10^{-4}	2.25×10^{19}	95.94
3MTT		
10^{-4}	5.83×10^{14}	87.21
2×10^{-4}	3.98×10^{16}	109.50
3×10^{-4}	2.94×10^{19}	117.31
4×10^{-4}	1.53×10^{19}	117.22

The calculated values of E_a and pre-exponential factor A are recorded in Table 4.

Table 4 shows that the values of E_a for the inhibited solution are higher than those for the uninhibited solution. From these results, it is evident that the addition of an inhibitor modifies the value of the apparent activation energy. The increase of the activation energy in the presence of an inhibitor may be attributed to the physisorption by electrostatics interactions. On the other hand, several researchers allot the reduction of the activation energy in the presence of the inhibitors to the chemisorption of molecules of the mild steel [28, 29].

Adsorption isotherm

If one supposes that the adsorption of the inhibitor follows the Langmuir adsorption isotherm, the surface coverage is given by [30]:

$$\theta = \frac{KC}{KC + 1} \quad (6)$$

where K designates the adsorption coefficient:

$$K \left(\frac{1}{55.5} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT} \right) \quad (7)$$

The degrees of surface coverage for different concentrations of inhibitors in acidic media have been evaluated from weight loss measurements.

Plots of C/θ versus C yielded a straight line as shown in Fig. 7, which suggested that the adsorption of 2MTT and 3MTT on the metal surface obeyed the Langmuir adsorption isotherm model. This isotherm assumes that the adsorbed molecules occupied only one site and there was no interaction with other molecules adsorbed. The linear regression coefficients (R^2) and the slope parameter variations of the inhibitors are shown in Table 5.

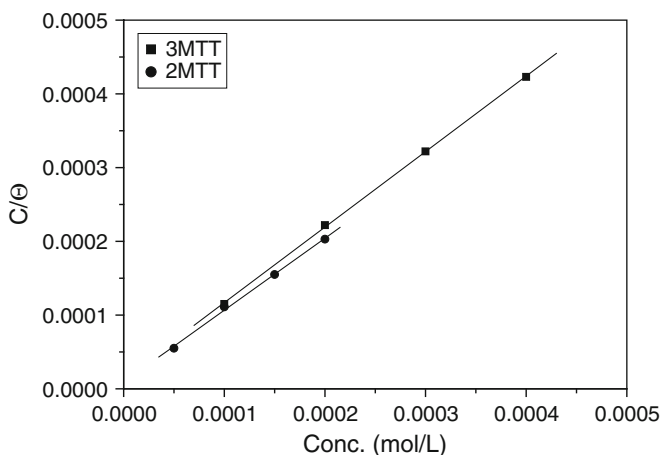


Fig. 7 Langmuir adsorption plots for mild steel in 5 % HCl containing different concentrations of 2MTT and 3MTT

Table 5 The thermodynamic parameters for 2MTT and 3MTT at mild steel surface in 5 % HCl

	K_{ads} (L mol^{-1})	Slope	R^2	ΔG_{ads}^0 (kJ mol^{-1})
2MTT	1.11×10^5	0.98	0.997	-39.38
3MTT	0.69×10^5	1.02	0.999	-38.18

As can be seen from Table 5, the addition of the inhibitors causes negative values of ΔG_{ads}^0 , indicating that the adsorption of studied triazoles is a spontaneous process [31]. It is generally accepted that, for values of ΔG_{ads}^0 up to -20 kJ mol^{-1} , the types of adsorption can be regarded as physisorption, and the inhibition acts due to the electrostatic interactions between the charged molecules and the charged metal. For values around -40 kJ mol^{-1} or smaller, they are seen as chemisorption, which is due to the charge sharing or a transfer from the inhibitor molecules to the metal surface to form a covalent bond [32, 33]. The values of ΔG_{ads}^0 in our measurements range from -38.18 to $-39.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in Table 5), and it is suggested that the adsorption of these triazole derivatives involves two types of interaction, chemisorption and physisorption [25].

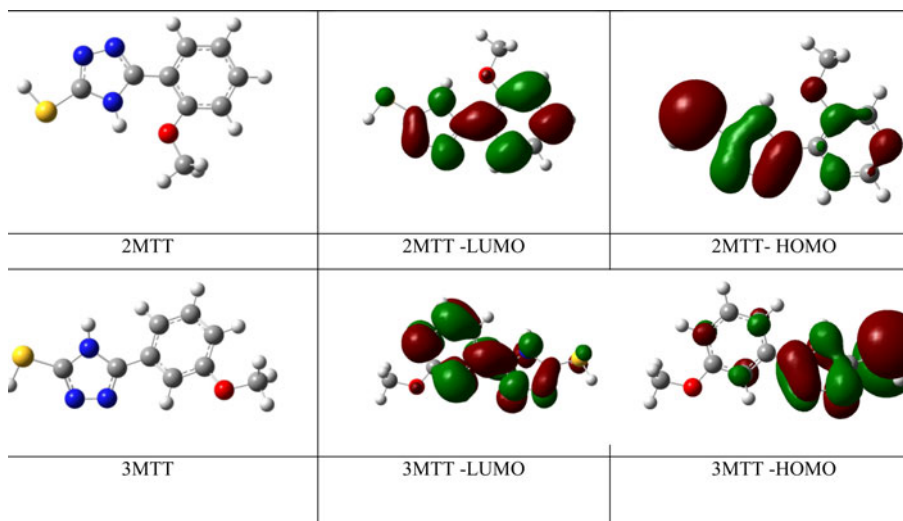
Quantum chemical calculations

To investigate the relationship between the molecular structure of these triazole derivatives and their inhibition effect, quantum chemical calculations were performed.

Globally, E_{HOMO} is often associated with the electron-donating ability of the inhibitor molecule, and higher values of E_{HOMO} are an indication of the greater ease of donating electrons to the unoccupied d orbital of the metal. The value of E_{LUMO} is related to the ability of the molecule to accept electrons, with lower values of

Table 6 Calculated quantum chemical indices of 2MTT and 3MTT

	IE (%)	V (\AA^3)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)
2MTT (2×10^{-4} M)	98.36	180.98	-1.32	-5.76	4.44	6.57
3MTT (4×10^{-4} M)	98.16	180.94	-1.21	-6.11	4.91	5.73

**Fig. 8** Schematic representation of HOMO and LUMO molecular orbital of 2MTT and 3MTT

E_{LUMO} showing that the inhibitor molecule would accept electrons. Consequently, the value of the ΔE gap provides a measure of the stability of the complex formed on the metal surface.

Inspection of Table 6 reveals that the calculated HOMO and LUMO energies are, respectively, -1.32 and -5.76 eV for the 2MTT molecule and -1.21 and -6.11 eV for the 3MTT molecule. These results yield a band gap difference of 0.47 eV in favour of 2MTT, and indicate that 2MTT can easily transfer an electron from the HOMO level to the vacant d orbitals of the iron surface. Furthermore, less negative HOMO energy and the smaller energy gap ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$) are reflected in a stronger chemisorption bond and perhaps greater inhibition efficiency [6, 34].

Moreover, increasing values of E_{HOMO} and μ may facilitate adsorption by influencing the transport process through the adsorbed layer [6]. These results seem to indicate that 2MTT is more efficient than 3MTT. It is worthwhile to note that, for the dipole moment (μ), Khalil [35] considers that lower values of (μ) favor the accumulation of the inhibitor in the surface layer and therefore higher inhibition efficiency. Meanwhile, a survey of the literature reveals that several irregularities have appeared in the case of correlation of the dipole moment with inhibitor efficiency [36, 37]. However, the high compound polarity (dipole moment equal to 5.57 and 6.57 for 3MTT and 2MTT, respectively) facilitates electrostatic interaction

between the electric field, due to the metal charge and the electric moment of these compounds, and contributes to their better adsorption [38].

The HOMO and LUMO electronic density distributions of the two molecules are plotted in Fig. 8. It can be observed that, for the two molecules, the highest values of the HOMO density were found in the vicinity of the sulfur atom, clearly indicating the nucleophilic center is a sulfur atom [5, 6]. Thus, the bond with the metal from sulfur will be easily formed, rather than N or C atoms.

Conclusion

The main conclusions drawn from this study are:

- All studied triazole derivatives showed excellent inhibition properties for the corrosion of mild steel in 5 % HCl solutions, and the inhibition efficiency increases with increasing the concentration of the inhibitors;
- The inhibition ability of these compounds follows the order of 2MTT > 3MTT, and the inhibitor efficiencies determined by polarization, EIS, and weight loss methods are in good agreement.
- The adsorption model obeys the Langmuir adsorption isotherm at 303 K, and the negative values of free energy of adsorption indicated that the adsorption of the triazole molecule is a spontaneous process.
- The values of free energy of adsorption and the calculated quantum chemical suggest that the inhibition behavior of these triazole derivatives involves two types of interaction, chemisorption and physisorption.

References:

1. L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.* **54**, 256 (2005)
2. O. Benali, L. Larabi, S. Merah, Y. Harek, *J. Mater. Environ. Sci.* **2**(1), 39 (2011)
3. L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta* **24**, 337 (2006)
4. O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Methods Mater.* **52**, 280 (2005)
5. L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1371 (2006)
6. O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6130 (2007)
7. O. Benali, M. Mokhtar, *Arab. J. Chem.* **4**, 443 (2011)
8. K. Tebbji, H. Oudda, B. Hammouti, M. Benkaddour, S.S. Al-Deyab, A. Aouniti, S. Radi, A. Ramdani, *Res. Chem. Intermed.* **37**, 985 (2011)
9. Y. Abboud, B. Hammouti, A. Abourriche, A. Bennamara, H. Hannache, *Res. Chem. Intermed.* **38**, 1591 (2012)
10. L. Herrag, M. Bouklah, N.S. Patel, B.M. Mistry, B. Hammouti, S. Elkadiri, M. Bouachrine, *Res. Chem. Intermed.* **38**, 1669 (2012)
11. A.Y. Musa, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, R.T.T. Jalgham, *Res. Chem. Intermed.* **38**, 453 (2012)
12. F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* **51**, 1628 (2009)
13. F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3696 (2007)
14. L. Wang, *Corros. Sci.* **48**, 608 (2006)
15. M.A. Quraishi, D. Jamal, *Mater. Chem. Phys.* **68**, 283 (2001)

16. F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* **152**, 237 (1999)
17. R. Dennington, T. Keith, J. Millan, *Gauss View, Version 5* (Semichem Inc., Shawnee Mission, 2009)
18. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.1.* (Gaussian Inc., Wallingford, 2009)
19. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988)
20. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993)
21. T.H. Dunning, P.J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, ed. by H.F. Schaefer III (Plenum, New York, 1976), p. 1–28
22. W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* **21**, 647 (1981)
23. A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* **22**, 611 (1982)
24. S. Zhang, Z. Tao, W. Li, B. Hou, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6757 (2009)
25. O. Benali, L. Larabi, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *J. Mater. Sci.* **41**, 7064 (2006)
26. H.B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 2304 (2012)
27. F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* **42**, 127 (2000)
28. T. Szauer, A. Brand, *Electrochim. Acta* **26**, 1219 (1981)
29. S. Sankarapavinasam, F. Pushpanaden, M. Ahmed, *Corros. Sci.* **32**, 193 (1991)
30. D. Landot, *Corrosion and Metals Surface Chemistry* (Alden Press, Oxford, 1993), p. 495
31. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* **47**, 2915 (2005)
32. Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, *Corros. Sci.* **18**, 953 (1978)
33. A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 919 (2006)
34. H.F. Finley, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 259 (1960)
35. N. Khalil, *Electrochim. Acta* **48**, 2635 (2003)
36. G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **578**, 79 (2002)
37. K.F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* **50**, 2515 (2005)
38. K.F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.* **240**, 327 (2005)

Inhibition of mild steel corrosion in 5 % HCl solution by 5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole-3-thione

H. B. Ouici · O. Benali · Y. Harek · L. Larabi ·
B. Hammouti · A. Guendouzi

Received: 22 June 2012 / Accepted: 29 August 2012
© Springer Science+Business Media B.V. 2012

Abstract A new corrosion inhibitor, namely 5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole-3-thione (5-HTT), has been synthesized and its influence on corrosion inhibition of mild steel in 5 % HCl solution has been studied using weight loss method and electrochemical measurements. Potentiodynamic polarization measurements clearly reveal that the investigated inhibitor is of mixed type, and it inhibits the corrosion of the steel by blocking the active site of the metal. Changes in impedance parameters were indicative of adsorption of 5-HTT on the metal surface, leading to the formation of protective films. The degree of the surface coverage of the adsorbed inhibitors was determined by weight loss measurements, and it was found that the adsorption of these inhibitors on the mild steel surface obeys the Langmuir adsorption isotherm. The effect of the temperature on the corrosion behavior with addition of 5×10^{-4} M of the inhibitor was studied in the temperature range 30–60 °C. The reactivity of this compound was analyzed through theoretical calculations based on density functional theory to explain the different efficiency of these compounds as a corrosion inhibitor.

H. B. Ouici · A. Guendouzi
Département de Chimie, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Tahar Moulay,
Saïda, Algeria

O. Benali (✉)
Département de Biologie, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Tahar Moulay,
Saïda, Algeria
e-mail: benaliomar@hotmail.com

Y. Harek · L. Larabi
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abou Bakr Belkaïd, Tlemcen, Algeria

B. Hammouti
Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, Faculté des Sciences, Université Mohamed
Premier, Oujda, Morocco

Keywords Mild steel · 5-(2-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole-3-thione (5-HTT) · Inhibition corrosion · 5 % HCl · Adsorption

Introduction

Acid solutions are widely used for industrial cleaning, oil well acidification, and pickling [1]. The corrosion of steel in such environments and its inhibition constitute a complex problem of process. Generally, using organic inhibitors to mitigate corrosion of mild steel in acidic media is highly cost effective [2, 3]. Recently, the inhibition of steel in acid solutions by different types of organic inhibitors has been extensively studied [4–10]. A perusal of the literature on acid corrosion inhibitors reveals that most organic substances employed as corrosion inhibitors can adsorb on the metal surface through heteroatoms, such as nitrogen, oxygen, sulfur, and phosphorus, multiple bonds or aromatic rings and block the active sites decreasing the corrosion rate [11–13].

Moreover, nitrogen-containing heterocyclic substances such as triazole-type compounds are considered to be effective corrosion inhibitors in acidic media [14–19]. In view of the excellent performance of triazole-type organic compounds, the present authors have synthesized a triazole-based inhibitor bearing phenyl, mercapto and hydroxyl groups in the same molecule, with the objective of evaluating its corrosion inhibition properties on mild steel in 5 % HCl solution. The thermodynamic parameters for the inhibiting process of the synthesized triazole-type inhibitor were calculated and discussed.

Experimental

Materials

Mild steel, composed of (wt%): C \leq 0.1 %, Si \leq 0.03 %, Mn \leq 0.2 %, P \leq 0.02 %, Cr \leq 0.05 %, Ni \leq 0.05 %, Al \leq 0.03 %, and the remainder iron, was used as the working electrode for all studies.

The acid solutions were made from AR grade HCl. Appropriate concentration of acid was prepared by using double-distilled water.

Inhibitor

1,2,4-triazole derivative has been synthesized in the laboratory as shown in Fig. 1 via aromatic carboxylic acid hydrazide intermediate [20, 21]. The aromatic carboxylic acid is first esterified in the presence of concentrated H₂SO₄ and absolute ethanol. The corresponding acid ester is then treated with 80 % hydrazine hydrate in the presence of absolute ethanol as solvent that resulted in the formation of corresponding carboxylic acid hydrazide in equimolar proportions. The resulting hydrazide is treated with potassium thiocyanate in acidic medium which resulted in the formation of thiosemicarbazide and the yields were quantitative. Cyclization of the thiosemicarbazide in the

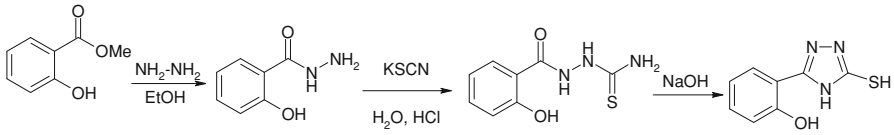


Fig. 1 Scheme of synthesis of 5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole-3-thione (**5-HTT**)

presence of NaOH resulted in the formation of the corresponding carboxylic acid-1,2,4-triazole-3-thiol derivative [22]. The obtained compound was purified and analyzed by IR and NMR spectroscopies before use.

Weight loss measurements

For the weight loss measurements, the experiments were carried out in solution of 5 % HCl acid (uninhibited and inhibited) on mild steel. Sheets with dimensions 15 mm × 11.8 mm × 1.8 mm were used. They were polished successively with different grades of emery paper up 1,000 grade. Each run was carried out in a glass vessel containing 100 ml of the test solution. A clean weight mild steel sample was completely immersed at an inclined position in the vessel. After 1 h of immersion in 5 % HCl with and without addition of inhibitor at different concentrations, the specimen was withdrawn, rinsed with distilled water, washed with ethanol, dried, and weighed. The weight loss was used to calculate the corrosion rate in milligrams per square centimeter per hour.

Electrochemical measurements

Electrochemical experiments were carried out in a glass cell (CEC/TH-Radiometer) with a capacity of 500 ml. A platinum electrode and a saturated calomel electrode (SCE) were used as a counter electrode and a reference electrode. The working electrode was in the form of a disk cut from mild steel under investigation and was embedded in a Teflon rod with an exposed area of 0.5 cm².

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and linear polarization were conducted in an electrochemical measurement system (VoltaLab40) which comprises a PGZ 301 potentiostat, a personal computer, and VoltaMaster 4 and Zview software.

The potentiodynamic current–potential curves were recorded by changing the electrode potential automatically from −750 to −350 mV with a scanning rate of 0.5 mV s^{−1}. The polarization resistance (R_p) measurements were performed by applying a controlled potential scan over a small range, typically ±20 mV with respect to E_{corr} . The resulting current is linearly plotted versus potential, the slope of this plot at E_{corr} being the R_p . All experiments were carried out in freshly prepared solution at constant temperatures, 30, 30, 40, and 60 ± 0.1 °C using a thermostat.

The a.c. impedance measurements were performed at corrosion potentials (E_{corr}) over a frequency range of 10 kHz–40 mHz, with a signal amplitude perturbation of 10 mV. Nyquist plots were obtained.

Theoretical calculations

All calculations were done by GAUSSIAN 09W software [23], using the B3LYP functional [24] and a 6-31G* basis set [24]. The B3LYP, a version of DFT method, uses Becke's three-parameter functional (B3) and includes a mixture of HF with DFT exchange terms associated with the gradient corrected correlation functional of Lee, Yang, and Parr (LYP) [24].

Results and discussion

Weight loss measurements

Values of the inhibition efficiency and corrosion rate obtained from the weight loss measurements of mild steel for different concentrations of 5-HTT in 5 % HCl at 30 °C after 1 h of immersion are given in Table 1. The inhibition efficiency is defined as follows:

$$P \% = \frac{W_{\text{corr}} - W'_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

where W_{corr} and W'_{corr} are the corrosion rates of steel due to the dissolution in 5 % HCl in the absence and the presence of definite concentration of inhibitor, respectively.

It is obvious from Table 1 that the 5-HTT inhibits the corrosion of mild steel in 5 % HCl solution at all concentrations used in this study, and that the corrosion rate (W) is seen to decrease continuously with increasing additive concentration at 30 °C. Indeed, corrosion rate values of mild steel decrease when the inhibitor concentration increases while P (%) values of 5-HTT increase with the increase of the concentration; the maximum P (%) of 97 % is achieved at 5.10^{-4} M. The inhibition of corrosion of mild steel by 5-HTT can be explained in terms of adsorption on the metal surface. This compound can be adsorbed on the metal surface by the interaction between lone pairs of electrons of nitrogen and sulfur atoms of the inhibitor and the metal surface. This process is facilitated by the presence of vacant orbitals of low energy in iron atom, as observed in the transition group metals [4, 10].

Table 1 Corrosion rate of mild steel and inhibition efficiency for different concentrations of 5-HTT for the corrosion of mild steel in 5 % HCl

	Conc. (M)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	P (%)
Blank		5.50	–
5-HTT	1×10^{-4}	2.03	63.10
	2×10^{-4}	0.75	86.36
	3×10^{-4}	0.39	92.90
	4×10^{-4}	0.23	95.82
	5×10^{-4}	0.18	96.73

Polarization measurements

Potentiodynamic anodic and cathodic polarization scans were carried out at 30 ± 0.1 °C in 5 % HCl with different concentrations of 5-HTT. Anodic and cathodic polarization curves in the absence and in the presence of inhibitors at different concentrations after 1 h of immersion and at 30 °C are shown in Fig. 2.

Table 2 gives the values of kinetic corrosion parameters as the corrosion potential E_{corr} , corrosion current density I_{corr} , Tafel slope b_c , and inhibition efficiency for the corrosion of mild steel in 5 % HCl with different concentrations of 5-HTT.

The corrosion current densities were estimated by Tafel extrapolation of the cathodic curves to the open circuit corrosion potential. The inhibition efficiency was then calculated using the expression:

$$P\% = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (2)$$

where I_{corr}^0 is the corrosion current density in uninhibited acid and I_{corr} is the corrosion current density in inhibited acid.

Table 2 shows that an increase in inhibitor concentration is resulted in increased inhibition efficiency. It is evident from the results that:

- I_{corr} values decrease considerably in the presence of inhibitor. Thus, P (%) increases with inhibitor concentration, reaching the values 96.02 at 5×10^{-4} M.
- The values of b_c and E_{corr} remained almost unchanged on increasing the concentration of 5-HTT.
- In the anodic range (Fig. 1), 5-HTT influenced the anodic reactions for an overvoltage higher than E_{corr} . This result indicated that 5-HTT exhibits both

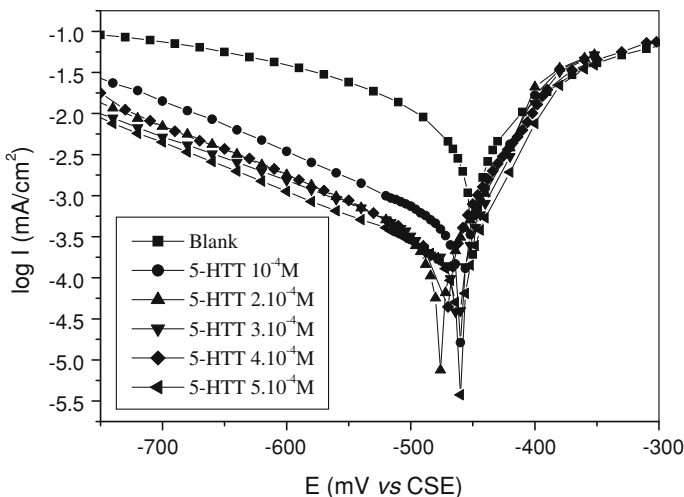


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves for mild steel in 5 % HCl containing different concentrations of 5-HTT at 30 °C

Table 2 Electrochemical parameters and the corresponding inhibition efficiencies for the corrosion of mild steel in 5 % HCl containing different concentrations of 5-HTT at 30 °C

	Conc. (M)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} (mA cm ⁻²)	b_c (mV dec ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	P_I (%)	P_R (%)
Blank		-450	6.28	180	4.08	-	-
5HTT	10 ⁻⁴	-464	0.75	153	14.52	88.06	71.90
	2.10 ⁻⁴	-480	0.45	168	40.05	92.83	89.81
	3.10 ⁻⁴	-468	0.40	178	43.50	93.63	90.62
	4.10 ⁻⁴	-478	0.36	156	49.20	94.27	91.70
	5.10 ⁻⁴	-469	0.25	172	72.05	96.02	94.33

Table 3 Impedance parameters and inhibition efficiency for the corrosion of mild steel in 5 % HCl containing different of different concentrations of 5-HTT at 30 °C

Conc. (Mol/l)	Q (s ⁿ Ω^{-1} cm ⁻²)	n	R_t (Ω cm ²)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	P (%)
Blank	4.2×10^{-4}	0.83	3.60	111.06	-
10 ⁻⁴	2.6×10^{-4}	0.81	12.86	68.27	72.00
2 \times 10 ⁻⁴	2.3×10^{-4}	0.81	39.4	73.30	90.86
3 \times 10 ⁻⁴	2.7×10^{-4}	0.75	43.11	61.19	91.65
4 \times 10 ⁻⁴	2.2×10^{-4}	0.77	46.93	56.12	92.33
5 \times 10 ⁻⁴	1.8×10^{-4}	0.78	65.46	51.43	94.50

cathodic and anodic inhibition effects. This suggested a mixed-type control and 5-HTT mainly acts as a mixed-type inhibitor in 5 % HCl, the same phenomenon has been reported by Bentiss et al. [25] with 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole in 1 M HCl.

Linear polarization technique was performed in 5 % HCl with various concentrations of 5-HTT. The corresponding R_p values of mild steel in the absence and in the presence of different concentrations are also given in same table (Table 2). It is apparent that R_p increases with increasing inhibitor concentration. The inhibition percentage (P %) calculated from R_p values are also presented in Table 2. We remark that P % increases with increasing concentration of inhibitor and attains 94.33 % for the optimal concentration. The inhibition efficiency of corrosion of cold rolled steel is calculated by R_p as follows:

$$P \% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (3)$$

where R_p and R'_p are the R_p values without and with inhibitor, respectively.

AC impedance studies

Nyquist plots of mild steel in 5 % HCl in the presence and absence of additive are given in Fig. 3. These curves have obtained after 1 h of immersion in the

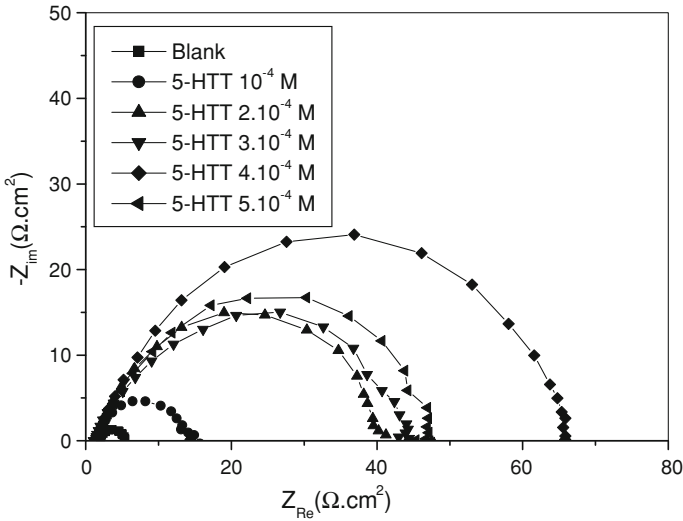


Fig. 3 Nyquist plots for mild steel 5 % HCl solution in the absence and in the presence of different concentrations of 5-HTT at 30 °C

corresponding solution. All the plots display a single capacitive loop. Impedance parameters derived from the Nyquist plots, percent inhibition efficiencies, P (%) and the equivalent circuit diagram are given in Table 2 and Fig. 4, respectively. The circuit consists of a constant phase element (CPE) Q , in parallel with a resistor R_t . The use of CPE-type impedance has been extensively described [26–28]

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \tag{4}$$

The above equation provides information about the degree of non-ideality in capacitance behavior. Its value makes it possible to differentiate between the behavior of an ideal capacitor ($n = 1$) and of a CPE ($n < 1$).

The percent inhibition efficiency is calculated by charge transfer resistance obtained from Nyquist plots, according to the equation:

$$P\% = \frac{R'_t - R_t}{R'_t} \times 100 \tag{5}$$

where R_t and R'_t are the charge transfer resistance values without and with inhibitor, respectively.

Considering that a CPE may be considered as a parallel combination of a pure capacitor and a resistor that is inversely proportional to the angular frequency, the value of capacitance, C_i , can thus be calculated for a parallel circuit composed of a CPE (Q) and a resistor (R_t), according to the following formula [29, 30]:

$$Q = \frac{(C R_t)^n}{R_t} \tag{6}$$

Table 4 Some parameters of the linear regression between C/θ and C at different temperatures

Temperature (K)	$1/K$	Slope	R^2	ΔG_{ads} (kJ/mol)
303	2.71×10^{-5}	0.980	0.999	-36.61
313	3.51×10^{-5}	0.994	0.998	-37.14
323	5.09×10^{-5}	0.996	0.999	-37.33

Table 5 Values of corrosion rates and inhibition efficiency for different concentrations of 5-HTT at various concentrations

Temperature (K)	Conc. (Mol/l)	W (mg cm ⁻² h)	E_w (%)
303	Blank	5.50	-
	10^{-4}	2.03	63.10
	2.10^{-4}	0.75	86.36
	3.10^{-4}	0.39	92.90
	4.10^{-4}	0.23	95.82
	5.10^{-4}	0.18	96.73
313	Blank	9.33	-
	10^{-4}	4.03	56.81
	2.10^{-4}	1.32	85.85
	3.10^{-4}	0.88	90.57
	4.10^{-4}	0.82	91.21
	5.10^{-4}	0.49	94.75
323	Blank	14.15	-
	10^{-4}	9.74	31.17
	2.10^{-4}	3.53	75.05
	3.10^{-4}	1.94	86.29
	4.10^{-4}	1.73	87.77
	5.10^{-4}	1.21	91.45
333	Blank	24.90	-
	10^{-4}	27.40	-10.04
	2.10^{-4}	22.90	08.03
	3.10^{-4}	9.28	62.73
	4.10^{-4}	3.40	86.34
	5.10^{-4}	2.71	89.11

The impedance spectra of mild steel in 5 % HCl with and without inhibitor were analyzed by using the circuit in Fig. 4, and the double layer capacitance (C_{dl}) was calculated in terms of Eq. (6). Values of elements of the circuit corresponding to different corrosion systems, including values of C_{dl} , are listed in Table 3. As can be seen from this table, the increase in resistance, in the presence of 5-HTT compared to HCl alone, is related to the corrosion protection effect of the molecules. The value of C_{dl} decreases in the presence of these inhibitors, suggesting that the 5-HTT molecules function by adsorption at the metal solution/interface [31]. It is important

Fig. 4 The equivalent circuit of the impedance spectra obtained for 5-HTT

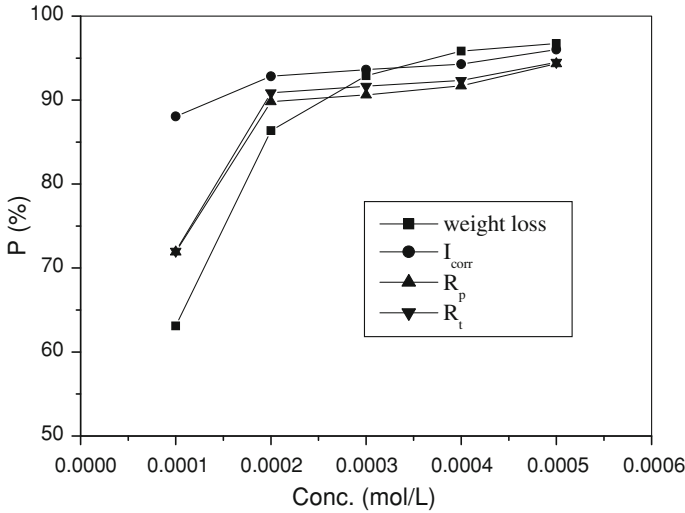
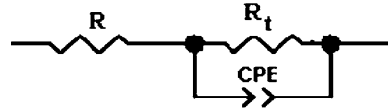


Fig. 5 Variation of P % evaluated by different methods

to point out that, in the presence of 5-HTT, n decreases with the increase of the concentration and reaches a value of 0.78. This shows an increase of the surface inhomogeneity as a result of the inhibitor’s adsorption.

Globally, the inhibition efficiency measured for different methods was estimated at about 90 % at very low concentrations (2×10^{-4} M), and the inhibition efficiency obtained from weight loss and electrochemical measurements are in good agreement (Fig. 5).

Effect of immersion time on corrosion of mild steel

In order to assess the stability of inhibitive behavior of inhibitors on a time scale, weight loss measurements were performed in 5 % HCl in absence and presence of 5-HTT at 5×10^{-4} M for different immersion time at temperature 303 K (Fig. 6). Inhibition efficiency was plotted against immersion time as seen from Fig. 7.

From the Fig. 7, we can see that the inhibition efficiency of 5-HTT increased with immersion time and stabilized after 240 min. The increase in the inhibition efficiency may be due to the adsorption of 5-HTT to form an adherent film on the metal surface and suggests that the coverage of the metal surface with this film decreases the double layer thickness. The augmentation in the inhibition efficiency values may be due to the gradual replacement of water molecules by the adsorption of the 5-HTT molecules on the metal surface, decreasing the extent of dissolution reaction [6, 10, 32].

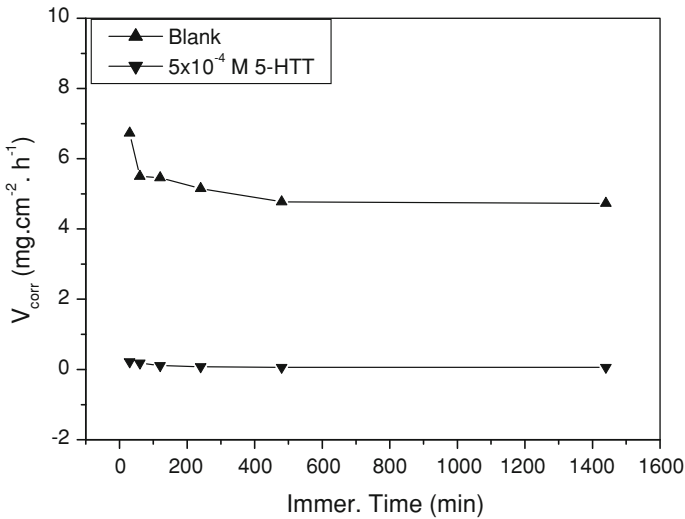


Fig. 6 Corrosion rate of mild steel with and without 5×10^{-4} M of 5-HTT at different immersion time

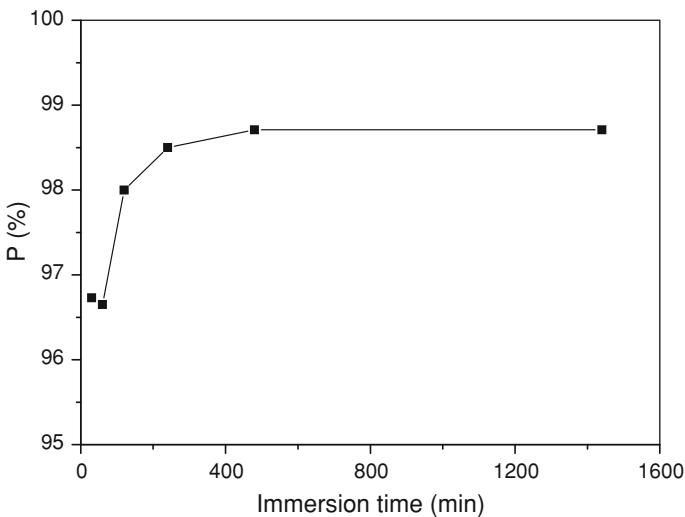
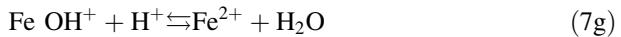
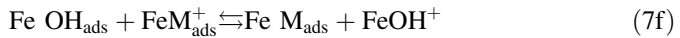
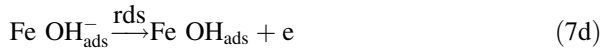
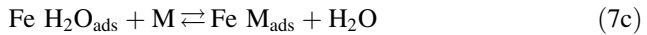
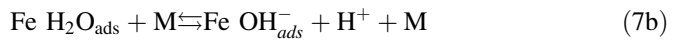


Fig. 7 Variation of P % versus the immersion time

The inhibition of corrosion of mild steel by 5-HTT can be explained in terms of adsorption on the metal surface. This compound can be adsorbed on the metal surface by the interaction between lone pairs of electrons of nitrogen and sulfur atoms of the inhibitor and the metal surface or via interaction of 5-HTT with already adsorbed chloride ions [6, 33]. This process is facilitated by the presence of vacant orbitals of low energy in iron atom, as observed in the transition group metals [10]. Ashassi-Sorkhabi and Nabavi-Amri [34] proposed the following mechanism

involving two adsorbed intermediates to account for the retardation of Fe anodic dissolution in the presence of an inhibitor:



where *M* represents the inhibitor species.

Considering the inhomogeneous nature of metallic surfaces resulting from the existence of lattice defects and dislocations, a corroding metal surface is generally characterized by multiple adsorption sites having activation energies and heats of adsorption. Inhibitor molecules may thus be adsorbed more readily at surface active sites having suitable adsorption enthalpies. According to the detailed mechanism above, displacement of some adsorbed water molecules on the metal surface by inhibitor species to yield the adsorbed intermediate FeM_{ads} (Eq. 7c) reduces the amount of the species $\text{FeOH}_{\text{ads}}^-$ available for the rate-determining steps and consequently retards Fe anodic dissolution [35].

Adsorption isotherms

The inhibitor efficiency depends on the type and number of active sites at metal surface, the charge density, the molecular size of the inhibitor, the metal–inhibitor interaction, and the metallic complex formation. The adsorption isotherm can give information on the metal–inhibitor interaction. The adsorption isotherm can be derived from the curve surface coverage against inhibitor concentration. Surface coverage was estimated as in Eq. 1. The θ values for different inhibitor concentrations are tested by fitting to various isotherms. By far the best fit was obtained with the Langmuir isotherm. According to this isotherm θ is related to concentration inhibitor *C* via:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \tag{7}$$

$$\text{with } K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \tag{8}$$

where *K* is the adsorptive equilibrium constant and ΔG_{ads}^0 the free energy of adsorption.

It was found that Fig. 8 (plot of $\frac{C}{\theta}$ vs. *C*) gives straight lines with slope equal or nearly equal to 1.00 for three temperatures (303, 313, and 323 K) and intercepts provide the calculation of the values of *K* are given in Table 4. The obtained results indicate that the adsorption of compound under consideration on mild steel/acidic solution interface follows the Langmuir adsorption isotherm.

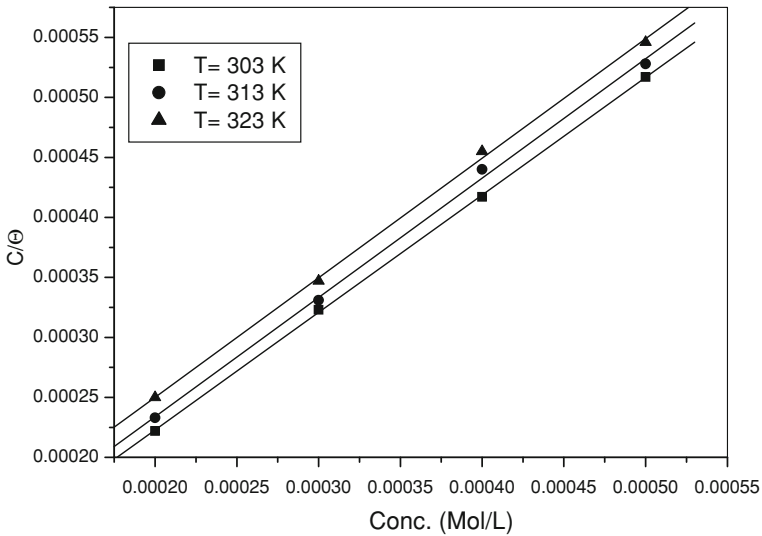


Fig. 8 Dependence of $\frac{C_i}{C_0}$ on the concentration of 5-HTT in 5 % HCl at different temperatures

Inspection of the data of Table 4 shows the following adsorption characteristics of 5-HTT in 5 % HCl:

- Values of slopes are nearly to the unity indicating that each molecule of the inhibitor is attached to one active site of the steel surface.
- It could be found that K_{ads} decreased with increasing temperature. This is as a result of the improvement for the desorption of 5-HTT from the steel surface suggesting that the inhibitor is physically adsorbed on the metal surface [36].
- All values of negatives ΔG_{ads} show that the adsorption of 5-HTT is a spontaneous process under the experimental conditions described and also the strong interaction between inhibitor molecules and the metal surface [6, 37].
- It generally accepted that the values of ΔG_{ads} up to -20 kJ mol^{-1} , the types of adsorption were regarded as physisorption, the inhibition acts due to the electrostatic interactions between the charged molecules and the charged metal, while the values around -40 kJ mol^{-1} or smaller, were seen as chemisorption, which is due to the charge sharing or a transfer from the inhibitor molecules to the metal surface to form a covalent bond [38, 39]. The values of ΔG_{ads} in our measurements range from -36 to -37 kJ mol^{-1} (in Table 4), it is suggested that the adsorption of these triazole derivatives involves two types of interaction, chemisorption and physisorption.

Effect of temperature on corrosion of mild steel

To investigate the mechanism of inhibition and to calculate the activation energies of the corrosion process, weight loss measurements were taken at various temperatures

in the absence and the presence of different concentrations of 5-HTT. Corresponding data are given in Table 2.

From this table, we can see that, in the studied temperature range (30–60 °C), the corrosion rate increases with increasing temperature both in uninhibited and inhibited solutions and the values of the inhibition efficiency of 5-HTT decrease with increasing concentration. Thus, the corrosion rate of mild steel increases more rapidly with temperature in the absence of the inhibitor. For the lower concentration (10^{-4}) at temperatures 303, 313, and 323 K, the inhibitor stimulates the corrosion of mild steel at 333 K.

The activation parameters for the corrosion process were calculated from an Arrhenius type plot according to the following equation:

$$\ln V_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \log A \tag{9}$$

where E_a is the apparent activation energy, A the pre-exponential factor, R the universal gas constant, and T the absolute temperature.

The variations of the logarithm of the corrosion rate of mild steel ($\ln V_{\text{corr}}$) in 5 % HCl containing various concentrations of 5-HTT used with reciprocal of the absolute temperature are presented in Fig. 9. Straight lines with coefficients of correlation (c.c.) up to to 0.98 are obtained.

The calculated values of E_a and pre-exponential factor A are recorded in Table 6.

Table 6 shows that the values of E_a for inhibited solution are higher than that for the uninhibited solution. The values of A in the presence of MMI are higher than that in uninhibited solution. It is clear from Eq. (9) that the higher E_a and the lower A lead to the lower corrosion rate. In general, the effect of E_a on mild steel corrosion

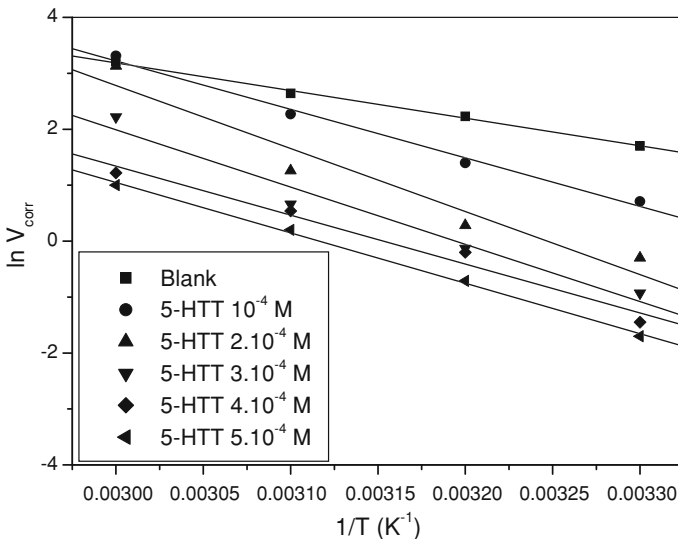


Fig. 9 $\ln V_{\text{corr}}$ versus $1/T$ for cold-rolled steel dissolution in 5 % HCl in the presence and the absence of different concentrations of 5-HTT

Table 6 The values of activation parameters for steel in 5 % HCl in the absence and the presence of different concentrations of 5-HTT

Conc. (Mol/l)	Pre-exponential factor (mg cm ⁻² h)	E_a (kJ/mol)
Blank	7.63×10^7	41.45
10^{-4}	4.95×10^{12}	72.08
2.10^{-4}	7.78×10^{15}	93.70
3.10^{-4}	1.60×10^{14}	85.13
4.10^{-4}	9.60×10^{11}	72.75
5.10^{-4}	1.57×10^{12}	74.91

is larger than that of A on mild steel corrosion. In the present study, values of E_a and A vary in a similar manner and, therefore, the combined effect of E_a and A results in an increase of corrosion rate with temperature. The same behavior has been reported by Ahamad et al. [40]. It is noted that, in our previous work with 2-mercapto 1-methyl imidazole in the same medium and metal [41], we have noted the same phenomenon.

Theoretical calculations

In order to compare these results with those obtained in our previous work for the same mild steel and the same medium [41], we have performed the experiments in the same conditions. From Table 1 (weight loss measurement) and results given with 2-mercapto 1-methyl imidazole (MMI) [41], we can see that the value of the inhibition efficiency is 94 % for MMI at 5×10^{-3} M and 97 % for 5-HTT at 5×10^{-4} M (Table 5).

It is clear that the inhibition efficiency depends on many factors [42], including the number of adsorption centers, mode of interaction with metal surface, molecular size and structure [37], and in order to give further insight into the experimental results, different quantum parameters, such as chemical potential (PC), molecular volume (V), highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) energies, LUMO–HOMO energy gap ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) and dipole moment (μ) of the two molecules, are calculated. Table 7 gives the corresponding data.

It is known that the value of E_{HOMO} is often associated with the electron-donating ability of the inhibitor molecule, higher values of E_{HOMO} is an indication of the greater ease of donating electrons to the unoccupied d orbital of metal. The value of E_{LUMO} is related to the ability of the molecule to accept electrons, lower values of E_{LUMO} shows the inhibitor molecule would accept electrons. Consequently, the value of the ΔE gap provides a measure for the stability of the formed complex on

Table 7 Calculated quantum chemical parameters of 5-HTT and MMI derivatives

	IE (%)	CP	V (A ^{o3})	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)
5-HTT	94	-3.80	161.29	-6.03	-1.57	4.46	4.74
MMI	97	-2.73	102.67	-5.77	0.31	6.08	3.31

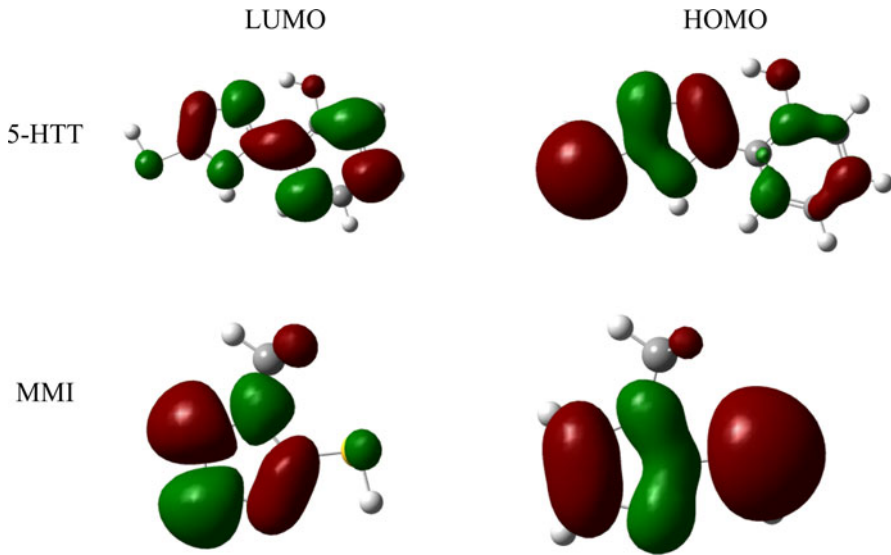


Fig. 10 Schematic representation of HOMO and LUMO molecular orbital of 5-HTT and MMI

the metal surface. The lower the value of ΔE , the higher the stability for the formed complex. The value of ΔE for 5-HTT and MMI are 4.46 and 6.08 eV, respectively.

These results yield to a band gap difference of 1.62 eV in favor of 5-HTT and indicate that 5-HTT can easily transfer an electron from the HOMO level to the vacant *d*-orbitals of the iron surface. Furthermore, less negative HOMO energy and the smaller energy gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) are reflected in a stronger adsorption and greater inhibition efficiency [43]. Moreover, increasing values of E_{HOMO} and μ may facilitate adsorption by influencing the transport process through the adsorbed layer [44]. On the other hand, frontier orbital theory may be used to predict the adsorption centers of the inhibitor molecule [8]. The HOMO and LUMO electronic density distributions of the two molecules are plotted in Fig. 10. It is observed that, for the two molecules, the highest values of the HOMO density were found in the vicinity of the sulfur atom, clearly indicating that the nucleophilic center is sulfur atom. Thus, the bond with the metal from sulfur will be easily formed, rather than N or C atoms.

Moreover, increasing values of E_{HOMO} , dipole moment (μ), PC and V may facilitate adsorption by influencing the transport process through the adsorbed layer [44], and facilitate electrostatic interaction between the electric field due to the metal charge and the electric moment of these compounds [45].

Conclusions

It can be concluded as follows:

- The -(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole-3-thione (5-HTT) was found to perform in 5 % HCl.

- Polarization studies showed that the compounds under investigation were mixed type inhibitors.
- The inhibition efficiency of 5-HTT increased with the concentration and reached a maximum at 5×10^{-4} M.
- The weight loss, EIS, polarization curves, and linear polarization were in good agreement.
- Adsorption of inhibitor molecules on the mild steel surface from 5 % HCl followed the Langmuir isotherm.
- $P\%$ of 5-HTT decreased with increasing temperature and their addition led to increase of the activation corrosion energy.
- Theoretical calculation results confirm the higher inhibition efficiency of 5-HTT relatively to MMI.

References

1. H. Wang, H. Fan, J. Zheng, *Mater. Chem. Phys.* **77**, 655–661 (2002)
2. G. Schmitt, *Br. Corros. J.* **19**, 165–176 (1984)
3. L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.* **54**, 256–262 (2005)
4. O. Benali, L. Larabi, S. Merah, Y. Harek, *J. Mater. Environ. Sci.* **2**(1), 39–48 (2011)
5. L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta* **24**, 337–346 (2006)
6. O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Met. Mat.* **52**, 280–285 (2005)
7. L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1371–1378 (2006)
8. O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6130–6139 (2007)
9. L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* **52**, 3042–3051 (2010)
10. O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.* **4**, 443–448 (2011)
11. H. Zarrok, H. Oudda, A. Zarrouk, R. Salghi, H. Hammouti, M. Bouachrine, *Der. Pharm. Chem.* **3**, 576–590 (2011)
12. M. Benabdellah, A. Tounsi, K.F. Khaled, B. Hammouti, *Arab. J. Chem.* **4**, 17–24 (2011)
13. I. Elouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M. Bouachrine, *J. Mater. Environ. Sci.* **1**, 1–8 (2010)
14. F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* **51**, 1628–1635 (2009)
15. F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3696–3704 (2007)
16. L. Wang, *Corros. Sci.* **48**, 608–616 (2006)
17. M.A. Quraishi, J. Danish, *Mater. Chem. Phys.* **68**, 283–287 (2001)
18. H. Wang, R. Liu, J. Xin, *Corros. Sci.* **46**, 2455–2466 (2004)
19. S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta* **49**, 811–820 (2004)
20. T.B. Johanson, L.H. Chernoff, *J. Am. Chem. Soc.* **6**, 1156 (1912)
21. M. Amir, K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.* **39**, 535 (2004)
22. R. Agrawal, S.S. Pancholi, *Der. Pharm. Chem.* **3**, 32–40 (2011)
23. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 2009 (Revision D.1)*, Gaussian Inc., Pittsburgh (2009)
24. S.G. Zhang, W. Lei, M.Z. Xia, F.Y. Wang, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **732**, 175–182 (2005)
25. F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengenbre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* **161**, 194–202 (2000)
26. M. Hukovic-Metikos, R. Babic, Z. Grutac, *J. Appl. Electrochem.* **32**, 35–41 (2002)
27. F. Mansfeld, *Corrosion* **37**, 301 (1981)

28. E. McCafferty, *Corros. Sci.* **39**, 243–254 (1997)
29. X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1847–1853 (1999)
30. H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, *Corros. Sci.* **45**, 867–882 (2003)
31. S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.V.K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1478–1483 (1995)
32. F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* **42**, 127–146 (2002)
33. N. Hackerman, E.S. Snavely, J. Payne, *Electrochem. Soc.* **113**, 677–681 (1966)
34. H. Ashassi-Sorkhabi, S.A. Nabavi-Amri, *Acta Chim. Slov.* **47**, 507–517 (2000)
35. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corr. Sci.* **52**, 198–204 (2010)
36. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* **47**, 2915–2931 (2005)
37. O. Benali, L. Larabi, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *J. Mater. Sci.* **41**, 7064–7073 (2006)
38. Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, *Corros. Sci.* **18**, 953–960 (1978)
39. S. Zhang, Z. Tao, W. Li, B. Hou, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6757–6763 (2009)
40. I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* **52**, 1472–1481 (2010)
41. H.B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 2304–2319 (2012)
42. A.K. Mohamed, T.H. Raha, N.N.H. Moussa, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **127**, 375 (1990)
43. H.F. Finley, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 259–263 (1960)
44. M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* **43**, 951–962 (2001)
45. K. Babić-Samardžija, K.F. Khaled, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.* **240**, 327–340 (2005)

Résumé

Les hétérocycles sont largement utilisés dans des solutions acides pour éviter la corrosion de métaux dans le processus de décapage à l'acide et le nettoyage industriel. Ces composés riches en hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène constituent un intérêt particulier, de part leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés biologiques remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles triazoles tels les triazole-thiones sont connus pour leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion en milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire ou stopper la corrosion des métaux exposés aux milieux agressifs.

Ce travail décrit la synthèse et l'évaluation du pouvoir protecteur d'une série de composés organiques hétérocycliques de la famille triazole-thiones vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique. L'effet de l'addition de ces composés sur la corrosion de cet acier a été étudié en utilisant les mesures de pertes de poids, l'impédance électrochimique et les courbes de polarisations dans un domaine de température de 30 à 60 °C.

Mots clés : Triazole, Acier doux, Inhibiteur, Corrosion.

المخلص

المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة تستخدم على نطاق واسع في المحاليل الحمضية لمنع تآكل المعادن في عملية التنظيف الحمضي والتنظيف الصناعي. هذه المركبات الغنية بذرات الغير متجانسة مثل الكبريت ، النيتروجين والأوكسجين تشكل أهمية خاصة، وذلك لتنوع طرق تركيبها و خواصها البيولوجية الملحوظة. في الواقع، العديد من المركبات الحلقية من نوع التريازول معروفه بقدرتها تثبيطية اتجاه التآكل في الوسط الحمض، و ذلك عند أضافتها بتركيزات منخفضة، تستطيع الحد وربما وقف تآكل المعادن المعرضة للأوساط.

هذا العمل يصف تركيب و تقييم القوة التثبيطية لسلسلة من المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة من عائلة التريازول تيون اتجاه تآكل الفولاذ الطري في وسط حمض الهيدروكلوريك. وقد تم دراسة تأثير إضافة هذه المركبات على تآكل الفولاذ باستخدام قياسات فقدان الوزن، ومقاومة الكهروكيميائية ومنحنيات الاستقطاب في مجال درجة حرارة تتراوح من 30 60 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: تريازول، فولاذ الطري، مثبط، تآكل.

Abstract

Heterocyclic compounds are widely used in acid solutions to prevent corrosion of metals in the process of acid pickling and industrial cleaning. These compounds rich in heteroatom's such as sulfur, nitrogen and oxygen are of particular interest, due to their various methods of synthesis and their remarkable biological properties. Indeed, many heterocyclic triazoles such as triazole-thiones are known for their inhibitory effect towards the corrosion in acidic medium, when added in low concentration, they can reduce or stop the corrosion of metals exposed to aggressive environments.

This work describes the synthesis and evaluation of the protective power of a series of organic compounds of the triazole-thiones family towards the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium. The effect of the addition of these compounds on the corrosion this mild steel has been studied using weight loss measurements, electrochemical impedance and polarization curves at temperature range 30 - 60 °C.

Keywords: Triazole, Mild steel, Inhibitor, Corrosion.