

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE1

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : 114/DS/ 2019

Série : 11/CH/ 2019

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

CHIMIE

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

THEME

Inhibiteurs de corrosion d'acier et d'alliage d'aluminium

PRESENTEE PAR

MEZHOUD BILEL

Devant Le Jury :

Président : CHABANE MOUATS Prof. Université Frères Mentouri -Constantine 1

Rapporteur: AISSA CHIBANI Prof. Université Frères Mentouri -Constantine 1

Examineurs: MINA BOULKROUNE MCA. Université Frères Mentouri-Constantine 1

Examineurs: TAHER DOUADI Prof. Université F. ABBAS. S. 1

Examineurs : SALAH CHAFAA Prof. Université F. ABBAS. S. 1

Examineurs : DJEDOUANI AMEL Prof. E.N.S Constantine 3

Soutenue publiquement le : 09 / 07 / 2019

A mes parents en témoignage de tout mon amour

A ma femme et ma fille Sidra

A mes frères, mes sœurs

A tous mes collègues et amis

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie moléculaire, du contrôle de l'environnement et de mesure physicochimiques de l'université Frère Mentouri- Constantine 1 sous la direction de Monsieur le Professeur A. Chibani. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant dans son équipe et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, Monsieur T. Douadi, et S. Chafaa, Professeurs à l'Université de Sétif-1, C. Mouats, Professeur à Frères- Mentouri Constantine 1, madame M. Boulkroune maître de conférences à l'université Frères- Mentouri Constantine 1, madame A. Djedouani Professeur à l'E.N.S Constantine 3 pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

J'exprime de vifs remerciements aux Monsieur A. Bouraiou maître de conférences à l'université Frères- Mentouri Constantine 1 pour leur aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer ce travail.

Je remercie infiniment Monsieur M.E.Said M.A.A à l'université de Msila pour leur disponibilité et leurs conseils à l'aboutissement de ce travail, tout au long de la réalisation de cette thèse.

J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à S. Bouacida, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, pour leur aide et sa grande gentillesse.

Je tien a remercier les docteurs K. Khali let L. Messaadia de l'université de Jijel pour avoir effectué l'étude théorique.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire ainsi qu'à madame S. Hada. M^{elle} F. loafi, dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de ce travail.

Merci infiniment à ma famille (ma très chère maman, mon père, mes sœurs et mes frères), pour leur soutien et leurs encouragements.

Table des figures

Figure I.1: Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.....	12
Figure I.2: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	14
Figure I.3: Représentation schématisée des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	17
Figure I.4: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	22
Figure II.1: Le dispositif utilisé: schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.....	37
Figure II.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	37
Figure II.3: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	39
Figure II.4: Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.....	40
Figure II.5: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	41
Figure II.6: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène.....	42
Figure II.7: Déphasage n observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.....	42
Figure II.8: Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.....	42
Figure II.9: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....	43
Figure II.10: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.....	44
Figure II.11: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.....	44

Figure II.12: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.....	45
Figure II.13: Processus de diffusion Raman.....	48
Figure II.14: Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	48
Figure III.1: courbes de polarisation de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M, à différentes concentrations des inhibiteurs et à (25°C).....	59
Figure III.2: diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs à 25°C.....	62
Figure III.3: Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus pour l'acier E24 dans la solution H ₂ SO ₄ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteurs.....	64
Figure III.4: Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance.....	65
Figure III.5: Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la polarisation (calculées à partir de I _{corr}) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour les trois inhibiteurs.....	67
Figure III.6: courbes de polarisation de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en absence et en présence des inhibiteurs à une concentration de 10 ⁻³ M et à différentes températures.....	68
Figure III.7: Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ (0.5M) en absence et en présence 10 ⁻³ M des inhibiteurs.....	71
Figure III.8: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence BMTBT, BMTB et BMTT à 25°C.....	73
Figure III.9: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de BMTBT, BMTB et BMTB à 25°C.....	73
Figure III.10: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence BMTBT, BMTB et BMTT à 25°C.....	74
Figure III.11: spectres XRF de l'acier E24: avant immersion, après immersion dans 0,5 M H ₂ SO ₄ et après immersion avec 0,5 M H ₂ SO ₄ en présence de BMTBT.....	75
Figure III.12: spectres Raman de l'acier E24: avant immersion, après 24 heures d'immersion dans 0,5 M H ₂ SO ₄ et après d'immersion avec 0,5 M H ₂ SO ₄ en présence de BMTBT.....	77

Figure III.13: Images 2D/ 3D pour l'acier E24 par microscopie à force atomique : (a), après 4 jours d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0,5 M et (b) après 4 jours d'immersion avec 0,5 M H ₂ SO ₄ en présence de BMTBT.....	78
Figure. III.14: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs.....	80
Figure III.15: Courbes de polarisation de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0.5 M obtenues à 25°C sans et avec addition de différentes concentrations des sels de benzimidazoles.....	81
Figure III.16: diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des sels de benzimidazole à 25°C.....	85
Figure III.17: Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus pour l'acier E24 dans la solution H ₂ SO ₄ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteurs.....	87
Figure III.18: (a) circuit équivalent modélisant les diagrammes Nyquist présentant une boucle capacitive ; (b) Circuit électrique modélisant les diagrammes Nyquist présentant une boucle capacitive et une boucle inductive.....	88
Figure III.19: courbes de polarisation de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M en absence et en présence des inhibiteurs à une concentration de 7,510 ⁻³ M et à différentes températures.....	91
Figure III.20: Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ (0.5M) en absence et en présence 7.510 ⁻³ M des inhibiteurs.....	94
Figure III.21: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de [BMP] ⁺ ,Cl ⁻ ,[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻ , [BMAP] ⁺ ,Cl ⁻ et [BMI] ⁺ ,Cl ⁻ à 25°C.....	95
Figure III.22: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de [BMP] ⁺ ,Cl ⁻ ,[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻ , [BMAP] ⁺ ,Cl ⁻ et [BMI] ⁺ ,Cl ⁻ à 25°C.....	95
Figure III.23: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de [BMP] ⁺ ,Cl ⁻ ,[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻ , [BMAP] ⁺ ,Cl ⁻ et [BMI] ⁺ ,Cl ⁻ à 25°C.....	96
Figure III.24: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs.....	98

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les principaux facteurs de corrosion.....	7
Tableau II.1: Composition chimique de l'acier E24 en pourcentage massique.....	49
Tableau II.2: Composition chimique de l'aluminium en pourcentage massique.....	50
Tableau III.1: Paramètres de la corrosion de l'acier E24 à 25°C dans le milieu H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs obtenus par le tracé des courbes de polarisation	61
Tableau III.2: Paramètres de la corrosion de l'acier E24 à 25°C dans le milieu H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	66
Tableau III.3: Paramètres de corrosion de l'acier E24 dans le milieu H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présences des inhibiteurs à une concentration de 10 ⁻³ M et à différentes températures.....	69
Tableau III.4: Paramètres d'activation($E_a, \Delta H_a^\circ$ et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs BMTBT, BMTB et BMTB	72
Tableau III.5: Les valeurs de k_{ads} , R^2 et ΔG_{ads}° pour les trois inhibiteurs sur l'acier E24 en milieu H ₂ SO ₄ 0.5M et à 25°C.....	74
Tableau III.6: Pourcentage en masse des éléments présents sur la surface d'acier avant et après 18 heures d'immersion dans H ₂ SO ₄ seul et avec addition de 5x10 ⁻⁴ M de BMTBT obtenu à partir de l'analyse XRF.....	76
Tableau III.7: Les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs.....	80
Tableau III.8: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.....	84
Tableau III.9: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs à 25°C.....	89
Tableau III.10: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier E24 dans H ₂ SO ₄ 0.5M avant et après addition de 7.5 x10 ⁻³ des inhibiteurs à différentes températures.....	92

Tableau III.11: Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier E24 dans H_2SO_4 0,5M en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs.....	94
Tableau III.12: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5 M à 25 °C.....	96
Tableau III.13: Les indices chimiques quantiques calculés pour les sels quaternaires testés.....	97
Tableau III.14: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'aluminium dans H_2SO_4 0.5M avant et après addition de différentes concentration de $[BMQ]^+, Cl^-$ et de $[BMAP]^+, Cl^-$ à 25°C.....	100
Tableau III.15: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'aluminium dans H_2SO_4 0.5M avant et après addition de différentes concentrations de BMTBT et de BMTB à 25°C.....	101

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. corrosion	4
I.1.1.Définition.....	4
I.1.2. Types de corrosion.....	4
I.1.2.1. La corrosion chimique.....	4
I.1.2.2. La corrosion électrochimique.....	4
I.1.2.3. La corrosion biochimique	5
I.1.3. Formes de corrosion.....	5
I.1.3.1. Corrosion uniforme généralisée	5
I.1.3.2. Corrosion localisée	5
I.1.3.2.1. Corrosion galvanique bimétallique.....	5
I.1.3.2.2. Corrosion par piqûre.....	5
I.1.3.2.3. Corrosion caverneuse par crevasses.....	6
I.1.3.2.4. Corrosion érosion abrasion/cavitation	6
I.1.3.2.5. Corrosion sous contrainte.....	6
I.1.3.2.6. Corrosion intergranulaire.....	6
I.1.3.2.7. Corrosion sélective.....	7
I.1.3.2.8. Corrosion fatigue.....	7
I.1.4. Les facteurs de la corrosion.....	7
I.2. Protection contre la corrosion.....	7
I.2.1. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	8
I.2.1.1.Historique.....	8
I.2.1.2.Définition.....	8
I.2.1.3. Conditions d'utilisations.....	9
I.2.1.4. Fonctions essentielles.....	9
I.2.1.5. Utilisations industrielles courantes.....	10
I.2.1.6. Les classes d'inhibiteurs.....	10
I.2.1.6.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	11
I.2.1.6.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	11

I.2.1.6.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	11
I.2.1.6.2. Classement selon le mécanisme d'action.....	12
I.2.1.6.2.1. Mécanisme d'action électrochimique.....	13
I.2.1.6.2.2. Mécanismes d'action interfaciale.....	14
I.2.1.6.3. Classement selon le domaine d'application.....	17
I.2.1.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	18
I.2.1.8. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	19
I.2.1.8.1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide.....	19
I.2.1.8.1.1. Composés organiques azotés.....	20
I.2.1.8.1.2. Composés organiques soufrés.....	21
I.2.1.8.1.3. Composés organiques oxygénés.....	21
I.2.1.8.2. Mécanismes d'action.....	21
I.3. Rappel bibliographiques sur des composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu acide.....	22
Références bibliographiques	32

CHAPITRE II – METHODES D'ETUDE ET CONDION EXPERIMENTALES

II.1. Techniques expérimentales utilisées.....	35
II.1.1. Techniques physicochimiques d'analyse.....	35
II.1.1.1.1. Conditions opératoires.....	35
II.1.1.1.2. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H).....	35
II.1.1.1.3. Résonance magnétique nucléaire du carbone RMN ¹³ C.....	35
II. 1. 1. 3.1. Conditions opératoires.....	36
II.1.2. Techniques électrochimiques utilisées.....	36
II.1.2.1. Méthode des droites de Tafel (Méthode Stationnaire).....	36
II.1.2.1.1. Conditions opératoires.....	38
II.1.2.2. Méthode d'impédance électrochimique (Méthode Transitoire).....	38
II.1.2.2.1. Principe.....	39
II.1.2.2.2. Représentations graphiques.....	40
II.1.2.2.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist.....	40
II.1.2.2.3.1. Transfert de charge.....	40
II.1.2.2.3.2. Hétérogénéités de surface.....	41
II.1.2.2.3.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infini.....	43
II.1.2.2.3.4. Electrode poreuse.....	44

II.1.2.2.3.5. Etape d'adsorption.....	45
II.1.2.2.4. Conditions opératoires.....	45
II.1.3. Techniques d'analyses de surface.....	46
II.1.3.1. Le microscope à force atomique.....	46
II.1.3.1.1. la AFM comme méthode de caractérisation des surfaces de matériaux	46
II.1.3.1.2. Détermination de la rugosité.....	46
II.1.3.1.3. Taille de grain.....	46
II.1.3.1.4. Profil moyen.....	46
II.1.3.1.5. Conditions opératoires.....	47
II.1.3.2. Spectroscopie Raman.....	47
II.1.3.2.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	47
II.1.3.2.2. Conditions opératoires.....	48
II.1.3.3. Spectrométrie de fluorescence X.....	49
II.1.3.3.1. Principe.....	49
II.2. matériaux.....	49
II.4. Milieu d'étude.....	50
II.5. Composés étudiés.....	50
II.5.1. Conception de nouveaux inhibiteurs de corrosion appartenant à la série 1.....	50
II.5.1.1. Protocole opératoire général.....	50
II.5.2. Conception de nouveaux inhibiteurs de corrosion appartenant à la série 2.....	50
II.5.2.1. Protocole opératoire général.....	50
Références bibliographiques.....	51

Chapitre.III : Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu H₂SO₄ 0,5 M

III. Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	53
III.1. Synthèses, caractérisations des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole.....	53

III.1. 1.Synthèses, caractérisations des dérivés de benzimidazole (Série I).....	53
III.1.1.1.Synthèse du (BMTBT)	53
III.1.1.2. Synthèse de BMTB.....	54
III.1.1.3. Synthèse du BMTT.....	55
III.1.2.Synthèses, caractérisations des dérivés des sels à base de benzimidazole (Série2).....	55
III.1.2.1.Synthèse du [BMP] ⁺ ,Cl ⁻	55
III.1.2.2.Synthèse du [BMQ] ⁺ ,Cl ⁻	56
III.1.2.3.Synthèse [BMAP] ⁺ ,Cl ⁻	57
III.1.2.4. Synthèse du [BMI] ⁺ ,Cl ⁻).....	58
III.2. Étude de l'effet d'inhibition des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	59
III.2.1. Étude de l'effet d'inhibition des dérivés de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M.....	59
III.2.1.1. Effet de la concentration	59
III.2.1.1.1.Courbes de polarisation.....	59
III.2.1.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	61
III.2.1.2. Etude de l'effet de la température	67
III.2.1.3. Isotherme d'adsorption.....	72
III.2.1.4.Analyse de la surface.....	75
III.2.1.4.1.Spectrométrie de fluorescence X.....	75
III.2.1.4.2. Spectroscopie Raman.....	76
III.2.1.4.3. Microscopie à force atomique.....	77
III.2.1.5. Corrélation entre efficacité inhibitrice et structure moléculaire.....	78
III.2.2.Étude de l'effet d'inhibition des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M.....	81
III.2.2.1. Effet de la concentration	81
III.2.2.1.1.Courbes de polarisation.....	81
III.2.2.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	84
III.2.2.2. Etude de l'effet de la température	90
III.2.2.3. Isotherme d'adsorption.....	94
III.2.2.4. Calculs quantiques.....	97

III.2.2.5.Mécanisme d'inhibition de la corrosion.....	99
III.3.Étude de l'effet d'inhibition des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de bezimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M...	100
Références bibliographiques.....	102
Conclusion générale.....	107

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables. Elle résulte d'une réaction chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages [1, 2]. Les conséquences sont très désastreuses dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, 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 réparti, rouille, dépôts bactériens, etc...) [3–5]. Dans le but de limiter l'agressivité de ces solutions acides, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés.

Un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficace à faibles concentrations et être le moins toxique possible.

Une des méthodes de protection est l'utilisation des inhibiteurs organiques. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption facile à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interactions, 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.

Les composés organiques contenant des hétéroatomes comme O, N et S sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide chlorhydrique [5-6] et les composés soufrés sont préférentiellement utilisés dans l'acide sulfurique [7-8]. L'efficacité des composés organiques contenant à la fois des atomes d'azote et de soufre a fait l'objet de plusieurs travaux [9, 10]. Les composés hétérocycliques, en particulier les dérivés azotés présentent une bonne efficacité pour de nombreux métaux et alliages [11–13].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse des inhibiteurs organiques et à leur efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier E24 et de l'aluminium en milieu acide sulfurique.

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation des composés organiques benzimidazoles et sels d'ammonium quaternaire comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieux agressifs.

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

Le troisième chapitre, comprenant trois parties,

La première partie décrit tout d'abord la préparation et la caractérisation des inhibiteurs organiques utilisées. Ces composées organiques peuvent être classées en deux séries (des benzimidazoles et des sels de benzimidazoles).

La deuxième partie présente l'activité inhibitrice, de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique de ces composés. Cette étude comprend :

- ✓ L'influence de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- ✓ La mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.
- ✓ L'étude de l'effet de la température sur l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier par l'inhibiteur en milieu acide sulfurique
- ✓ L'analyse et la caractérisation de la surface métallique ont été réalisées par les méthodes spectroscopiques comme (fluorescence X (XRF), microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie Raman).
- ✓ Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau B3LYP avec le logiciel Gaucion03.

La troisième partie présente les résultats de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'aluminium en milieu acide sulfurique.

Références bibliographiques

- [1] B. Sanyal, Prog. Org. Coat. 9, 165 (1981)
- [2] E.-S.M. Sherif, Appl. Surf. Sci. 292, 190 (2014)
- [3] P.A.L. Anawe, C.U. Obi, S.S. Mehdi, K.O. Ogunniranc, B.I. Ita, C.O. Ehi-Eromosele, Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 51, 458 (2015)
- [4] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corros. Sci. 76, 216 (2013)
- [5] M. Lagrene´e, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. 44, 573 (2002).
- [6]. S. Kertit, J. Aride, A. Ben-Bachir, A. Sghiri, A. Elkholy, M. Etman, J. Appl. Electrochem. 19, 83(1989).
- [7] M. Özcan, Í. Dehri, M. Erbil, Appl. Surf. Sci. 236, 155 (2004).
- [8] R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, Corros. Sci. 30, 37 (1990).
- [9] V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhaˆes, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D’Elia, Corros. Sci. 79, 108 (2014).J
- [10] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, Corros. Sci. 94, 70 (2015).
- [11] B.P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S.Y. Arman, Corros. Sci. 75, 269 (2013).
- [12] N. Kovacˇevic´, A. Kokalj, Corros. Sci. 73, 7 (2013).
- [13] A. Popova, M. Christov, A. Zwetanova, Corros. Sci. 49, 2131 (2007).

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1. Corrosion

I.1.1. Définition

La corrosion peut être définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes.

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [1].

I.1.2. Types de corrosion

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: chimique, électrochimique et biochimique bactérienne.

I.1.2.1. La corrosion chimique

Elle peut être causée par les agents atmosphériques oxygène, humidité, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie. Elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles.

I.1.2.2. La corrosion électrochimique

Elle caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte-support.

I.1.2.3. La corrosion biochimique

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons:

- Par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- Par création des milieux corrosifs.
- Par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

I.1.3. Formes de corrosion

L'acier ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérents au métal éléments d'alliages et au milieu. En général, on distingue deux formes: la corrosion uniforme et la corrosion localisé.

I.1.3.1. Corrosion uniforme généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion et la moins dangereuse. Dans ce cas la perte de la matière est plus ou moins régulière sur toute la surface du matériau qui joue le rôle d'anode. On retrouve cette attaque notamment sur les matériaux homogènes et que le mélange réactionnel à son contact soit lui aussi parfaitement homogène.

I.1.3.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre des zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes [2]. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité de matériau ou de l'environnement. La corrosion localisée englobe plusieurs classes. Ainsi les chercheurs [3] ont subdivisé cette forme de corrosion en huit catégories:

I.1.3.2.1. Corrosion galvanique bimétallique

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. Une différence de potentiel existe généralement entre deux métaux immergés dans une solution corrosive. Si ces deux métaux sont en contact électrique, la différence de potentiel produit un flux d'électrons entre eux.

I.1.3.2.2. Corrosion par piqûre

C'est la forme la plus dangereuse de corrosion, elle est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince, elle introduit

des cavités de quelque dizaines de micromètres de diamètres a l'intérieur du matériau a partir d'une ouverture de faible surface.

I.1.3.2.3. Corrosion caverneuse par crevasses

La corrosion caverneuse est une forme localisée de corrosion, cette attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux, bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).

I.1.3.2.4. Corrosion érosion abrasion/cavitation

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. La corrosion érosion affecte l'ensemble des métaux et alliages et plus particulièrement les métaux passivables acier inoxydable, aluminium, etc. Et les métaux de faible dureté (cuivre). Le meilleur moyen de lutte contre ce type d'attaques est de faciliter l'écoulement du flux en jouant sur le profil des tubes.

I.1.3.2.5. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce, sous l'action conjuguée d'une contrainte mécanique résiduelle ou appliquée et d'un milieu corrosif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager le matériau ou la structure.

I.1.3.2.6. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

Il faut trois conditions simultanées pour qu'apparaisse une corrosion intergranulaire:

1. Un milieu riche en chlorures ou autres produits agressifs;
2. Une sensibilisation par passage à des températures comprises entre 400 et 800 ex: soudage ;
3. Un inox avec un pourcentage de carbone supérieur à 0,03 et/ou non stabilisé (au Ti, Zr, Nb).

I.1.3.2.7. Corrosion sélective

La corrosion sélective est un type de corrosion qui attaque un seul élément d'un alliage en est dissout cet élément de la structure de l'alliage. Par conséquent, la structure de l'alliage est vieillie.

I.1.3.2.8. Corrosion fatigue

La corrosion-fatigue se distingue de la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques efforts périodiques alternés.

La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion.

I.1.4. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I.1: Les principaux facteurs de corrosion.

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

I.2. Protection contre la corrosion

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, les

puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

I.2.1. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

I.2.1.1. Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutte contre cette corrosion. A contrario, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitants des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [4], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [5]. En 2012, près de 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

I.2.1.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est une substance chimique

qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [6].

Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène : scavengers) [7]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

I.2.1.3. Conditions d'utilisations

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

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [8];

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I.2.1.4. Fonctions essentielles

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

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

I.2.1.5. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.2.1.6. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [9]:

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

I.2.1.6.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

I.2.1.6.1.1. Les inhibiteurs organiques

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

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés comme inhibiteurs de corrosion afin d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [10]. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

I.2.1.6.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [11,12].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de

nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [13].

I.2.1.6.2. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et 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. 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'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) données dans la figure I.1. L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

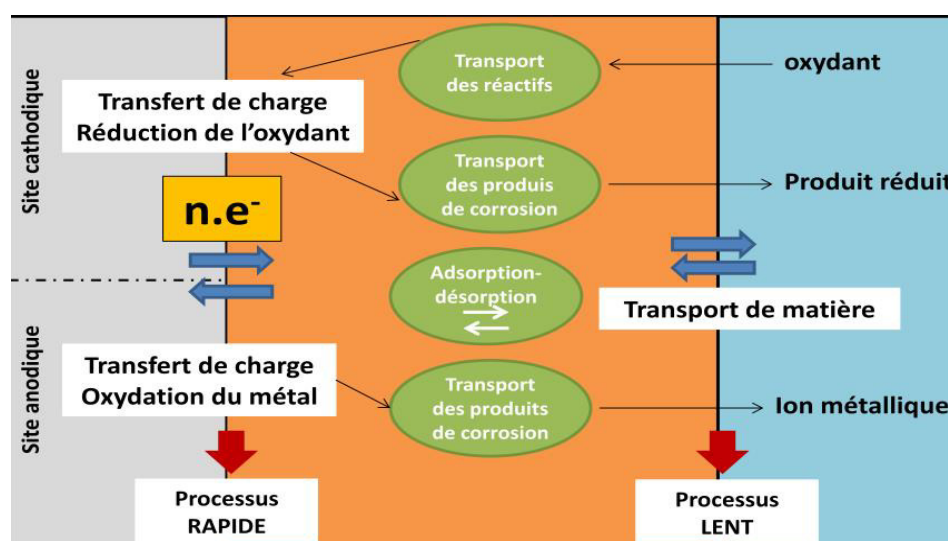
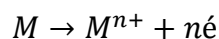


Figure I.1: Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

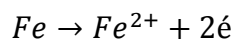
I.2.1.6.21. Mécanisme d'action électrochimique

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

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



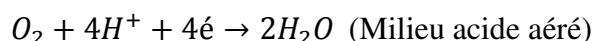
Exemple



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



Ou :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quelque soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure I.2).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqure profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqure est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. L'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces

inhibiteurs sont plus « sûrs » que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

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

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques) ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

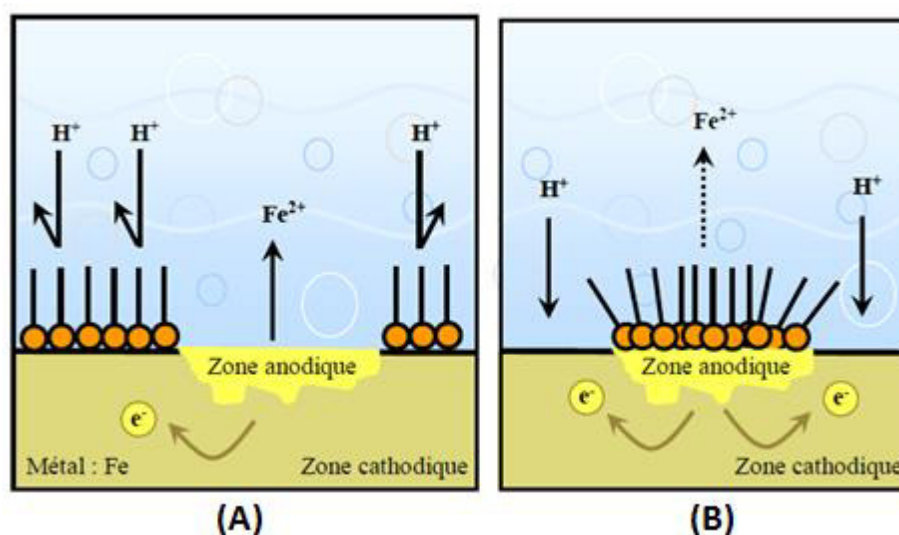


Figure I.2: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [14].

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

I.2.1.6.2.2. Mécanismes d'action interfaciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent

en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

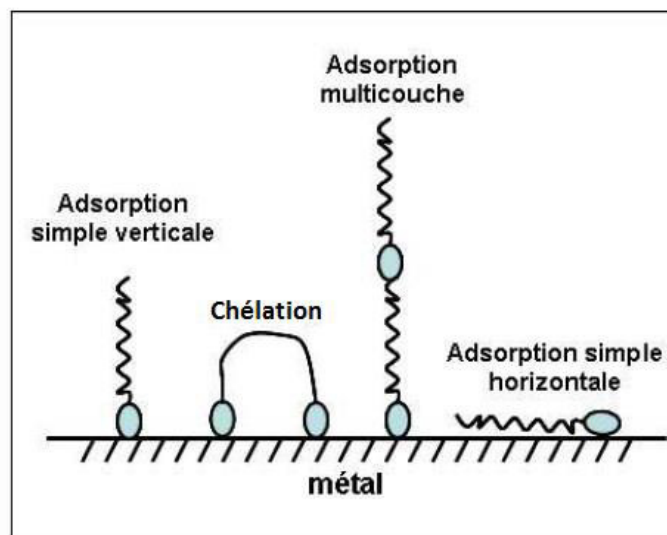


Figure I.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) 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 [15]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.3.

➤ Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice 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) [16]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions Cl⁻ dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires (RNH₄)⁺ en milieu acide. Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions (RNH₄)⁺ ne pourront pas s'adsorber électrostatiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. L'addition d'ions Cl⁻ qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions (RNH₄)⁺ deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

➤ **Chimisorption**

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [17]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [17] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [18,19].

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

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

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 [20, 21]. 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 les 2 en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration (l'influence de la concentration fait l'objet d'un paragraphe ultérieur).

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 groupements fonctionnels, tels que -NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO₃²⁻ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I.3).

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 [22] ;
- L'influence exercée par le poids moléculaire [23] ;
- L'importance de la configuration moléculaire [24] ;
- L'influence de la nature des substituants [17].

I.2.1.6.3. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

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

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

I.2.1.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

➤ 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 [9]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur $(0 < \theta < 1)$.

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

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

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

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

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Eq.I.5}) \square$$

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

➤ **Temkin :**

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et 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:

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

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

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

I.2.1.8. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides 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. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

I.2.1.8.1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

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

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

I.2.1.8.1.1. Composés organiques azotés

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C) ;
- Les arylamines (dérivés de l'aniline) ;
- Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C) ;
- Les amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$) ;
- Les pyridines ;
- Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

- Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif :

La plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive (en milieu légèrement acide) [25].

- Action filmante à la surface du métal :

Cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en générale une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule [26]. En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

- Hydrophobisation de la surface du métal :

L'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique [27]. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice [28].

I.2.1.8.1.2. Composés organiques soufrés

Généralement, ces composés sont d'utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène (H₂S) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée (H₂N-CS-NH₂). Sont également utilisés :

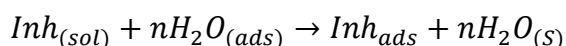
- Les mercaptans (RSR') ;
- Les composés sulfonium (RR'R''S) ;
- Les sulfoxydes (RR'SO) ;
- Les thiocyanates (RSCN) ;
- Les thiazoles (C₃H₃NS).

I.2.1.8.1.3. Composés organiques oxygénés

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4 sont les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique où ils sont beaucoup plus efficaces. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de films polymères, catalysés par le fer [29,30].

I.2.1.8.2. Mécanismes d'action

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure 1.4). D'après Bockris [31], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre

la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

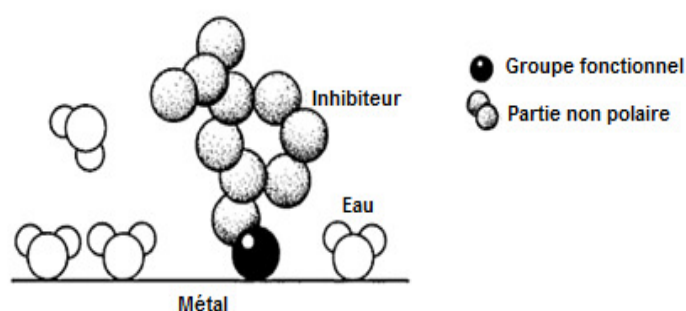


Figure I.4 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

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.

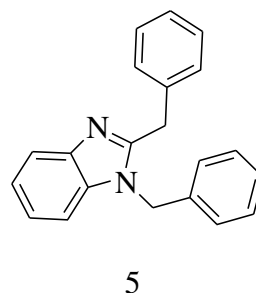
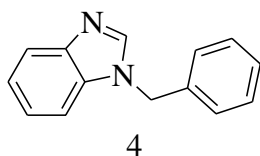
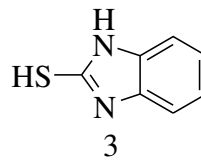
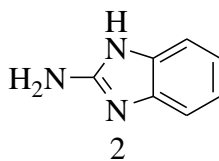
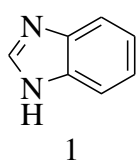
La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I.3. Rappel bibliographiques sur des composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu acide.

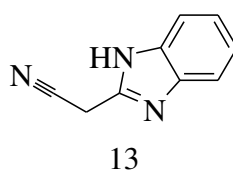
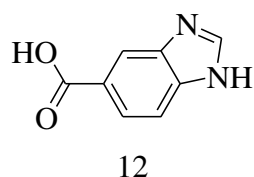
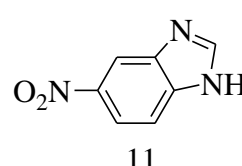
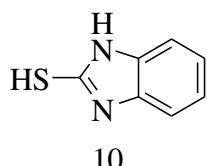
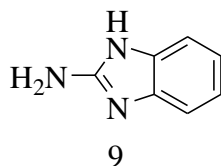
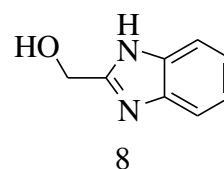
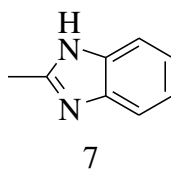
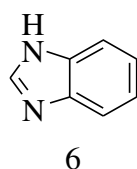
Plusieurs travaux ont été cités dans la littérature impliquant des dérivés de benzimidazoles et des sels quaternaires en tant qu'inhibiteurs efficaces de corrosion de l'acier et de l'aluminium, Parmi ceux-ci :

Popova [32] a étudié l'effet des divers benzimidazoles substitués (1- 5) sur la corrosion de l'acier en milieux acides , HCl 1M et H₂SO₄ 1M dans un domaine de température de 20 à 60°C en utilisant différentes méthodes à savoir la résistance de polarisation, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la perte de masse. Les cinq composés étudiés ont révélé une bonne efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 1M. Parmi ces composés, les composés 3, 4 et 5 ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 1M, tandis que le composé 3 possède également des propriétés inhibitrices dans l'acide sulfurique. Une étude comparative effectuée en milieu H₂SO₄ 1M et un mélange de H₂SO₄ 1M et M KI 1×10^{-4} confirment l'hypothèse selon laquelle les ions

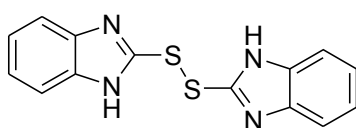
halogènes facilitent l'adsorption des inhibiteurs. Les composés étudiés possèdent des propriétés inhibitrices à toutes les températures étudiées.



Huit diazoles (6- 13) ont été étudiées comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux dans de l'acide chlorhydrique 1M à l'aide de techniques gravimétriques et les courbes de polarisation [33]. Les diazoles étudiés ont de très bonnes propriétés inhibitrices (le 2-NH₂-BI, le 2-CH₂CN-BI et le 2-SH-BI sont les meilleurs inhibiteurs atteignant respectivement 94,0% et 94,7%), Il a été démontré que la nature du substituant joue un rôle déterminant dans l'inhibition de la corrosion de l'acier par les diazoles substitués. Ces composés agissent essentiellement comme inhibiteur mixtes. L'adsorption de tous les composés étudiés suit l'isotherme de Frumkin. Sauf le 5 (6) -COOH-BI suit l'isotherme de Langmuir.

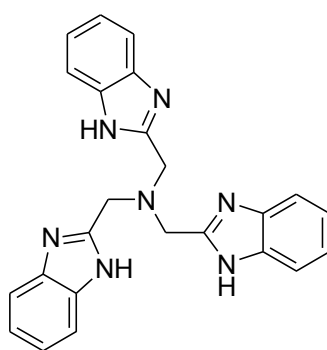


L'effet d'inhibition du disulfure de bis (benzimidazol-2-yl) (BIMDS) sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M a été étudié à l'aide de différentes techniques [34]. L'étude effectuée a montré que ce composé est un inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M et sulfurique 0,5M. Il a montré également de meilleures performances en milieu H₂SO₄ qu'en HCl. Les mesures de polarisation ont indiqué que BIMDS est un inhibiteur de type mixte dans les deux milieux acides. L'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux acides.



14

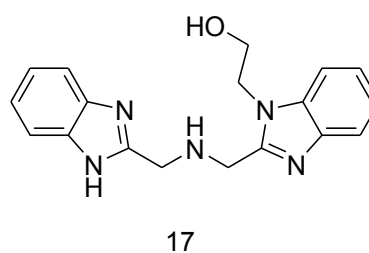
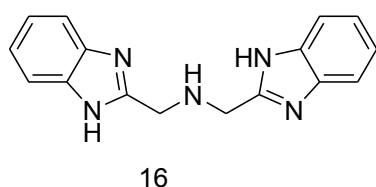
J.M. Roque [35] a étudié le pouvoir inhibiteur du tris (benzimidazole-2-ylméthyl) amine (TBMA) sur la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 0,5M par DFT et les techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats de la TFD montrent clairement que la TBMA possède des propriétés d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone. Les données d'impédance électrochimique montrent que l'interface électrode/solution de TBMA diminuent la capacité de charge et augmentent simultanément la fonction de la charge / décharge de l'interface, facilitant la formation de la couche d'adsorption sur la surface du fer.



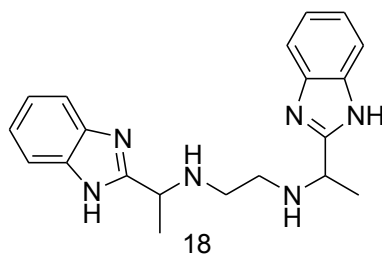
15

L'inhibition de la corrosion de la N, N'-bis (benzimidazole-2-yl-méthyl) amine (L1) et du N, N'-bis (benzimidazole-2-yl-méthyl) hydroxyéthylamine(L2) a été étudié par des méthodes électrochimiques et théoriques [36]. Les résultats obtenus montrent que ces composés forment une couche d'adsorption sur la surface de fer obéissant à l'isotherme de

Langmuir, les valeurs de l'énergie libre d'adsorption sont supérieures à 20 kJ mol^{-1} mais inférieures à 40 kJ mol^{-1} montre nt que ces composés sont physisorbés et/ou chimisorbés sur la surface de l'acier. En outre, les calculs théoriques effectués par DFT, montrant que L1 et L2 possèdent des propriétés d'inhibition de la corrosion qui cèdent leur densité électronique à travers son orbite HOMO au métal LUMO pour former une couche d'adsorption, ce qui a été prouvé théoriquement par l'interaction du ligand avec Fe_3O .

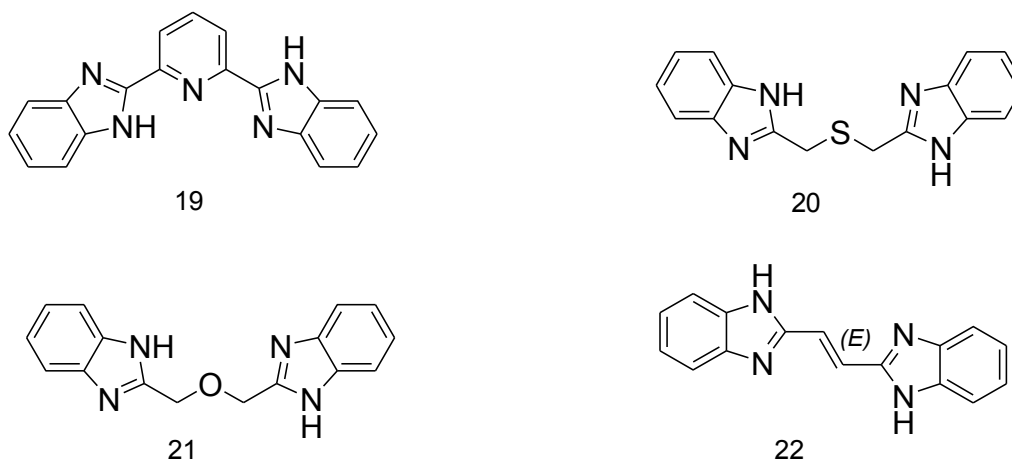


Les propriétés anticorrosion du N, N'-bis (benzimidazole-2-yléthyl) -1,2-diaminoéthane (BBED) ont été évaluées, par J .Hernández [37] en utilisant la technique de polarisation de Tafel, les mesures d'impédance électrochimique. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a été étudiées par la technique de DFT. Les résultats obtenus montrent clairement que, le (BBED) est un bon inhibiteur de corrosion à faible concentration et recouvre efficacement la surface du métal en formant un film dans le milieu acide. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que le BBED est chimisorbés sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les résultats obtenus par la technique de DFT montrent clairement que, la densité électronique HOMO est principalement localisée sur les atomes $\text{N1}=\text{C1}=\text{N2}$ du cycle benzimidazole qui cèdent leurs électrons π par son orbite HOMO au métal LUMO pour former une couche d'adsorption sur la surface métallique.

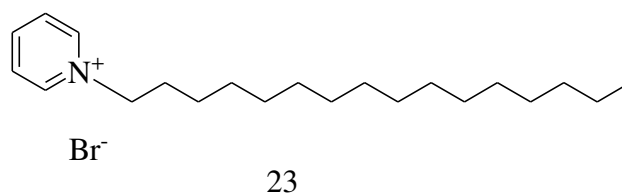


L'influence de bis-benzimidazole (BBI) et de trois de ses dérivées substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M [38]. L'évaluation de leur pouvoir inhibiteur montre que ces composés inhibent la corrosion et que 2,6-Bis-(2-benzimidazolyl) pyridine (19) est le meilleur inhibiteur de la série étudiée,

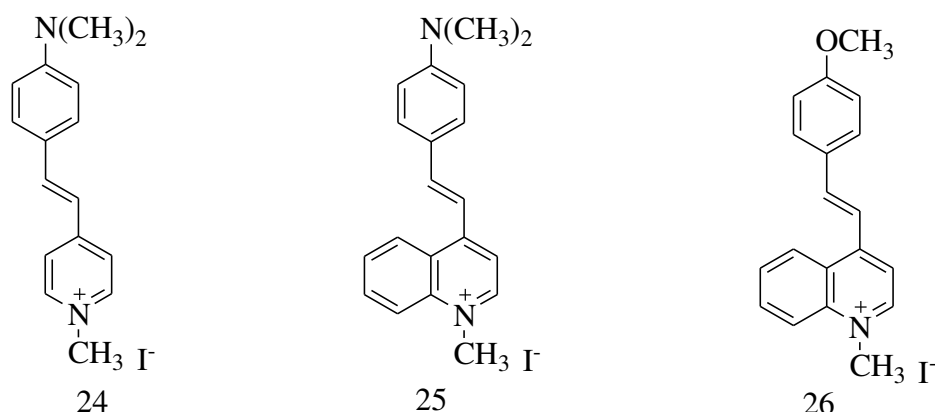
atteignant une efficacité inhibitrice de l'ordre de 97% à une concentration de 10^{-3} M. Les courbes de polarisation ont montré que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes. Les mesures de l'EIS confirment que, ces dérivés s'adsorbent à la surface du métal et confèrent une résistance élevée au transfert de charge à l'interface métal-électrolyte.



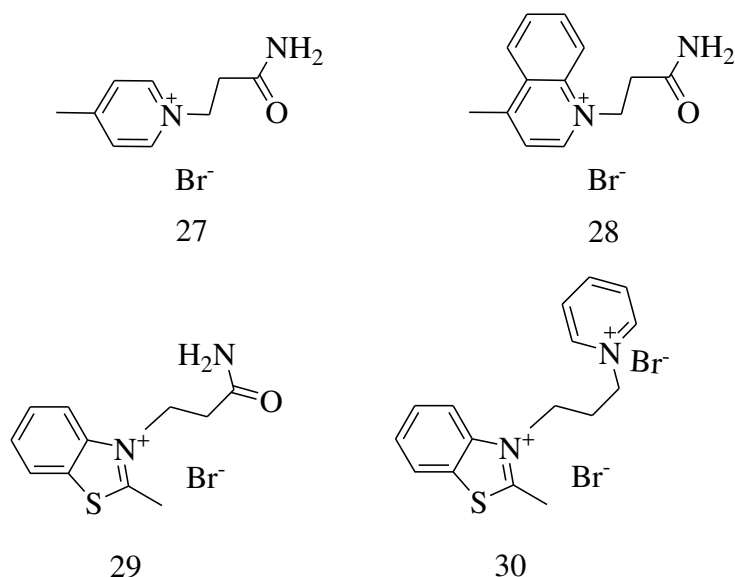
En 2006, Mahmoud M. Saleh [39] a réalisé une étude sur l'effet d'inhibition de l'hexadecylpyridinium bromide (23) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation. De cette étude, il a été montré que ce composé est efficace contre la corrosion de l'acier. Il a été également montré que l'hexadecylpyridinium bromide est un inhibiteur mixte de corrosion avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et de la température.



E.A. Noor (2005) [40] a étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en utilisant 1-méthyl-4[4'(-N(CH₃)₂)-styryl]pyridinium iodide (24), 1-méthyl-4[4'(-N(CH₃)₂)-styryl]quinolinium iodide (25) et 1-méthyl-4[4'(-OCH₃)-styryl]quinolinium iodide (26). Il a été constaté que ces sels quaternaires agissent comme étant de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier en solution HNO_3 2M. L'efficacité d'inhibition croît avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et diminue avec l'augmentation de la température.

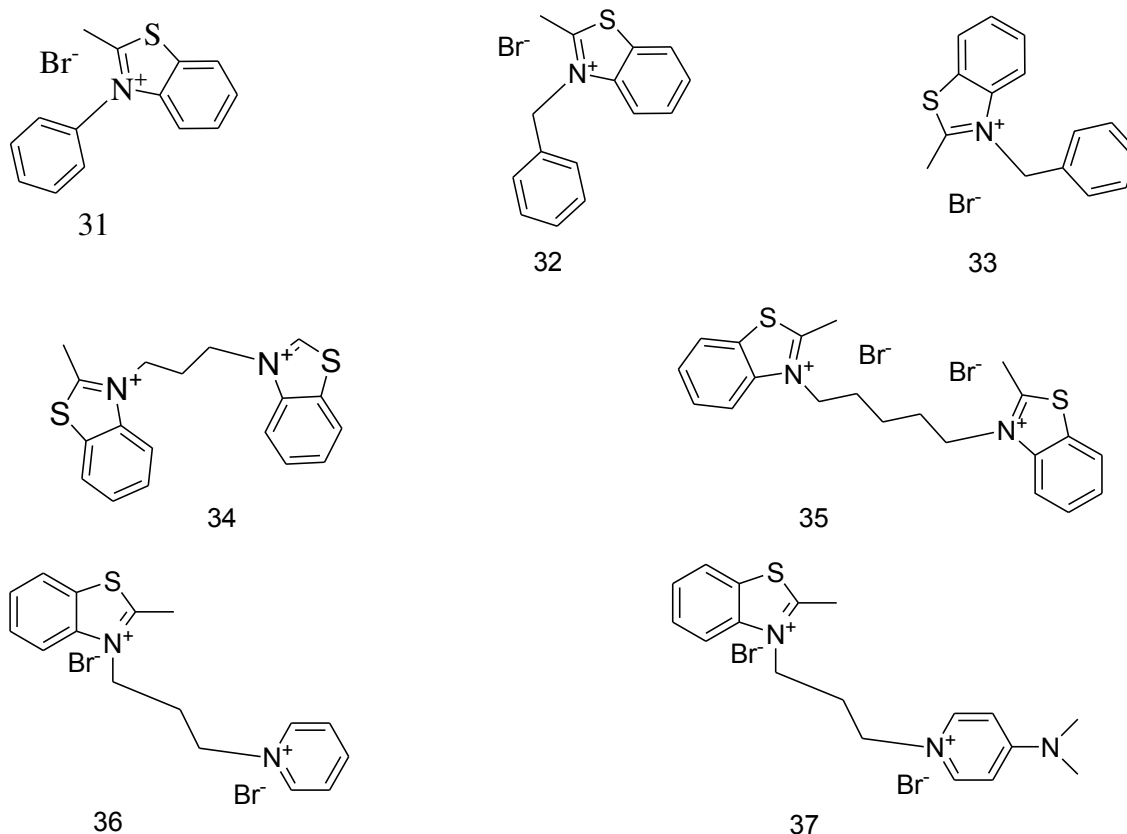


A. Popova. (2007) [41] a étudié l'effet de quatre bromures d'ammonium quaternaire de différents composés hétérocycliques (27, 28, 29, 30) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et H₂SO₄ 1M par les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la résistance de polarisation et la perte de masse. Il a été observé que ces composés réduisent de manière significative le taux de corrosion de l'acier en milieu HCl et H₂SO₄, le meilleur inhibiteur étant 3-(3-Propylpyridinio)-2-methylbenzothiazolium bromide (30). Les résultats ont montré que l'augmentation de la température augmente l'efficacité inhibitrice, De très bonnes propriétés inhibitrices ont également été trouvées dans les solutions de H₂SO₄ à 60 ° C. il a été constaté que l'adsorption de tous les composés à la surface de l'acier suit également l'adsorption de l'isotherme de Frumkin.



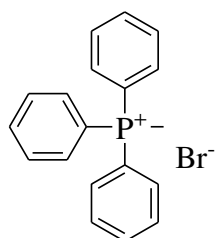
L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique 1M et chlorhydrique 1M par sept bromures d'ammonium quaternaires mono- et dicationiques (31-37) a été réalisée par A. Popova, [42]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur des bromures d'ammonium quaternaires étudiés en utilisant la perte de poids et les courbes de

polarisation. Il a été montré que l'adsorption de ces composés sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Frumkin. Il a été démontré que la nature du substituant et la surface spécifique jouent un rôle déterminant dans l'inhibition de la corrosion de l'acier par les composés étudiés. Il a été trouvé que, le composé avec la plus grande surface (composé 5) est le meilleur inhibiteur. L'influence de la température sur les propriétés inhibitrices de ces composés a été étudiée également par A. Popova, [43] dans un domaine de température de 20 à 60°C. Ils ont constaté que pour la plupart des inhibiteurs, leur efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la température dans HCl 1M et ils conservent également leur très bonne propriété d'inhibiteur dans 1M H₂SO₄ à 60 ° C. A l'exception le 3-Methylbenzo[d]thiazol-3-ium bromide (31) et le 3-Methyl-2-phenylbenzo [d]thiazol-3-ium bromide (32) leur efficacité inhibitrice leurs propriétés inhibitrices restent inchangées ou s'aggravent légèrement dans HCl 1M à haute température et n'ont pas de propriétés inhibitrices dans H₂SO₄ 1M à 60 ° C.

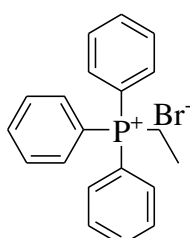


N. Palaniappana et al, [44] ont étudié en 2016 l'effet d'inhibition des sels de phosphonium(38-41) sur la corrosion de l'acier dans HNO₃ 1M par les méthodes de courbe de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la perte de poids et la technique de bruit électrochimique. Les résultats de la polarisation obtenus montrent que ces sels de

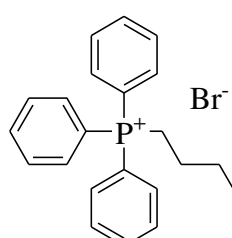
phosphonium agissent comme des inhibiteurs mixtes de corrosion. L'impédance ainsi que la technique de bruit électrochimique décrivaient une excellente adsorption à la surface de l'acier doux, indiquant que ces dérivés du bromure de phosphonium agissaient comme un bon inhibiteur. L'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : BnPh₃PBr > BuPh₃PBr > EtPh₃PBr > MePh₃PBr.



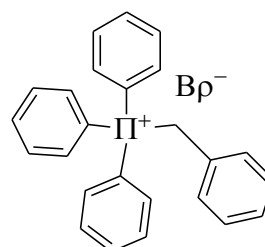
38



39



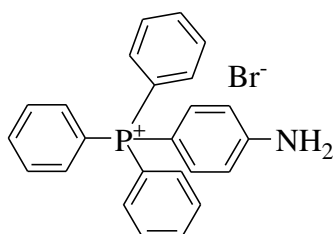
40



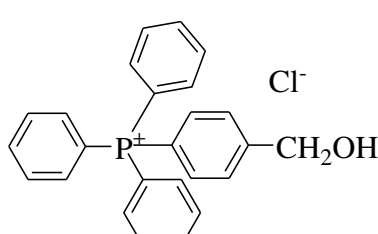
41

L'efficacité inhibitrice des sels arylyphosphonium quaternaires à savoir 4-tolyltriphenylphosphonium chloride (42), 4-phenoltriphenylphosphonium chloride (43), 4-anilinetriphenylphosphonium bromide (44), 4-benzyl alcoholtriphenylphosphonium chloride (BATPPC) (45), 4-hlorophenyltriphenylphosphonium bromide (46) synthétisés, et deux autres sels de phosphonium commerciaux, tetraphenylphosphonium bromide (47) et methyltriphenylphosphonium bromide (48) a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique 1M à 22 °C [45]. Ils ont montré que ces composés présentent d'excellentes efficacités inhibitrices. Parmi ces composés, le 4-tolyltriphenylphosphonium chloride (TTPPC) (42) a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 1M et l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant :

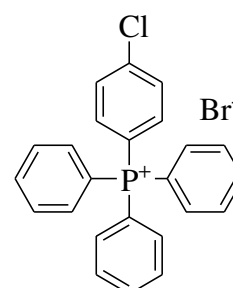
TTPPC > CTPPB > PTPPC > BATPPC > TPPB > ATPPB > MTPPB. Les composés ATPPB, BATPPC, TPPB agissent comme des inhibiteurs mixtes dans HCl 1M et le MTPPB comme inhibiteur anodique.



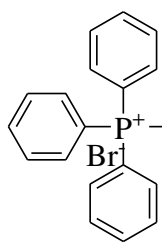
42



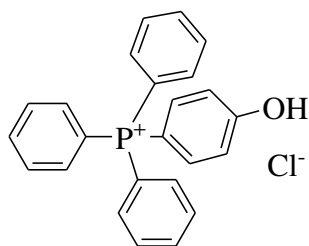
43



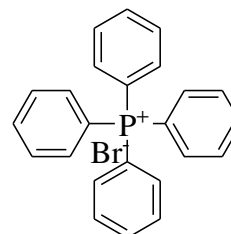
44



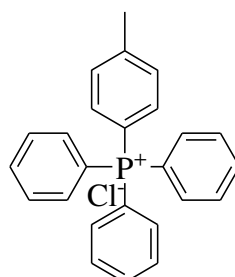
45



46

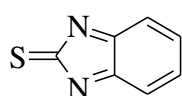


47

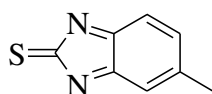


48

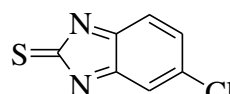
En 1982, G. Bereket et al, [46] ont réalisé une étude sur l'effet d'inhibition des dérivés benzimidazole-2-tione et benzoxazole-2-tione, sur la corrosion de l'aluminium dans le milieu HCl 1M en utilisant les techniques de mesure de polarisation. Il a été montré que ces composés sont des inhibiteurs cathodiques avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température. Elle suit l'ordre suivant : benzimidazole-2-tione > 5-methyl benzimidazole-2-tione > 5-chloro benzimidazole-2-tione, tandis que celle des dérivés de benzoxazole-2-tione suit l'ordre suivant : 5-methyl benzoxazole-2-tione > benzoxazole-2-tione > 5-chlorobenzoxazole-2-tione > 5-nitro benzoxazole-2-tione.



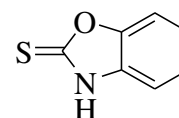
49



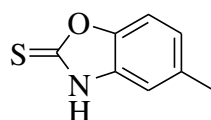
50



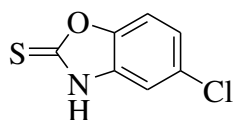
51



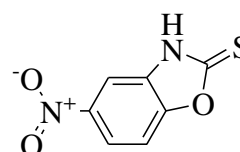
52



53



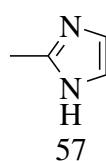
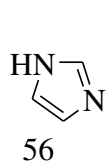
54



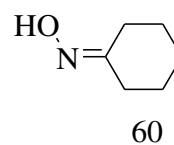
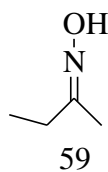
55

En 2015, Mahmoud N et al, [47] Ont étudié l'effet d'imidazole (56) et du methyl imidazole (57) sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans HCl 0,5M à l'aide des mesures de polarisation potentiodynamique, de spectroscopie d'impédance électrochimique

(EIS) et de modulation de fréquence électrochimique (EFM). Les résultats montrent que ces dérivés sont de bons inhibiteurs et que l'efficacité d'inhibition suit l'ordre suivant : le methylimidazole > imidazole. Les courbes de polarisation ont démontré que les dérivés d'imidazole étaient des inhibiteurs de type mixte. L'adsorption de chaque inhibiteur sur la surface de l'aluminium obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin. Des études de morphologie de surface ont été réalisées à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) pour caractériser le film formé à la surface de l'aluminium. Les calculs de la chimie quantique montrent que les dérivés d'imidazole peuvent être adsorbés à la surface de l'aluminium par les atomes d'azote ainsi que par les électrons n dans le noyau imidazole.



L'effet de l'inhibition de trois composés oxime, propan-2-one oxime (58), butan-2-one oxime (59) et cyclohexanone oxime (60) sur la corrosion de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique a été étudiée par la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique [48], les propriétés électroniques des molécules ont été corrélées avec l'efficacité inhibitrice par les calculs quantiques et la dynamique moléculaire. Les résultats obtenus montrent que ces oximes présentent de bons inhibiteurs, et l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : CO > BO > AO. L'adsorption des inhibiteurs obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Tous ces composés oxime agissent comme inhibiteurs cathodiques.



Références bibliographiques

- [1] J.-H. Renault, J.-M. Nuzillard, G. Le Crouerour, P. Thepenier, M. Zeches-Hanrot, L. Le Men- Olivier, J. Chromatogr. A, 849, 421 (1999).
- [2] J.L. Crolet, Mem. Sci. Rev. Met. 89, 397–399 (1992).
- [3] M. Fontana, Corrosion Engineering, Mc Grawhill International edition, New York, (1987).
- [4] H.J Cahnmann, E. Goncalves Y. Ito, H.M Fales, E.A. Sokoloski, J. Chromatogr. A, 538, 165 (1991).
- [5] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).
- [6] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4,79 (1965).
- [7] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1005.
- [8] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).
- [9] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489 (1993).
- [10] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, 245 (2002).
- [11] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [12] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [13] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [14] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).
- [15] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [16] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 147 (1962).
- [17] N.Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46, 523 (1954).
- [18] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [19] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [20] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J. 5, 270 (1970).
- [21] D. Chadwick et T. Hashemi, Corros. Sci. 20, 88 (1978).

- [22] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.* 112, 138 (1965).
- [23] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, 407 (1968).
- [24] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, *Elettrochimica Metallom*, 3, 407 (1968).
- [25] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem Soc.* 112, 886 (1965).
- [26] A. Dupin P.n De Savignac A. et Lattes A., hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées : corrélation propriétés-structure. *Informations Chimie*, 169, 228 (1982).
- [27] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena et al, *Mater. Chem. Phys.* 107, 528 (2008).
- [28] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, *Corrosion*, 38, 384 (1984).
- [29] K.D. Allabergenov, F.K. Kurbanov, A.B. Kuchkarov, S.A. Sarankina, *Dokl. Akad. Nauk Uzb. SSR.*, 11, 41 (1976).
- [30] S.F. Kareav, Z.M. Tsalikova, N.I. Podobaev, I.A. Shikhiev, *Korroziya Zashchita Neftegazovoi Promyshlennosti*, 10, 3 (1974).
- [31] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111, 736. (1965)
- [32]. A.Popova , E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science* 45, 33–58 (2003).
- [33].A. Popova , M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion, *Corrosion Science* 46, 1333 1350 (2004).
- [34].Ishtiaque Ahamad, M.A. Quraishi, Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media, *Corrosion Science*, 51, 2006–2013(2009).
- [35] J.M. Roque, T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garcia-Ochoa, DFT and electrochemical studies of tris(benzimidazole-2-ylmethyl)amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface, *Corros. Sci.* 50, 614–624 (2008).
- [36].E. Garcia-Ochoa , S.J. Guzman-Jimenez, J. Guadalupe Hernandez, Thangarasu Pandiyan, Jose M. Vasquez-Perez, Julian Cruz-Borbolla, Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe₃₀ surface, *Journal of Molecular Structure*, 1119, 314-324 (2016).
- [37].Hernández J. Guadalupe, E. García-Ochoa, P.J. Maldonado-Rivas, J. Cruz c , T. Pandiyan, A combined electrochemical and theoretical study of N,N'-bis(benzimidazole- 2yl-

ethyl)-1,2-diaminoethane as a new corrosion inhibitor for carbon steel surface, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 655, 164–172 (2011).

[38].Alok Dutta, Sourav Kr. Sahab, Priyabrata Banerjee, Dipankar Sukula, Correlating electronic structure with corrosion inhibition potentiality of some bis benzimidazole derivatives for mild steel in hydrochloric acid: Combined experimental and theoretical studies. *Correlating electronic structure with corrosion inhibition potentiality of some bis-benzimidazole derivatives for mild steel in hydrochloric acid: Combined experimental and theoretical studies. Corrosion Science*, 98, 541-550 (2015).

[39]Mahmoud M. Saleh, Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0.5M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics* 98, 83–89 (2006).

[40]E.A. Noor, The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form, *Corrosion Science* 47, 33–55 (2005).

[41]A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results, *Corrosion Science* 49, 3276–3289 (2007).

[42]A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, A. Zwetanova, Mono- and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part I: Gravimetric and voltammetric results, *Corrosion Science* 53, 679–686 (2011).

[43]A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, Mono- and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part III: Influence of the temperature on the inhibition process, *Corrosion Science* 94, 70–78 (2015).

[44] N. Palaniappana, L. Raju Chowhana, Sathiskumar Jothi, Infant G. Boscoc, Ivan S. Cole. Corrosion inhibition on mild steel by phosphonium salts in 1 M HNO₃ aqueous medium, *Surfaces and Interfaces*, 6, 237–246 (2017).

[45]A.H. Nahl, T.J. Harvey, F.C. Walsh, Quaternary aryl phosphonium salts as corrosion inhibitors for iron in HCl *Journal of Alloys and Compounds* 765, 812-825 (2018).

[46]G. Bereket A. Pınarbas, and C. Ogretir, Benzimidazole-2-thione and benzoxazole-2-thione derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 51, 282–293 (2004).

[47]Mahmoud N. El-Haddad, A.S. Fouda, Electroanalytical, quantum and surface characterization studies on imidazole derivatives as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media. *Journal of Molecular Liquids* 209, 480–486 (2015).

[48] Xianghong Li, Shuduan Deng, Xiaoguang Xie, Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution, *Corrosion Science* 81, 162–175 (2014).

Chapitre II

Méthodes d'étude et conditions Expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les méthodes d'analyse physico-chimiques permettent d'identifier les produits synthétisés. Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrode/électrolyte.

Les analyses de surface peuvent être utilisées pour déterminer la composition du film inhibiteur, ils permettent également d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II. 1. Techniques expérimentales utilisées

II. 1. 1. Techniques physicochimiques d'analyse

II. 1. 1. 2. La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en 1945 par les physiciens Bloch et Purcell. Elle est à la fois une analyse structurale et quantitative, elle revêt donc une importance pratique toute particulière en chimie organique et en biochimie.

La RMN tire des informations de l'interaction pouvant apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on les soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant.

Certains éléments atomiques ont un moment angulaire de spin non nul. Cela leur confère des propriétés magnétiques qui peuvent être étudiées en leur appliquant un champ magnétique externe avec lequel ils interagissent.

Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué à un échantillon, les noyaux de celui-ci deviennent:

- Soient alignés au champ ils adoptent la configuration d'énergie la plus basse ;
- Soient opposés au champ ils adoptent la configuration d'énergie la plus haute.

La différence d'énergie entre ces deux niveaux, notée correspond à une fréquence électromagnétique particulière notée ν_0 fréquence de Larmor et donnée par l'expression de Bohr.

II. 1. 1. 3. Résonance magnétique nucléaire du carbone RMN ^{13}C

La RMN du carbone 13 (^{13}C) ou parfois simplement appelée RMN du carbone est un outil important dans la détermination de la structure chimique en chimie organique. Elle est analogue à la RMN du proton RMN ^1H et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène.

II. 1. 1. 3.1. Conditions opératoires

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectroscope à transformée de Fourier Brüker DP 250 (250 MHz pour le ^1H , 62.9 MHz pour le ^{13}C) du département de Chimie de l'université des frères Mentouri.

II. 1.2. Techniques électrochimiques utilisées

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

- méthodes stationnaires,
- méthodes transitoires,

II.1. 2. 1. Méthode des droites de Tafel (Méthode Stationnaire)

Parmi les techniques expérimentales utilisées, nous avons employé la méthode des droites de Tafel (courbes de polarisation) pour étudier l'effet inhibiteur des composés synthétisés. Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution ont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (figure II.1), est constitué d'un montage classique à trois électrodes relié à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation de Butler-Volmer.

Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $(E) = \log i$ (fig. II.2), l'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), les pentes de Tafel. A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de Corrosion.

Trois types de courbes de polarisation sont observées en fonction de la cinétique de la réaction:

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;

- Cinétique de diffusion pure ou de transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre au laboratoire mais limitée :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode devant être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes $E=f(\log i)$ devant être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

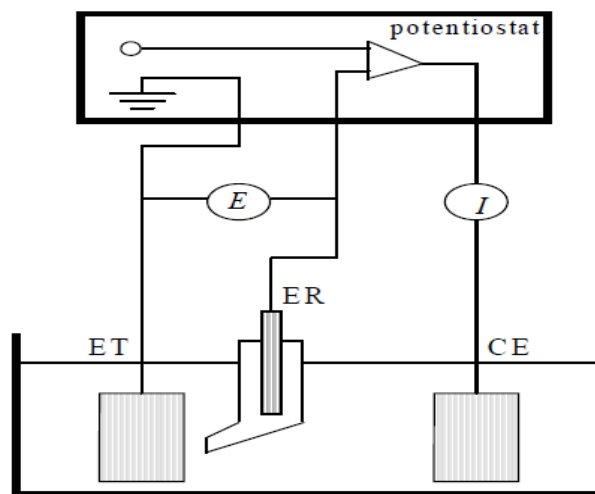


Figure II.1: Le dispositif utilisé: schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.

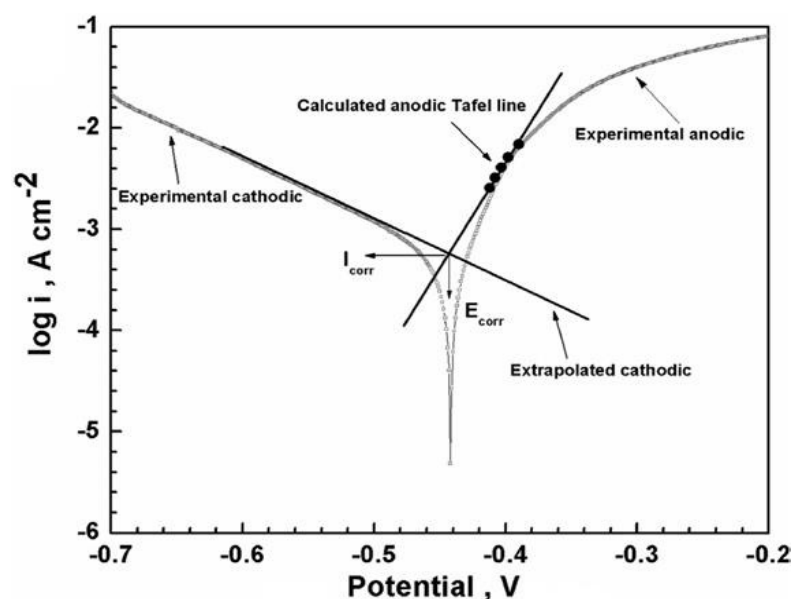


Figure II.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

II.1. 2. 1.1. Conditions opératoires

Les essais électrochimiques ont été réalisés avec une cellule classique en verre pyrex à trois électrodes d'une contenance de 20 ml. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée.

L'électrode de travail (ET) constituée d'un barreau d'acier E24 enrobé dans une résine de façon à laisser une surface libre circulaire de 0,645 cm² de métal, 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 (grade 240,400,600,1200,2000) suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol et enfin l'échantillon est séché sous un flux d'air. L'électrode de référence (ER) utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) Hg/Hg₂Cl₂ /KCl. (E = 245 mV/ENH à 25°C). La contre-électrode est constituée d'un fil de platine de 0,1cm² de surface.

Les courbes de polarisation sont tracées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat /ZRA Gamery Instruments (Référence 3000), piloté par un logiciel d'analyse Gamry Framework. L'utilisation d'un potentiostat permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre est stable (30 minutes).

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel de (-800 mV à 200 mV) à une vitesse de balayage de 1mV/s.

Les courbes de polarisation sont enregistrées en absence et en présence des inhibiteurs à différentes concentrations et en milieu H₂SO₄ 0.5M à 25°C.

II. 1. 2. 2. Méthode d'impédance électrochimique (Méthode Transitoire)

Des travaux antérieurs [1] 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 à 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.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion [2]. Elle a donc souvent été utilisée lors d'études portant sur la corrosion des métaux dans différents milieux [3]

II. 1. 2. 2. 1. Principe

Cette méthode consiste à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (figure II.3).

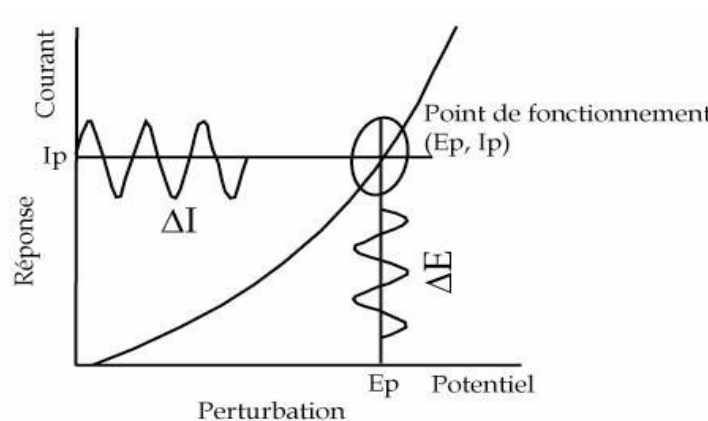


Figure II.3 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [4].

II.1.2.2.2. Représentations graphiques

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-Z_{\text{Im}}(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Z_{\text{Re}}(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln |Z(2\pi f)|$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.

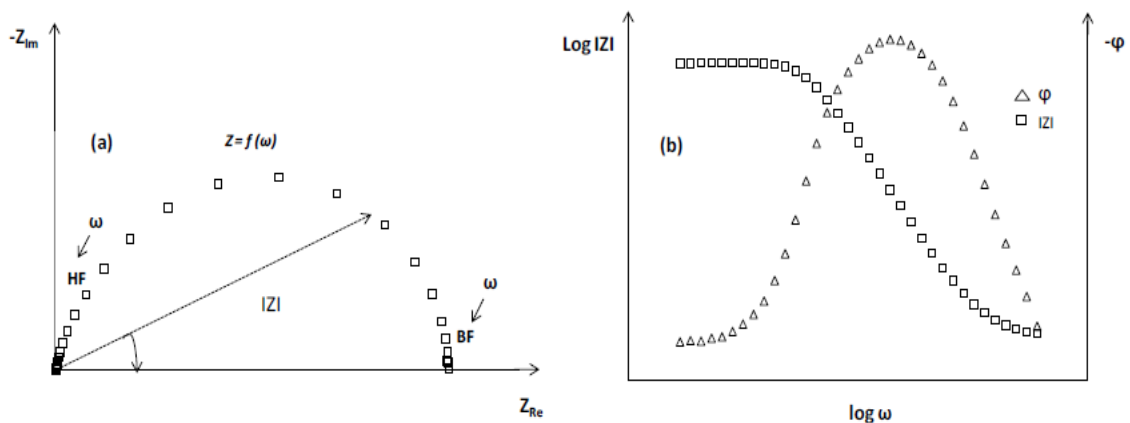


Figure II.4 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist, Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

II.1.2.2.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist

II.1.2.2.3.1. Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrode/ électrolyte considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_c$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.5) [5,6].

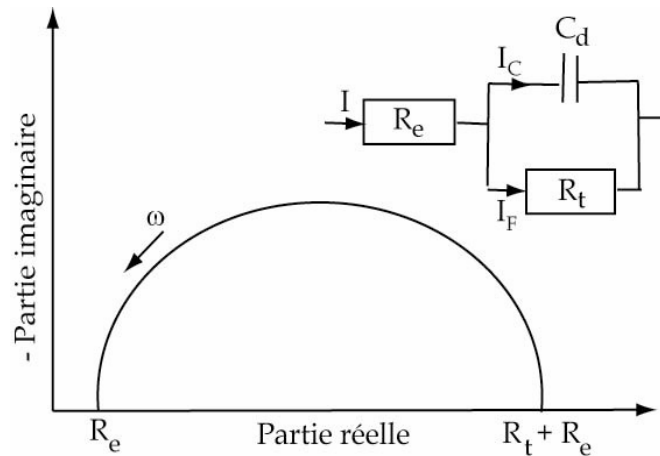


Figure II.5 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [7].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_{dl}). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge.

II.1.2.3.2. Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [8]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (figure II.6) [9], pouvant présenter un déphasage n par rapport à l'axe des réels (figure II.5).

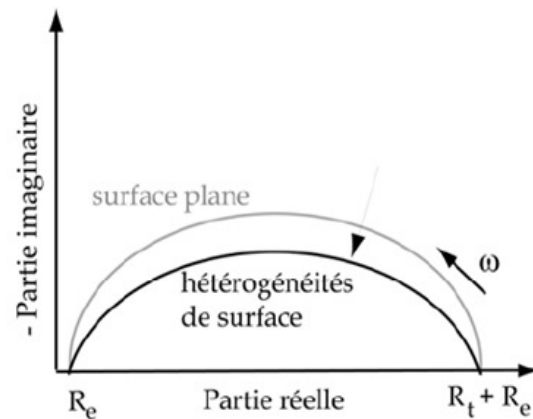


Figure II.6 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène.

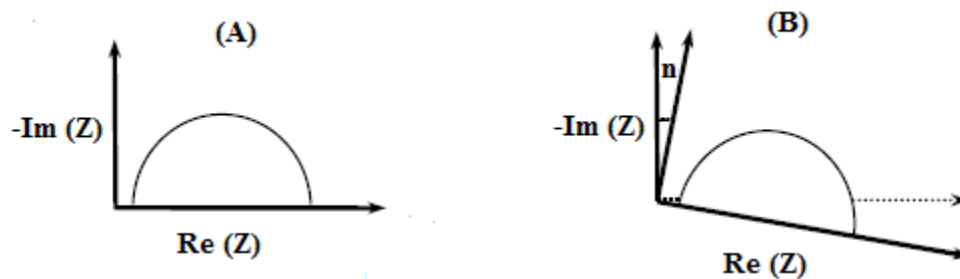


Figure. II.7 : Déphasage n observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage, est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion de la fréquence. Cette dispersion de la fréquence est due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [10,11] comme cela est décrit sur la figure II.7.

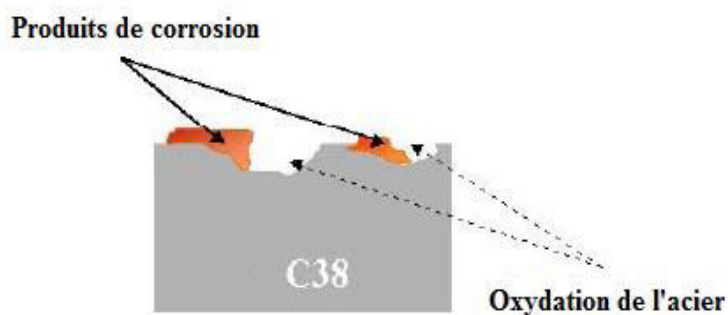


Figure. II.8 : Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE) (A, n) que l'on rend compte de ces hétérogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient (compris entre 0 et 1).

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

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n} \quad (9)$$

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

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (CPE), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_t). La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation suivant :

$$C_{dc} = (A \cdot R_t^{1-n})^{1/n}$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dc} .

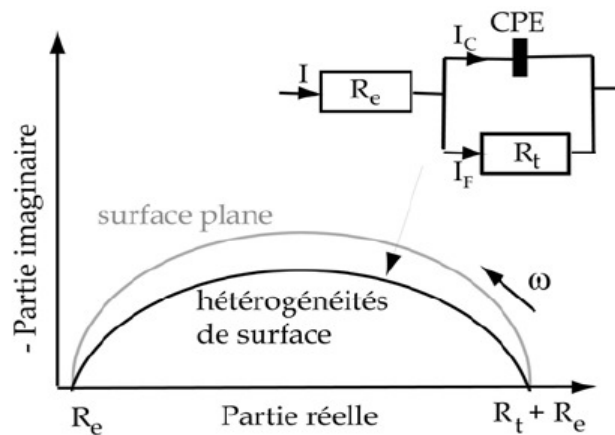


Figure II.9 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [12].

II.1.2.2.3.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un

angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.10). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

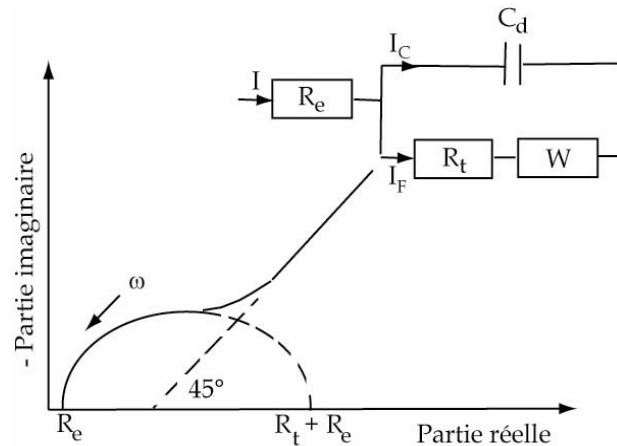


Figure II. 10 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [7].

II.1.2.2.3.4. Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (figure II.11) [13].

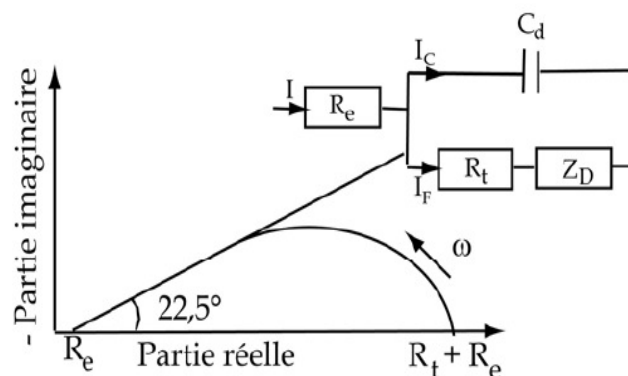


Figure II. 11 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D [14]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [15]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

II.1.2.2.3.5. Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.12) [16]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [17].

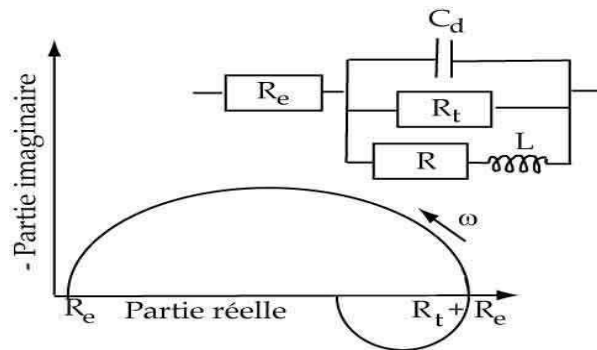


Figure II.12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [18].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

II.1.2.2.4. Conditions opératoires

Les mesures d'impédance sont effectuées, après 30 minutes d'immersion en milieu H_2SO_4 0,5M à 25°C. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 0,01Hz. Les mesures déterminées au potentiel de corrosion sont automatiquement traitées grâce au logiciel ZRA.

II.1. 3. Techniques d'analyses de surface

II.1.3.1. Le microscope à force atomique

La microscopie à force atomique est une méthode permettant de réaliser une cartographie tridimensionnelle ou de caractériser les propriétés physiques d'un matériau à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur la détection des forces atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe d'à peine quelques micromètres de hauteur.

Le principe de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour en avoir une image en trois dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre. La troisième dimension est égale au déplacement vertical (z) de la cale piézoélectrique, si la hauteur (h) entre le support fixe du levier et le point de contact M est constant. Or h dépend de la déflexion (f) mesurée par le système {photodiodes + laser}. La coopération de tous ces éléments permet de balayer la surface à h constant en asservissant z .

II.1.3.1.1. AFM comme méthode de caractérisation des surfaces de matériaux

L'étude de l'image obtenue distingue deux étapes d'analyse : -L'analyse qualitative, où on peut comparer l'image de topographie (en 2D et en 3D), éventuellement l'image de déflexion (mode contact) ou de phase (mode tapping). -L'analyse quantitative, où on peut calculer à l'aide d'un logiciel de traitement d'image certaines caractéristiques de l'échantillon.

II.1.3.1.2. Détermination de la rugosité

La rugosité est un paramètre statistique défini sur une ligne ou une aire. On s'intéressera plus particulièrement à l'écart quadratique de rugosité (R_q , S_q) qui est la moyenne de l'écart moyen. Un histogramme permettra aussi de répertorier le nombre d'évènements (c'est à dire le nombre de points scannés) situés à une altitude relative. Ces paramètres permettent de rendre compte de l'homogénéité de la surface de l'échantillon.

II.1.3.1.3. Taille de grain

Par le biais d'une auto-corrélation de l'image on peut calculer la taille moyenne des grains qui compose la surface de l'échantillon. La tache centrale de l'image convoluée correspond à une gaussienne dont la largeur à mi hauteur nous donne la taille moyenne d'un grain.

II.1.3.1.4. Profil moyen

On peut également apprécier l'homogénéité d'un échantillon en traçant sur un graphique la topographie de celui-ci sur une ligne donnée.

II.1.3.1.5. Conditions opératoires

La morphologie de la surface a été caractérisée par microscopie à force atomique de type (A100-AFM) en mode sans contact sur deux zones de $3 \times 3 \mu\text{m}$ pour chaque échantillon.

II.1.3.2. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman des solides est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide, et surtout elle est sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes mais complémentaires des techniques de la diffraction X. La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte etc...) ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%). Elle permet également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un matériau. Les raies d'un spectre Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques.

II.1.3.2.1. Principe de la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence ν différente c'est la diffusion Raman. Si ν (diffusée) $<$ ν_0 (incidente) on a une diffusion Raman Stokes, si ν (diffusée) $>$ ν_0 (incidente) on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [106].

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (Fig. II.13).

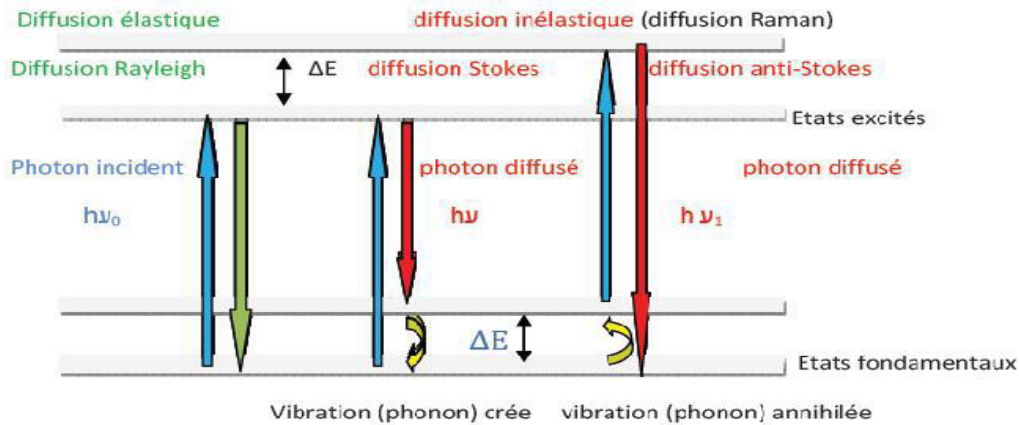


Figure II.13: Processus de diffusion Raman.

Le principe de fonctionnement (Fig. II.14) consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

Un spectromètre Raman est typiquement constitué par :

- d'une source de lumière monochromatique intense (un Laser).
- d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences raman.
- d'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- d'un ordinateur de pilotage.

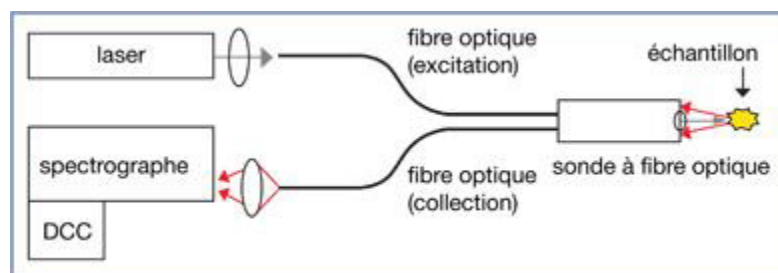


Figure II.14: Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

II.1.3.2.2. Conditions opératoires

Les expériences Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre micro-analytique RENISHAW équipé d'un étage motorisé x-y et autofocus. Les expériences ont été réalisées à

température ambiante en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (laser He-Ne) et une puissance laser de 20 mW avec un temps d'accumulation de 200 s.

II.1.3.3. Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

II.1.3.3.1. Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

Les expériences d'analyse par fluorescence-X ont été réalisées en utilisant un spectromètre à fluorescence MagiX-PROX-ray Philips Analytical.

II.2. matériaux

La présente étude est menée sur deux types de matériaux commerciaux fournis par deux entreprises.

La composition chimique nous a été communiquée par l'entreprise et elle est donnée dans les tableaux II.1 et II.2.

Tableau. II.1 : Composition chimique de l'acier E24 en pourcentage massique.

Eléments	Fe	Cu	Al	Mn	Si	S	P
% en masse	97.197	0.938	0.919	0.524	0.351	0.048	0.023

Tableau. II.2 : Composition chimique de l'aluminium en pourcentage massique.

Eléments	Al	Cu	Fe	Mn	Si	Zn	Mg	Ti	Cr
% en masse	99.265	0.1	0.170	0.030	0.220	0.003	0.20	0.011	0.001

II.4. Milieu d'étude

La solution agressive constituée d'une solution d'acide sulfurique 0,5M, préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (95,97%) de marque (E. Merck) dans de l'eau distillée.

II.5. composés étudiés

Les molécules testées lors de cette étude sont constituées de deux séries, l'une représente les dérivés de benzimidazole (série I) et l'autre les dérivés des sels à base de benzimidazole (série II).

La gamme des concentrations utilisées pour les dérivés de benzimidazole est de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ à $1 \times 10^{-3} \text{M}$ et $5 \times 10^{-4} \text{M}$ à $7,5 \times 10^{-3} \text{M}$, pour les sels à base de benzimidazole

Afin de synthétiser les inhibiteurs étudiés nous avons suivi les protocoles suivants :

II.5.1. Conception de nouveaux inhibiteurs de corrosion appartenant à la série 1:

II.5.1.1. Protocol opératoire général :

Dans un ballon refroidi dans un bain de glace, muni d'un barreau magnétique, d'un réfrigérant et d'une garde CaCl_2 , on place 10 mL de MeOH anhydre et on ajoute par portion 1.5 équivalent de sodium. Après la disparition totale du sodium, on ajoute, en une seule fois, 1 équivalent du dérivé thiol 2, 3 ou 4 et un équivalent de 2-chlorométhyl-1H-benzo[d]imidazole 1. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à disparition des produits de départ. Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacée et le solide obtenu est filtré sur Büchner.

II.5.2. Conception de nouveaux inhibiteurs de corrosion appartenant à la série 2:

II.5.2.1. Protocol opératoire général :

Dans un ballon monocol, 1éq du 2-chlorométhylbenzimidazole est dissout dans un volume adéquat de THF. On ajoute en une seule fois (1.3-3 éq.) d'amine hétérocyclique (pyridine, isoquinoléine, 4-diméthylaminopyridine, imidazole). Le mélange est chauffé à reflux jusqu'à disparition du produit de départ (suivi par CCM). A la fin de la réaction, le solide formé est filtré puis lavé avec le THF.

Références

- [1] C. Gabrielli, M. Keddam, *Electrochim. Acta.*, 19, 355 (1974).
- [2] Fattah-Alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A. et Raeissi K., The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel, *Electrochimica Acta*, 3645-50, 54, (2009).
- [3] Ammeloot F., Fiaud C. et Sutter E.M.M., Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contributions, *Electrochimica Acta*, 2549-58, 44 (1999).
- [4] Franger S., Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, thèse de doctorat, Université Paris 6 (2001).
- [5] Surme Y., Gurten A.A., Bayol E. et Ersoy E., Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition, *Journal of Alloys and Compounds*, 98-103,485 (2009).
- [6] Trachli B., Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université IBN Tofail (Maroc), (2001).
- [7] Rahmouni K., Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université IBN Tofail (Maroc) (2005).
- [8] Brug G.J., Vandeneden A.L.G., Sluytersrehabach M. et Sluyters J.H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 176, 275-95, (1984).
- [9] Landolt D., *Traité des Matériaux*, publié par Presses polytechniques et universitaires romandes (1993b).
- [10] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochim. Acta*, 3619-3625, 46 (2001).
- [11] D. Lopez, S. Simison, S. Sanchez, *Electrochim. Acta*, 845-854, 48 (2003).
- [12] Zoltowski P, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 149-54, 443 (1998).
- [13] Gassa L.M., Vilche J.R., Ebert M., Juttner K. et Lorenz W.J., Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 677-85, , 20 (1990).

[14] Barcia O.E., D'Elia E., Frateur I., Mattos O.R., Pebere N. et Tribollet B., Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes, *Electrochimica Acta* 2109-16, 47 (2002).

[15] de Levie R., On porous electrodes in electrolyte solutions--IV, *Electrochimica Acta*, 1231-45, 9 (1964).

[16] Gabrielli C. et Keddam M., Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to

[17] Jafarian M., Gobal F., Danaee I., Biabani R. et Mahjani M.G., Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl, *Electrochimica Acta*, , 4528-36, 53 (2008).

[18] Li P., Tan T.C. et Lee J.Y., Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid, *Corrosion Science*, 1935-55, 38 (1996).

Chapitre III

Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu H_2SO_4 0,5M.

III. Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu H₂SO₄ 0,5 M.

Ce chapitre est consacré tout d'abord, à la synthèse et à la caractérisation d'une série des dérivés de benzimidazole et d'une autre, dérivés des sels à base de benzimidazole synthétisés au niveau de notre laboratoire. Ensuite nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale et théorique de l'inhibition de ces dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 en milieu acide sulfurique, en utilisant différentes techniques, à savoir, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par spectrométrie de fluorescence X (XRF), microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie Raman, les calculs des paramètres chimiques quantiques en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau B3LYP avec le logiciel Gausion03. En complément, les composés obtenus, ont été soumis à une évaluation de leur efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide sulfurique.

III.1.Synthèses, caractérisations des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole.

III.1.1.Synthèses, caractérisations des dérivés de benzimidazole (Série I)

III.1.1.1.Synthèse du 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)thio)benzo[d]thiazole (BMTBT) :

Le 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)thio)benzo[d]thiazole (BMTBT) a été obtenu avec un rendement de 75% par l'action de 1 équivalent de benzo[d]thiazole-2-thiol sur 1.1 équivalent de 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole dans le méthanol anhydre et en présence de 1.5 équivalent de méthanoate de sodium à 0°C [1]. La réaction est représentée dans le schéma 1.

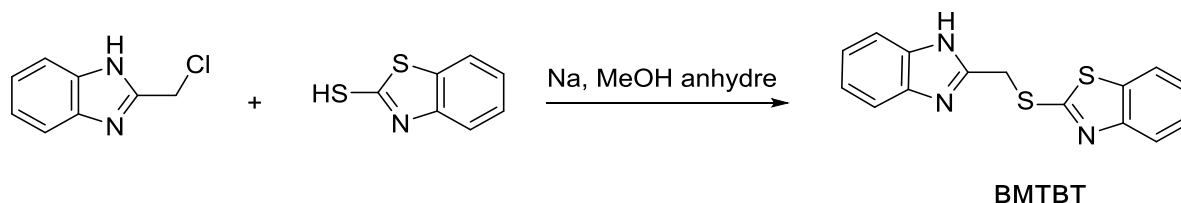


Schéma 1

Caractérisation du BMTBT :

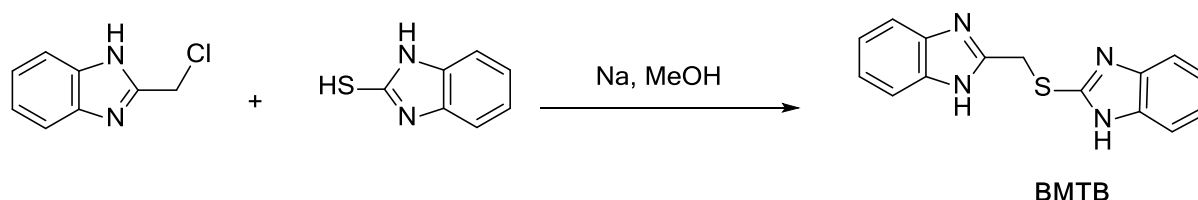
La structure de composé BMTBT a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles RMN¹H, RMN¹³C.

Sur le spectre RMN ^1H du composé BMTBT, on observe un signal sous forme de singulet à 4.91 ppm qui correspond au groupement méthylène $-\text{CH}_2-\text{S}$. Les protons des deux parties aromatiques sortent dans l'intervalle [8.01-7.18] ppm.

Sur le spectre RMN ^{13}C , on observe un signal à 30.4 ppm correspondant au groupement méthylène. Les signaux des carbones aromatiques apparaissent entre 165.7 et 121.4 ppm.

III.1.1.2. Synthèse de 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)thio)-1H-benzo[d]imidazole (BMTB) :

Le 2-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)thio)-1H-benzo[d]imidazole (BMTB) est obtenu avec un rendement de 77% par réaction entre 1 équivalent de 1 H-benzo[d]imidazol-2-thiol **3** et 1.1 équivalent de 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole **1** dans le méthanol anhydre en présence de sodium [2]. La réaction est représentée dans le schéma 2.



Caractérisation du BMTB

La structure de composé BMTBT a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles RMN ^1H et RMN ^{13}C .

Sur le spectre RMN ^1H du composé BMTBT, on observe un signal sous forme de singulet à 4.91 ppm qui correspond au groupement méthylène $-\text{CH}_2-\text{S}$. Les protons des deux parties aromatiques sortent dans l'intervalle [8.01-7.18] ppm.

Sur le spectre RMN ^{13}C , on observe un signal à 30.4 ppm correspondant au groupement méthylène. Les signaux des carbones aromatiques apparaissent entre 165.7 et 121.4 ppm.

III.1.1.3. Synthèse de 5-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1,3,4-thiadiazol-2-amine (BMTT):

L'action du 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole **4** sur le 2-(chlorométhyl)benzimidazole **1** dans le MeOH et en présence de sodium donne le 5-(((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1,3,4-thiadiazol-2-amine BMTT. La réaction est représentée dans le schéma qui suit :

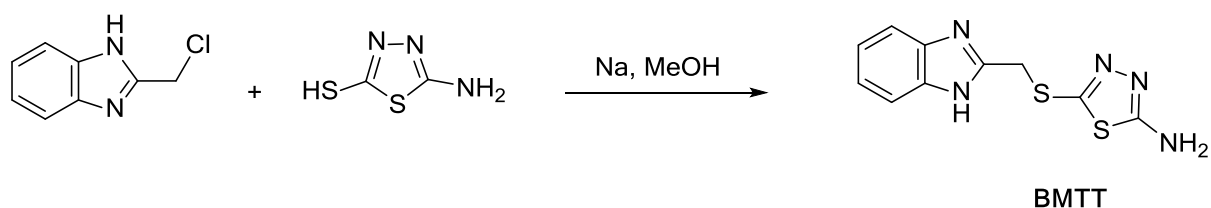


Schéma 3

Caractérisation du (BMTT)

La structure du 5-((1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl) méthylthio)-1, 3,4-thiadiazol-2-amine (BMTT) a été confirmée par (RMN ^1H). L'analyse spectrale en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) montre la présence de trois signaux caractéristiques : un singulet large, à environ 12.10 ppm, correspondant aux protons NH. Les protons aromatiques résonnent dans les intervalles [7.54-7.10] ppm tandis que les protons du groupement NH_2 sortent à 6.83 ppm. Le CH_2 donne un signal à 4.44 ppm.

III.1.2.Synthèses, caractérisations des dérivés des sels à base de benzimidazole (Série 2).

La préparation des sels contenant le noyau benzimidazole s'effectue en une seule étape. Les réactions de quaternisation ont été réalisées par l'action d'une amine hétérocyclique tels que la pyridine, l'isoquinoléine, la 4-diméthylaminopyridine ou l'imidazole (1.2-3éq.) sur le 2 (chlorométhyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole au reflux du THF. Les sels correspondants ont été isolés par simple filtration et sont obtenus avec des rendements qui varient de 68 à 87%.

III.1.2.1.Synthèse du chlorure de 1-(méthyl(benzo[*d*]imidazol-2-yl))pyridinium ([BMP] $^+$,Cl $^-$):

Le chlorure de 1-(méthyl(benzo[*d*]imidazol-2-yl))pyridinium [BMP] $^+$,Cl $^-$ est obtenu à partir du 2-(chlorométhyl)benzimidazole 1. Ce dernier subit une réaction de déplacement du chlore par la pyridine au reflux du THF. Cette réaction conduit au chlorure de 1-((1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)méthyl)pyridinium avec un rendement de 68%. La réaction est représentée dans le schéma 4:

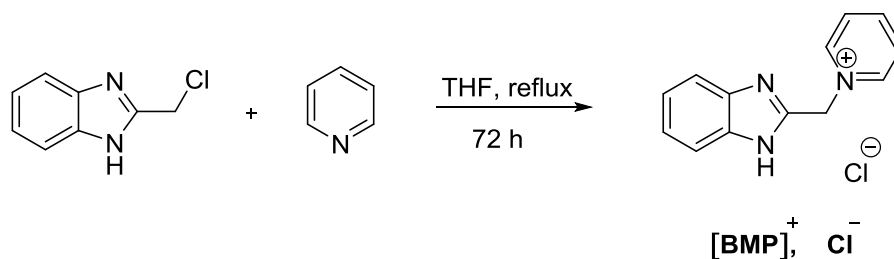


Schéma 4

Caractérisation du [BMP]⁺, Cl⁻:

La structure du chlorure de 1-(méthyl(benzo[d]imidazol-2-yl))pyridinium [BMP]⁺,Cl⁻ a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles.

Sur le spectre RMN ¹H du composé [BMP]⁺,Cl⁻, les 4 protons du noyau benzimidazole résonnent sous forme de deux multiplets dans l'intervalle [7.38-7.06] ppm. Pour le noyau pyridine, on observe trois signaux caractéristiques: un multiplet d'intégration 2H entre 8.78 et 8.76 ppm, un triplet d'intégration 1H avec une constante de couplage J = 7.9 Hz à 8.44 ppm et un multiplet dans l'intervalle [7.97-7.791] ppm. Le méthylène résonne à 5.88 ppm sous forme d'un singulet.

Sur spectre de la RMN ¹³C, on observe les différents pics qui correspondent aux divers carbones secondaires et tertiaires hybridés sp² et qui apparaissent dans la zone attendue entre 148.5 et 117.0 ppm. Le carbone du groupement méthylène sort à 59.1 ppm.

III.1.2.2.Synthèse du chlorure de 2-(méthyl(benzo[d]imidazol-2-yl))isoquinoléinium ([BMQ]⁺,Cl⁻):

La même façon a été adoptée pour la préparation du chlorure de 2-(méthyl(benzo[d]imidazol-2-yl))isoquinoléinium [BMQ]⁺,Cl⁻ par l'action du 2-chlorométhylbenzimidazole sur l'isoquinoléine au reflux du THF avec un rendement de 87%. La réaction est représentée dans le schéma 5:

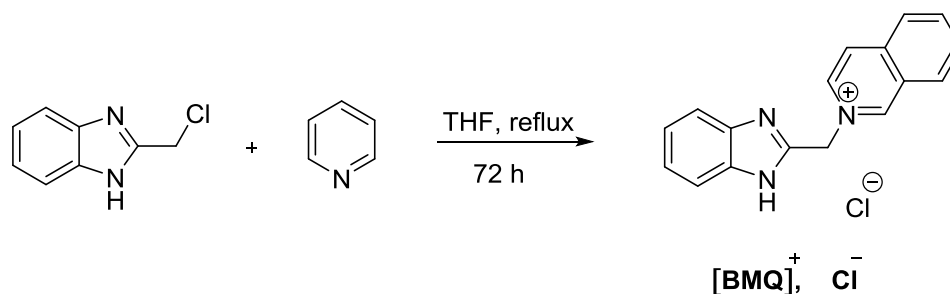


Schéma 5

Caractérisation du ([BMQ]⁺,Cl⁻):

L'analyse spectrale en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) du 2-(méthyl(benzo[d]imidazol-2-yl))isoquinoléinium [BMQ]⁺,Cl⁻, montre, des signaux entre 8.43 et 8.05 ppm correspondant aux noyau isoquinoléine. Le groupement CH₂ liés à l'atome d'azote donne un singule à 6.09 ppm sous forme d'un singulet, alors que les protons du noyau benzimidazole résonnent sous forme de trois multiplets indépendants dans les trois intervalles suivant : [7.91-7.83], [7.43-7.40] et [7.17-7.11] ppm.

En RMN ^{13}C , on notera que les signaux correspondant aux carbones du noyau isoquinoléine et benzimidazole résonnent entre 151.1 et 116.8 ppm, alors que le carbone du groupement méthylène donne un signal à 58.7 ppm.

III.1.2.3. Synthèse du chlorure de 1-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-4-(diméthylamino) pyridinium ([BMAP] $^+$,Cl $^-$):

Le chlorure de 1-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-4-(diméthylamino) pyridinium ([BMAP] $^+$,Cl $^-$) est obtenu à partir du 2-(chlorométhyl)benzimidazole et du 4-diméthylaminopyridine avec un rendement de 69%. La réaction est représentée dans le schéma 6:

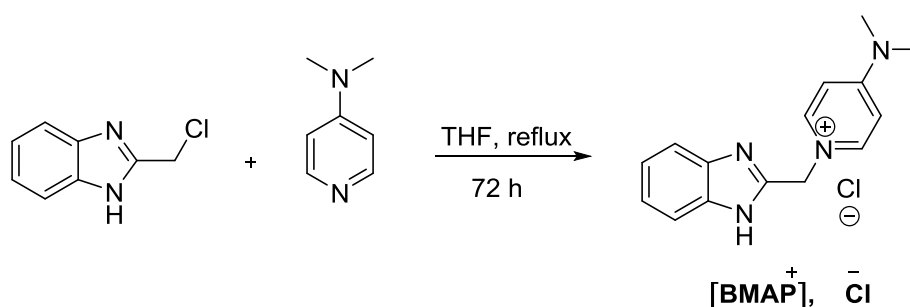


Schéma 6

Caractérisation du [BMAP] $^+$,Cl $^-$:

L'analyse spectrale en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du chlorure de 1-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-4-(diméthylamino)pyridinium [BMAP] $^+$,Cl $^-$, montre que les protons du noyau pyridine résonnent sous forme de deux doublets à 6.49 et 7.74 ppm avec une constante de couplage de 7.7 Hz. D'une autre part, les protons du noyau benzimidazole résonnent sous forme de deux multiplets entre 7.22 et 6.94 ppm. Le méthylène donne un signal à 5.21 ppm. Les deux méthyles sortent à 2.84 ppm.

L'analyse spectrale de chlorure de 1-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-4-(diméthylamino) pyridinium montre l'existence des carbones aromatiques dans l'intervalle 157.9-109.5 ppm. Le méthylène sort à 55.2 ppm. Les carbones des deux groupements méthyle résonnent à 41.2 ppm.

III.1.2.4. Synthèse du chlorure de 3-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-1-méthyl-1H-imidazol-3-ium ([BMI] $^+$,Cl $^-$):

Le chlorure de 3-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-1-méthyl-1H-imidazol-3-ium [BMI] $^+$,Cl $^-$ est obtenu à partir du 2-(chlorométhyl)benzimidazole et du 1-méthylimidazole avec un rendement de 76%. La réaction est représentée dans le schéma 7:

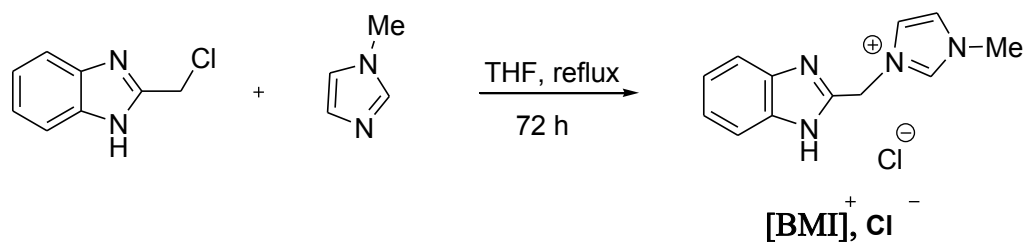


Schéma 7

Caractérisation de [BMI]⁺,Cl⁻

Les résultats spectroscopiques du chlorure de 3-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-1-méthyl-1H-imidazol-3-ium [BMI]⁺,Cl⁻ sont en bon accord avec la structure proposée.

Sur le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton du chlorure de 3-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)-1-méthyl-1H-imidazol-3-ium, on observe les différents signaux des protons aromatiques dans l'intervalle 9.40-7.19 ppm. Le groupe méthylène qui relie le benzimidazole à l'imidazole sort à 5.80 ppm, alors que le méthyle apparaît à 3.92 ppm.

III.2. Étude de l'effet d'inhibition des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 en milieu H_2SO_4 0,5M.

III.2.1. Étude de l'effet d'inhibition des dérivés de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 en milieu H_2SO_4 0,5M.

III.2.1.1. Effet de la concentration

III.2.1.1.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier E24 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs sont présentées dans la figure III.1.

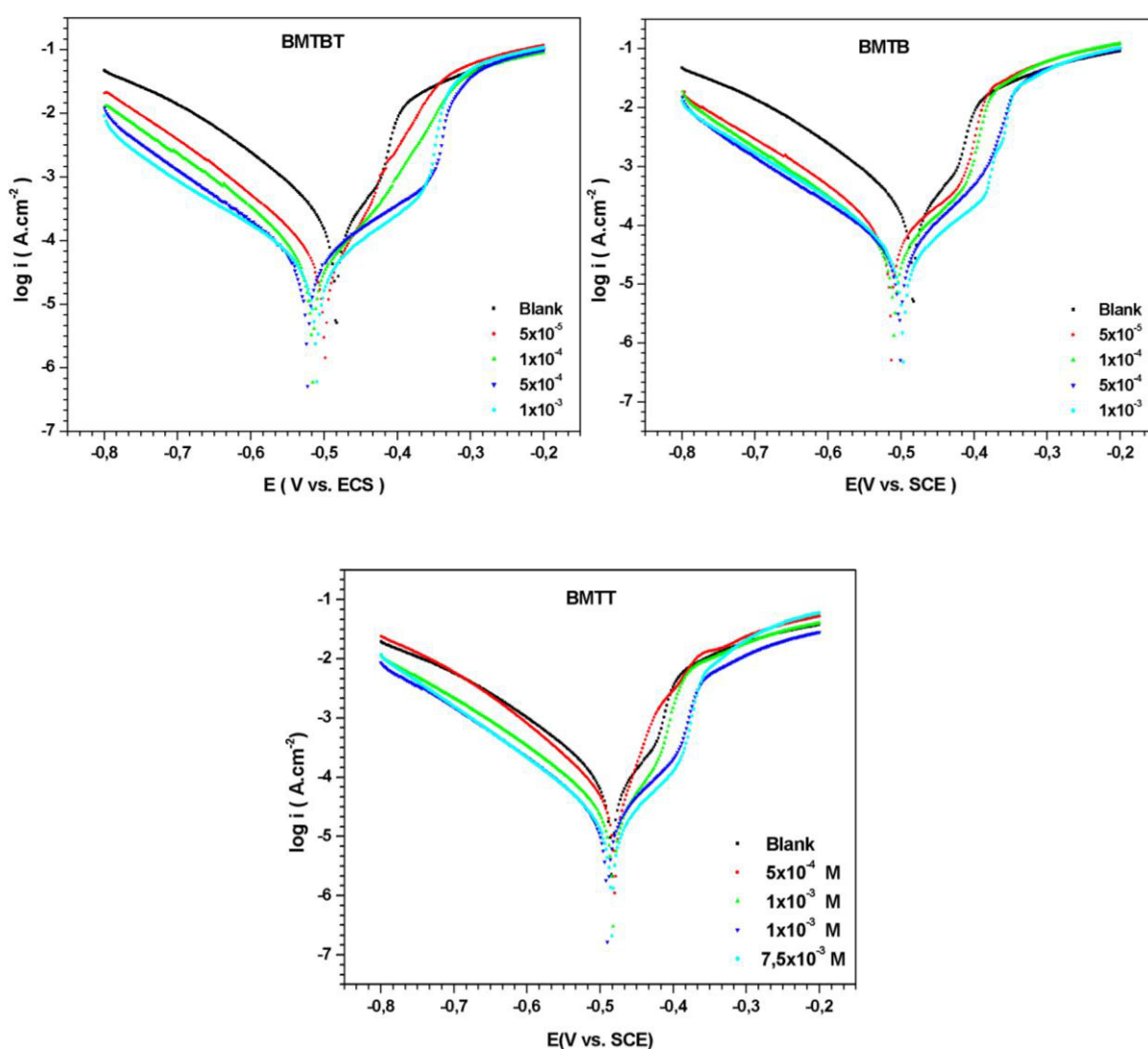


Figure III.1: Courbes de polarisation de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M, à différentes concentrations des inhibiteurs et à (25°C).

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques (b_c), l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ et le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu H_2SO_4 sont reportées dans le tableau III.1. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit: [3].

$$E(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}(0)}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

Où $I_{\text{corr}(0)}$ et I_{corr} sont respectivement les valeurs de la densité de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après immersion en milieu acide sans et avec addition de l'inhibiteur. Le taux de recouvrement θ est donné par la relation (2) [3].

$$\theta = \frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}(0)}} \quad (2)$$

D'après les courbes de polarisation on distingue deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier, une partie anodique qui représente l'oxydation de l'acier.

Les densités de courant cathodique et anodique diminuent en fonction de la concentration des inhibiteurs au milieu H_2SO_4 0.5M. Cette diminution s'accompagne d'un faible déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives par rapport au blanc ($\Delta E < 45\text{mV/ECS}$). Cela suggère que les inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes avec toutefois une légère tendance cathodique [4-5].

Les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) en absence et en présence des inhibiteurs indiquant que l'adsorption des inhibiteurs ne modifie pas le mécanisme de l'évolution de l'hydrogène. [6] et la réaction de réduction de l'hydrogène se fait selon un mécanisme d'activation pure, par contre le changement dans les pentes anodique de Tafel avec la concentration affecte le mécanisme de la dissolution de l'acier.

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.1, nous pouvons conclure que :

- ✓ Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration des inhibiteurs croît.
- ✓ L'addition des inhibiteurs modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , augmentent l'efficacité $IE(\%)$ et le taux de recouvrement avec l'accroissement de la concentration en inhibiteurs.

- ✓ L'inhibiteur (BMTB) est légèrement plus efficace que les deux inhibiteurs (BMTBT) et (BMTT) et atteint la valeur de 91.89% à la concentration 10^{-3} M.

Tableau III.1: Paramètres de la corrosion de l'acier E24 à 25°C dans le milieu H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

	$C_{inh}(M)$	$-E_{Corr}(mv)$	$I_{Corr}(\mu.cm^{-2})$	$b_c(mV.dec^{-1})$	IE(%)	θ
Blanc	-	483	283.7	135	-	-
BMTBT	5×10^{-5}	499	65.2	115	77.10	0.771
	1×10^{-4}	516	44.4	110	84.34	0.843
	5×10^{-4}	523	38.04	113.7	86.59	0.865
	1×10^{-3}	509	28.46	123.7	89.96	0.899
BMTB	5×10^{-5}	513	60.00	113.2	78.85	0.788
	1×10^{-4}	509	41.39	112.3	85.41	0.854
	5×10^{-4}	501	33.79	120.0	88.08	0.880
	1×10^{-3}	497	22.99	107.1	91.89	0.918
BMTT	5×10^{-5}	479	181.3	122.1	36.09	0.360
	1×10^{-4}	482	84.18	124.1	70.35	0.703
	5×10^{-4}	490	55.50	118.2	80.43	0.804
	1×10^{-3}	484	33.48	106.1	88.22	0.882

III.2.1.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de confirmer les résultats tirés à partir des courbes de polarisation et d'acquérir plus d'informations sur les mécanismes de corrosion, les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont obtenus au potentiel de circuit ouvert, enregistrés après 30 minute d'immersion en milieu aérée de H₂SO₄ 0.5M et à 25°C en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs sont représentés sur les figures III.2 et III.3.

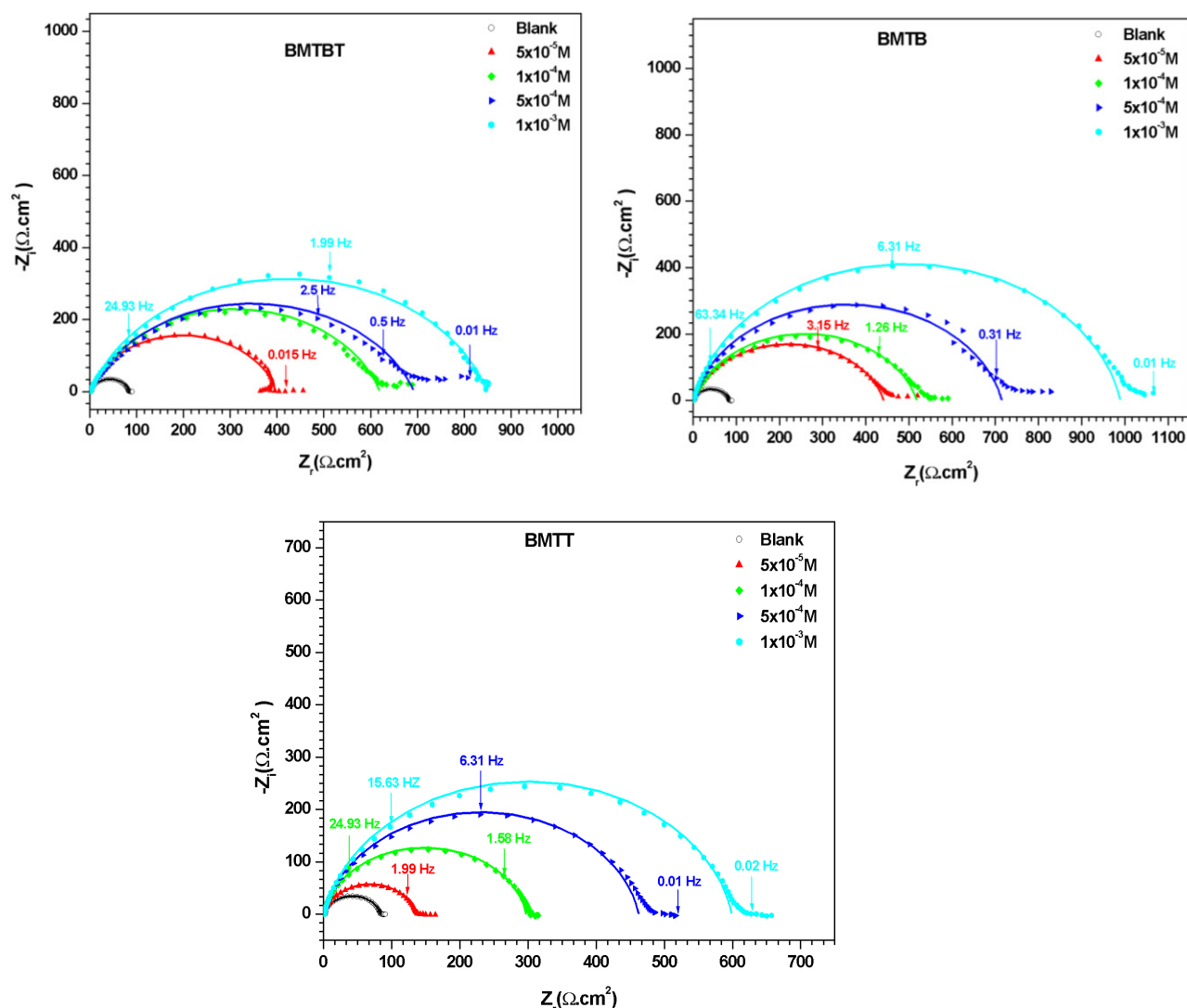


Figure III.2: Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs à 25°C.

Les diagrammes d'impédance de Nyquist en absence et en présence des inhibiteurs de différentes concentrations sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges à la surface de l'électrode, liée au comportement de la double couche [7].

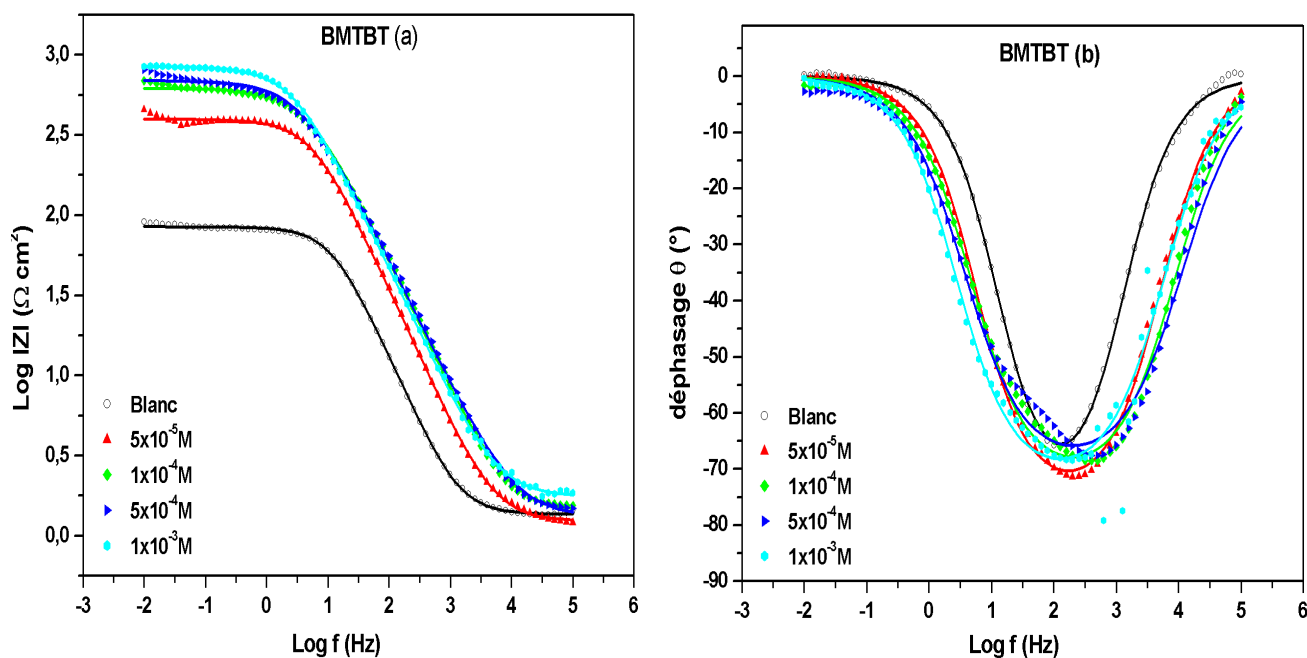
En plus, ces courbes de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits à cause de la dispersion de la fréquence de l'impédance à l'interface métal-solution [8] due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la surface, des impuretés, des dislocations, des joints de grains, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur, de la formation de couche poreuses et de la composition chimique hétérogène de l'acier [9-10].

Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteurs, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration en inhibiteurs.

Les spectres de Bode obtenus pour l'acier E24 après 30 minutes d'immersion dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur sont représentés sur la figure III.3.

D'après ces diagrammes, l'augmentation de l'impédance à basse fréquence absolues confirme la protection plus élevée avec l'élévation de la concentration en inhibiteur [11], qui est liée à l'adsorption des molécules de ces inhibiteurs sur la surface du métal dans H_2SO_4 0.5M [12]. Selon les diagrammes d'angle de phase, l'augmentation de la concentration des inhibiteurs dans H_2SO_4 0.5M provoque un déplacement de l'angle de phase vers des valeurs plus négative, en raison de la croissance des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier à des concentrations plus élevées.

En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (figure III.3) (ce même comportement est observé pour toutes les concentrations).



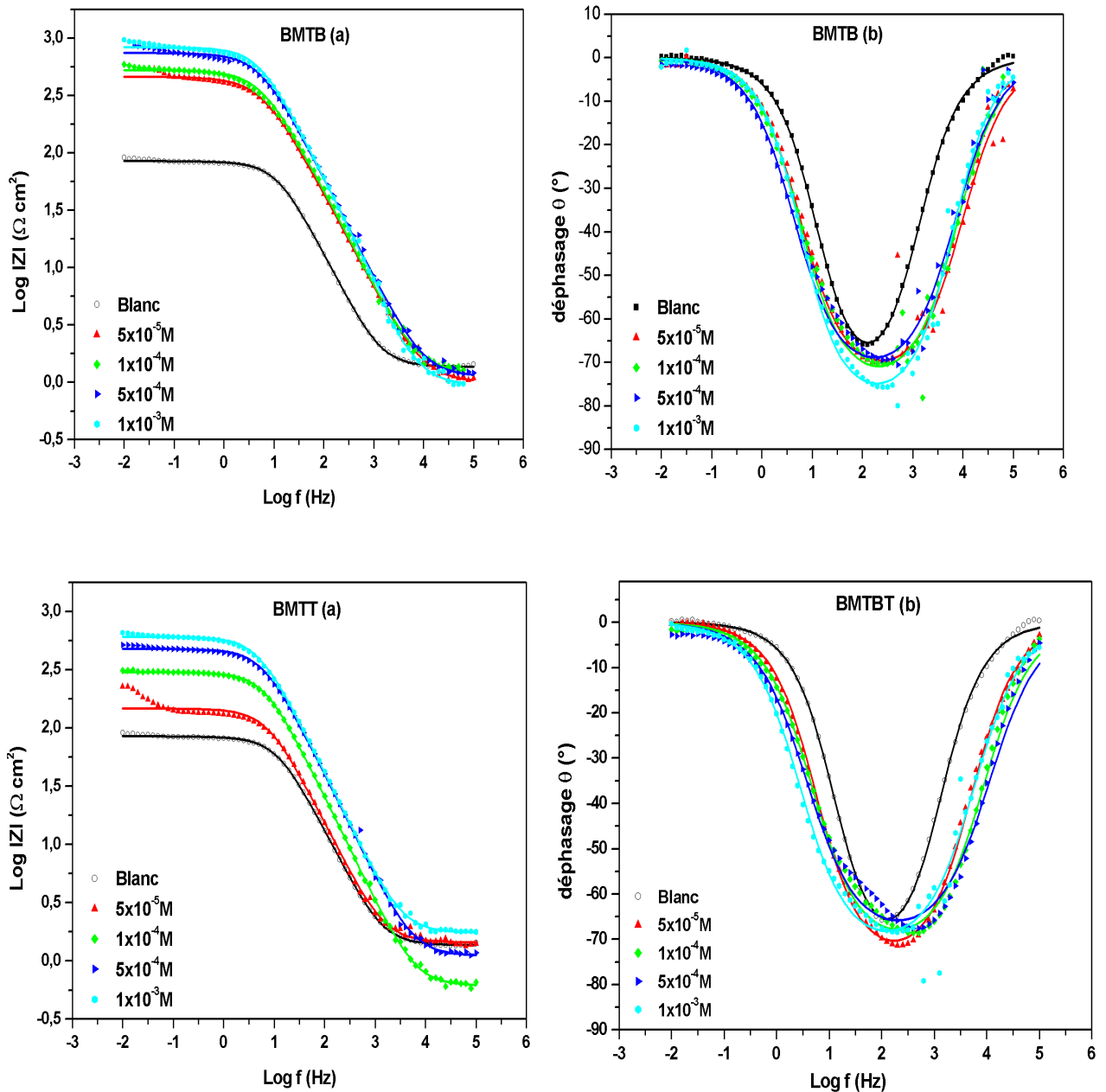


Figure III.3: Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus pour l'acier E24 dans la solution H₂SO₄ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteurs.

(a) Représentation du module en fonction de la fréquence.

(b) Représentation de la phase en fonction de la fréquence.

D'après les résultats ci-dessous, les données relatives à la SIE sont simulées par le modèle de circuit équivalent proposé dans la figure III.4, où R_s est la résistance de la solution, R_{ct} désigne la résistance de transfert de charge et CPE est l'élément à phase constante.

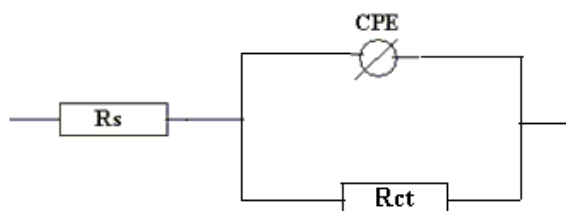


Figure III.4: Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance.

L'élément de la phase constante CPE est utilisé pour expliquer la dispersion de la capacité de demi-cercle correspondante à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

La capacité de la double couche \$C_{dl}\$ pour un circuit comportant un CPE a été calculée en utilisant l'équation suivante [13-14].

$$C_{dl} = (Y_0 \times R_{ct}^{(1-n)})^{1/n} \quad (3)$$

Avec \$C_{dl}\$ est la capacité de la double couche, \$R_{ct}\$ la résistance de transfert de charge, \$Y_0\$ et \$n\$ sont l'amplitude de l'admission de l'élément de la phase constante (CPE) et le facteur de rugosité / hétérogénéité de surface d'électrode, respectivement.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu \$H_2SO_4\$ 0.5M en présence et en absences des inhibiteurs sont regroupés dans le tableau III.2.

L'efficacité d'inhibition est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge \$R_{ct}\$ selon la relation (4) :

$$EI (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct(0)}}{R_{ct}} \times 100 \quad (4)$$

Où \$R_{ct}\$ et \$R_{ct(0)}\$ sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges de l'acier avec et sans addition des inhibiteurs. La résistance de transfert de charge est calculée à partir du diamètre de la boucle capacitive.

Tableau III.2: Paramètres de la corrosion de l'acier E24 à 25°C dans le milieu H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

	C _{inh} (M)	R _s (Ω .cm ²)	R _{ct} (Ω .cm ²)	CPE		C _{dl} (μFcm ⁻²)	IE%
				n	Y ₀ (s ⁿ /cm ² Ω)		
Blanc	0	1.3	83.3	0.88	259.0x10 ⁻⁶	153.5	-
BMTBT	5x10 ⁻⁵	1.2	396.4	0.85	120.9x10 ⁻⁶	70.7	78.98
	1x10 ⁻⁴	1.4	618.2	0.81	103.1 x10 ⁻⁶	54.0	86.52
	5x10 ⁻⁴	1.3	691.4	0.78	121.8 x10 ⁻⁶	60.6	87.95
	1x10 ⁻³	1.7	846.8	0.81	114.7 x10 ⁻⁶	66.3	90.16
BMTB	5x10 ⁻⁵	1,02	440,4	0,83	101,3x10 ⁻⁶	53,5	81,08
	1x10 ⁻⁴	1,08	517.1	0.84	94.4x10 ⁻⁶	53.1	83.89
	5x10 ⁻⁴	1.09	714.0	0.86	62 .1x10 ⁻⁶	37.3	88.33
	1x10 ⁻³	1.94	988.1	0.88	41.3x10 ⁻⁶	26.6	91.56
BMTT	5x10 ⁻⁵	1.45	134.6	0.89	207.1x10 ⁻⁶	133.0	38.11
	1x10 ⁻⁴	0.61	296.6	0.90	115.9x10 ⁻⁶	79.6	71.91
	5x10 ⁻⁴	1.10	461.4	0.89	78.9x10 ⁻⁶	52.3	81.94
	1x10 ⁻³	1.74	597.2	0.89	75.4x10 ⁻⁶	51.3	86.05

L'analyse du tableau III.2 nous permet de constater que :

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Ce comportement est dû à l'adsorption des inhibiteurs sur l'acier [15]. D'autre part, on note une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec l'augmentation de concentrations des inhibiteurs. Les valeurs de la capacité de la double couche sont également réduites en présence des inhibiteurs. Les valeurs de E(%) calculées sont en accords avec celles obtenues à partir des mesures de polarisation (figure III.1). Pour les quatre concentrations étudiées, les inhibiteurs BMTBT et d BMTB sont légèrement plus efficace que le BMTT. Ceci peut être attribué à la présence de benzimidazole dans l'inhibiteur BMTBT et benzothiazole dans l'inhibiteur BMTB.

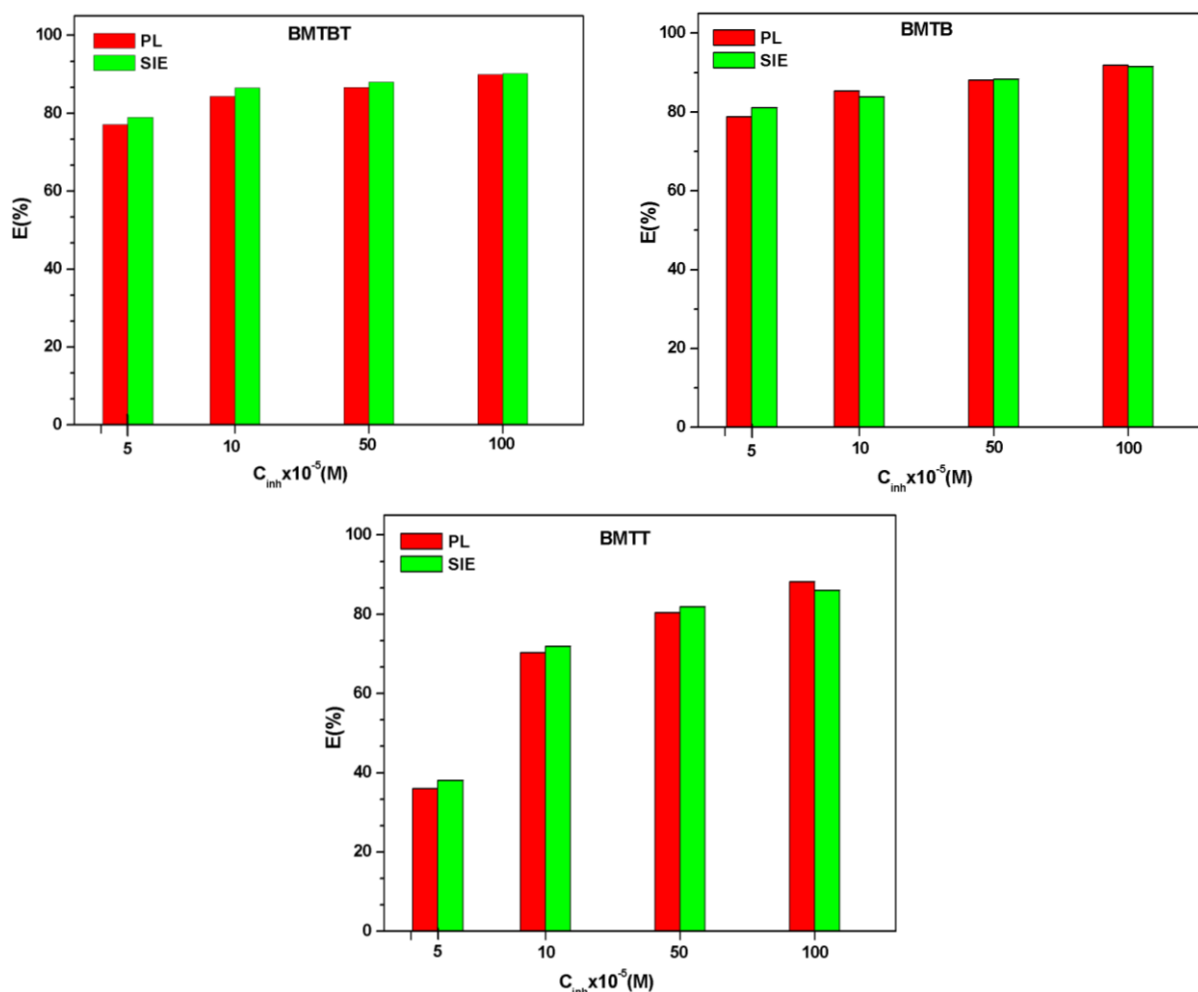


Figure III.5: Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la polarisation (calculées à partir de I_{corr}) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour les trois inhibiteurs.

III.2.1.2. Etude de l'effet de la température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs. [16]

L'augmentation de la température peut avoir une influence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [16].

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Cette dernière est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement

d'un matériau dans le milieu corrosif et aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur. Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 298-338 °K à l'aide des mesures électrochimiques (courbe de polarisation).

Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}) et l'efficacité inhibitrice obtenues en fonction de la température dans H_2SO_4 sans et avec addition de $10^{-3}M$ des inhibiteurs, sont donnés dans le tableau III.3.

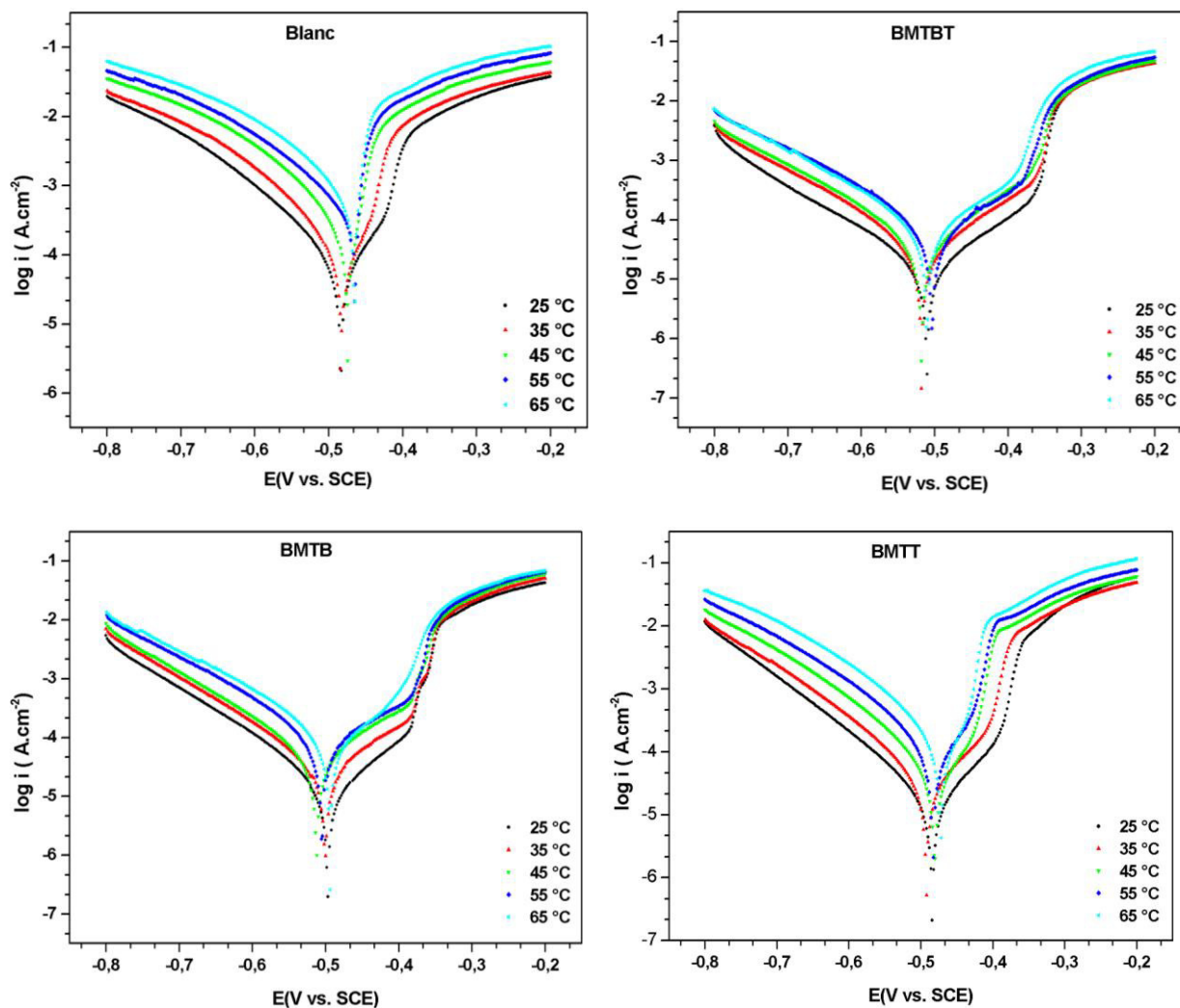


Figure III.6: Courbes de polarisation de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence des inhibiteurs à une concentration de $10^{-3}M$ et à différentes températures.

Tableau III.3: Paramètres de corrosion de l'acier E24 dans le milieu H₂SO₄ 0,5M en absence et en présences des inhibiteurs à une concentration de 10⁻³M à différentes températures.

T (K°)	298		308		318		328		338	
	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	IE (%)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	IE (%)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	IE (%)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	IE (%)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	IE (%)
Blanc	283.7	-	524.03	-	1400	-	2294.57	-	4263.56	-
BMTBT	28.44	89.98	45.42	91.33	64.34	95.40	92.55	95.96	111.31	97.38
BMTB	22.99	91.90	40.77	92.21	69.14	95.06	115.81	94.95	193.79	95.45
BMTT	33.48	88.21	53.17	89.85	107.13	92.34	167.44	92.70	542.63	87.27

D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (H₂SO₄ 0.5M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- L'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence des inhibiteurs est largement plus faible que dans le blanc.
- Pour l'inhibiteur BMTT et BMTB l'efficacité inhibitrice augmente dans tout le domaine de température étudié, par contre l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur BMTT augmente de 298 328°K, puis décroît à la température 338°K.

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition permet de tirer plusieurs informations parmi lesquelles le mécanisme d'inhibition, l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs et l'enthalpie libre d'activation.

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation (équation 5) :

$$I_{\text{corr}} = K \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5)$$

Où

I_{corr} : densité du courant de corrosion

k : constant d'Arrhenius

E_a : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

La figure III.7 illustre la variation de logarithme de courant en fonction de l'inverse de la température absolue.

La variation du $\ln I_{\text{corr}} = f(1/T)$ est une droite pour la concentration étudiée sans et avec addition des inhibiteurs ce qui permet de calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation sans et avec addition des inhibiteurs sont donnés dans le tableau III.2.1.4. L'inspection des données montre que l'énergie d'activation est inférieure en présence des inhibiteurs. Les valeurs obtenues pour les inhibiteurs BMTB et BMTT sont plus élevées que celle obtenue pour l'inhibiteur BMTBT confirmant que l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur BMTBT est légèrement supérieure à celles des inhibiteurs BMTB et BMTT.

La diminution des valeurs de E_a en présence des composés étudiés est typique à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [17].

D'après une formule alternative de l'équation d'Arrhenius, nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie selon l'équation (6).

$$I = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (6)$$

Où

I_{corr} : densité du courant de corrosion

E_a : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

La figure III.7 illustre la variation de logarithme du courant en fonction de l'inverse de la température absolue.

D'après une formule alternative de l'équation d'Arrhenius, nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie selon l'équation (6).

$$I = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (6)$$

Où

h : Constante de Plank

N : Nombre d'Avogadro

$\Delta H_{\text{ads}}^\circ$: Enthalpie d'activation

$\Delta S_{\text{ads}}^\circ$: Entropie d'activation.

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

La variation du $\ln (I_{\text{corr}} / T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figure III.7), avec une pente de $(\Delta H_a^\circ / R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R / N_h + \Delta S_a^\circ / R)$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° .

Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° sont données dans le tableau III.4.

Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a° impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [18-19].

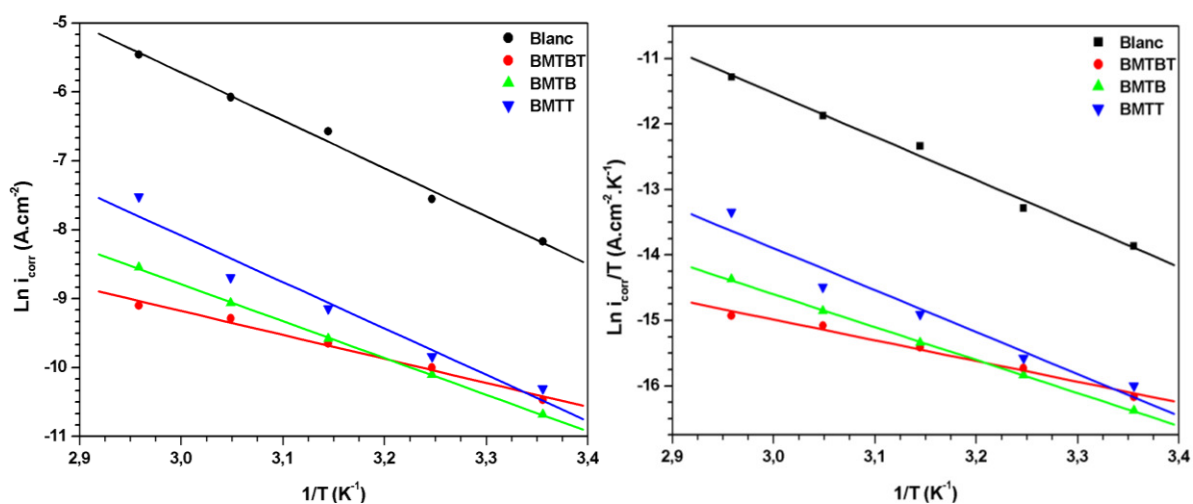


Figure III.7: Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence 10^{-3} M des inhibiteurs.

(a) Représente la variation de $\ln i$ en fonction de $1/T(1000)$ ($^{\circ}K^{-1}$)

(b) Représente la variation de $\ln (i/T)$ en fonction de $1/T(1000)$ ($^{\circ}K^{-1}$)

Vu les résultats rassemblés dans le tableau III.4, on remarque que les énergies d'activation sont inférieures à celle obtenues dans l'acide seul. Cette diminution a été attribuée par de nombreux auteurs à la chimisorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier [20,21]. Radovici [22] indique que ce type d'inhibiteurs présente une augmentation du pouvoir protecteur avec la température.

Tableau III.4: Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier E24 dans H_2SO_4 0,5M en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs BMTBT, BMTB et BMTT.

	E_a (KJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (KJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (KJ mol ⁻¹)
Blanc	57.80	55.16	-127.86
BMTBT	28.93	26.29	-243.25
BMTB	46.85	44.21	-254.77
BMTT	55.90	53.26	-214.54

III.2.1.3. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface de l'acier. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de :

- La charge du métal
- La nature du métal
- La structure chimique du produit organique
- Type d'électrolyte.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à cette étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures III.8, III.9 et III.10 représentent, les isothermes d'adsorption tracées pour la température de 25°C à partir des valeurs de θ obtenus avec les courbes de polarisation.

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon une isotherme d'adsorption donnée, selon ces isothermes, θ est lié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par les équations (7, 8, et 9).

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \text{Exp}(2\alpha\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{isotherme de Frumkin} \quad (7)$$

$$\text{Exp}(-2\alpha\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{isotherme de Temkin} \quad (8)$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{isotherme de Langmuir} \quad (9)$$

Où C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution, est le taux de recouvrement θ de la surface, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et α est le paramètre d'interaction de molécules adsorbées.

Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R^2) (Tableau III.5).

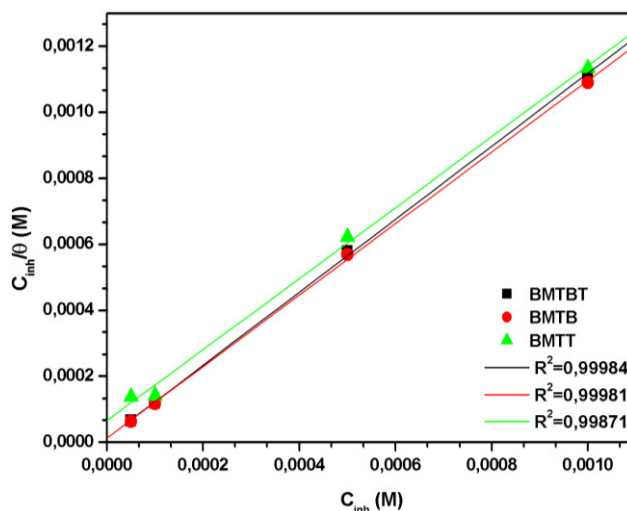


Figure III.8: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M en présence BMTBT, BMTB et BMTT à 25°C.

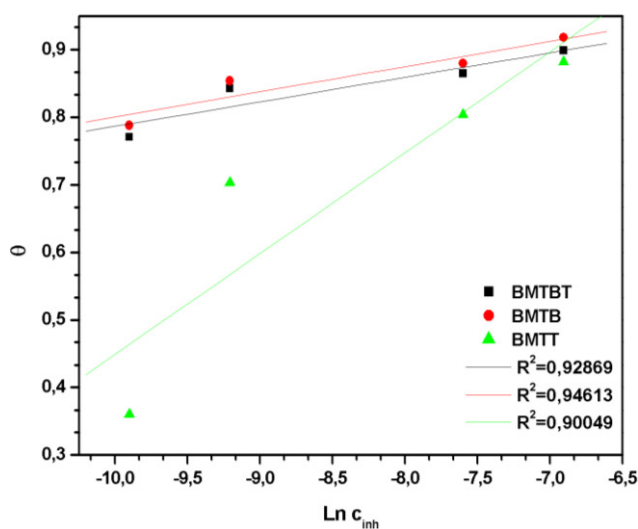


Figure III.9: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M en présence de BMTBT, BMTB et BMTT à 25°C.

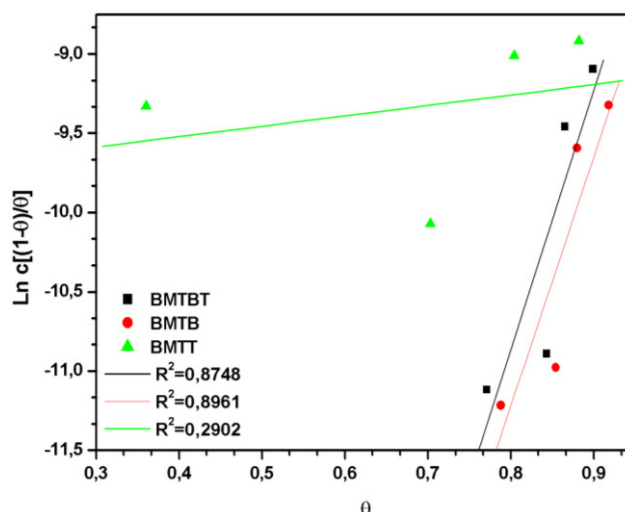


Figure III.10: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5M en présence BMTBT, BMTB et BMTT à 25°C.

L'analyse de ces figures montre que pour les trois inhibiteurs la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption des benzimidazoles sur la surface de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1 (>0,999), confirmant la validité du modèle choisi.

L'étude est détaillée pour ces inhibiteurs en milieu acide sulfurique en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. La valeur de la constante d'équilibre (K) a été calculée selon la relation suivante.

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en (mol l⁻¹). L'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° peut donc être calculée. Les données thermodynamiques obtenues pour ces inhibiteurs sont données dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Les valeurs de k_{ads} , R^2 et ΔG_{ads}° pour les trois inhibiteurs sur l'acier E24 en milieu H₂SO₄ 0.5M et à 25°C.

Inhibiteurs	R^2	$K_{ads}(M^{-1})$	$\Delta G_{ads}^{\circ}(KJ mol^{-1})$
BMTBT	0.99	8.13×10^4	-37.96
BMTB	0.99	7.81×10^4	-37.86
BMTT	0.99	1.52×10^4	-33.82

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} voisines de -20 KJ mol^{-1} ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [23-24]. D'après le tableau III.5, les valeurs de ΔG°_{ads} calculées sont au voisinage de -40 KJ mol^{-1} montrant que l'interaction de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier se fait par adsorption chimique.

III.2.1.4. Analyse de la surface

III.2.1.4.1. Spectrométrie de fluorescence X

L'analyse en fluorescence X nous a permis de déterminer les éléments présents sur la surface de l'acier et après 18 heures d'immersion de celui-ci dans H_2SO_4 seul, et en présence de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de BMBT. La présence de différents éléments sur la surface de l'acier est confirmée par l'observation de pics correspondants. Les pourcentages des éléments chimiques sont présentés dans le tableau III.6, le spectre XRF est représenté sur la figure III.11.

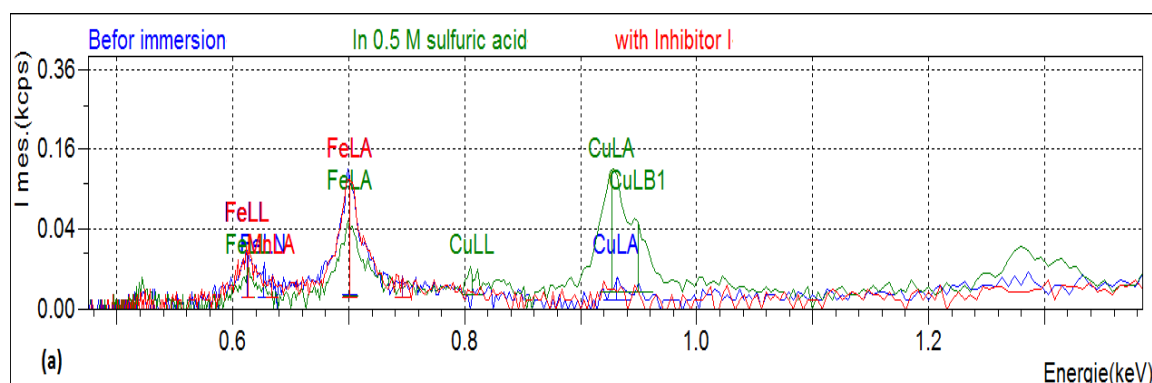


Figure III.11: Spectres XRF de l'acier E24: avant immersion, après immersion dans H_2SO_4 0,5M et après immersion dans H_2SO_4 0,5 M en présence de BMTBT.

La comparaison de la composition de la surface de l'acier avant et après immersion de l'échantillon dans H_2SO_4 0,5M montre que, le pourcentage du Cu sur la surface corrodée a augmenté de 0,938 à 11,543% (tableau III.6).

Ce résultat indique que la couche de rouille formée sur la surface de l'acier après immersion dans l'acide sulfurique a été enrichie en Cu. L'enrichissement du cuivre sur la surface de l'acier par dissolution sélective et re-dépôt de cuivre a été confirmé précédemment par Yoon et al [25]. Cependant les résultats obtenus dans le tableau III.6 montrent qu'il n'y pas de différence significative du pourcentage de cuivre avant et après addition de l'inhibiteur. Les

résultats obtenus montrent que, l'acier est exempté de composés de corrosion dans la solution inhibée. Ceci est dû à la formation d'un film adsorbé d'inhibiteur sur la surface.

Tableau III.6: Pourcentage en masse des éléments présents sur la surface d'acier avant et après 18 heures d'immersion dans H₂SO₄ 0,5M seul et avec addition de 5x10⁻⁴ M de BMTBT obtenu à partir de l'analyse XRF

Elément % en masse	Acier	Acier+H ₂ SO ₄	Acier+H ₂ SO ₄ +5X10 ⁻⁴ +BMTBT
Al	0.919	0.379	0.456
Si	0.351	0.198	0.175
P	0.023	0.963	0.016
S	0.048	0.381	0.098
Mn	0.524	0.685	0.479
Fe	97.197	85.851	98.040
Cu	0.938	11.543	0.736
Al	0.919	0.379	0.456
Si	0.351	0.198	0.175

III.2.1.4.2.Spectroscopie Raman

La figure.III.12.a, b et c, montre les spectres Raman réalisé sur la surface de l'acier E24 avant immersion et après 18 heures d'immersion dans H₂SO₄ 0,5M seul et avec addition de 5x10⁻⁴M de BMTBT.

La comparaison des deux spectres (a et b) montre bien la formation d'oxyde de fer issu de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5M, comme en témoigne l'apparition de nouveaux pics sur le spectre Raman de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M. Le spectre de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M confirme la présence de goethite α-FeOOH (289, 402, 476, 560 et 654 cm⁻¹), d'hématite α-Fe₂O₃ (222, 242, 289, 487, 608 et 1328 cm⁻¹) et Fe₃O₄ (654 et 1328 cm⁻¹) [26].

La composition des produits de corrosion tels que l' α-FeOOH, l' α-Fe₂O₃ et le Fe₃O₄ a été observée précédemment par des tests Raman réalisés dans l'air [26].

L'examen de la surface de l'acier immergé en présence de BMTBT par spectroscopie Raman dans les mêmes conditions de mesure, indique qu'il y a beaucoup moins de produits de corrosion. L'absence de pics de composés ferriques à partir des spectres obtenus confirme que, en présence de BMTBT, la dégradation des surfaces en acier est significativement réduite (figure III.12c). Ceci démontre que l'inhibiteur a formé un film protecteur sur les surfaces de l'acier.

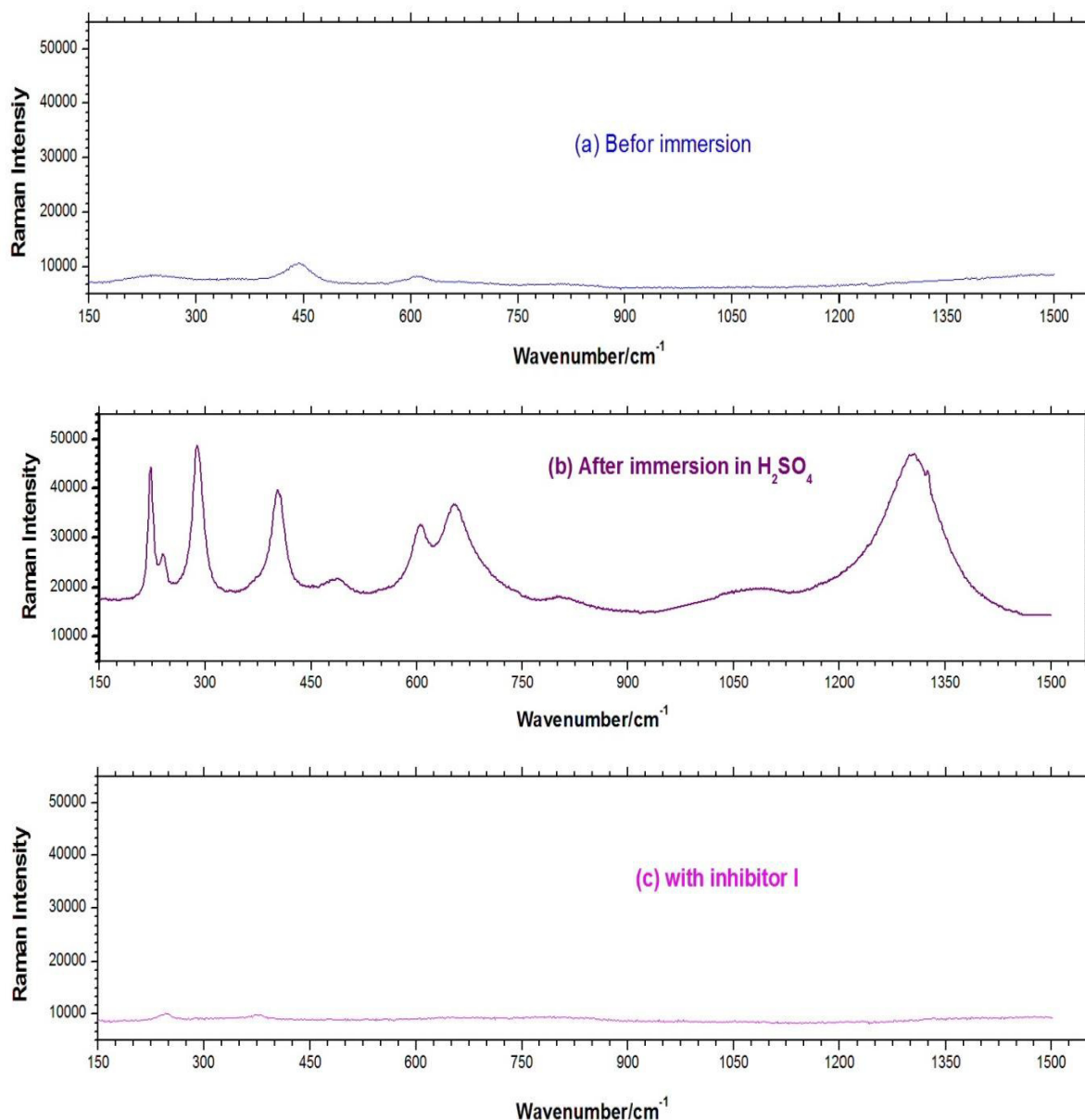


Figure III.12: Spectres Raman de l'acier E24: (a) avant immersion, (b) après 24 heures d'immersion dans H₂SO₄ 0,5M et (c) après immersion dans H₂SO₄ 0,5M en présence de BMTBT.

III.2.1.4.3. Microscopie à force atomique (AFM)

Les images topographiques de la surface de l'acier après 4 jours d'immersion dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition de 5x10⁻⁴ M BMTBT obtenues par des mesures AFM, sont représentés sur la figure III.13. Les résultats, présentés sur la figure III.13, révèlent une évolution de la topographie de la surface.

En l'absence d'inhibiteur, la surface présente une topographie très irrégulière due à la corrosion de l'acier attaqué par l'acide. En présence de l'inhibiteur BMTBT, une surface plus lisse a été obtenue.

La rugosité de surface diminue considérablement (R_a varie de 65,6 nm à 11,1 nm), ce qui montre l'impacte de la couche protectrice de l'acier.

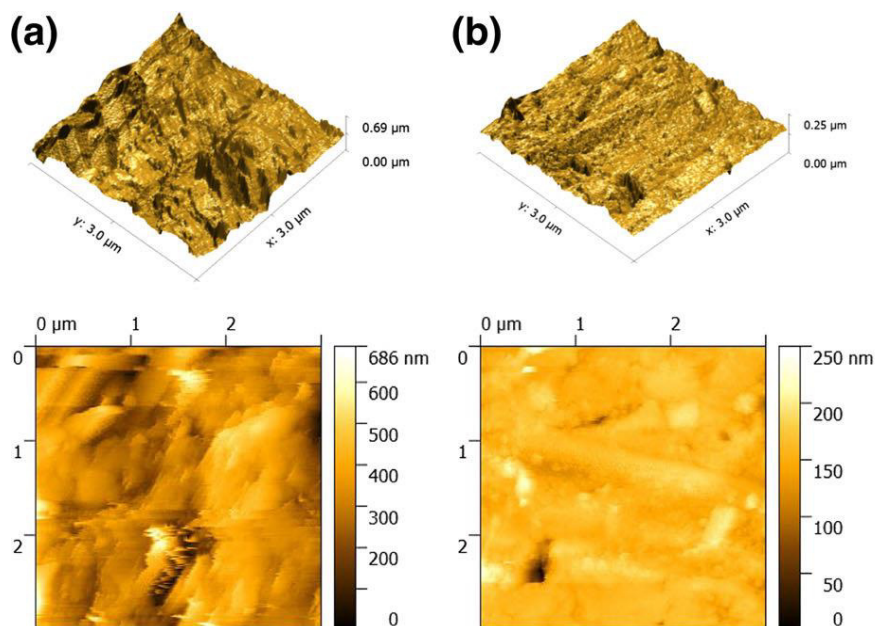


Figure. III.13: Images 2D/ 3D pour l'acier E24 par microscopie à force atomique : (a), après 4 jours d'immersion dans 0,5 M H₂SO₄ et (b) après 4 jours d'immersion dans 0,5 M H₂SO₄ en présence de BMTBT.

III.2.1.5. Corrélation entre efficacité inhibitrice et structure moléculaire

Les méthodes chimiques de Quantum se révèlent très utiles en déterminant la structure moléculaire aussi bien que l'élucidation de la structure ainsi que leur réactivité électronique [27]. Par ailleurs, il est devenu une approche courante pour effectuer des calculs chimiques de quantum dans les études d'inhibition de corrosion.

Dans ce travail, des calculs de chimie quantique utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) sont effectués afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI%). Les paramètres chimiques quantiques à savoir les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap (ΔE), le moment dipolaire et les densités de charge de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice (EI%).

La figure III.14 montre la répartition des électrons dans les niveaux d'énergie HOMO et LUMO pour les molécules d'inhibiteurs.

Généralement, la capacité d'une molécule à donner des électrons augmente avec la valeur E_{HOMO} , tandis qu'une faible valeur d'énergie LUMO indique que la molécule est plus susceptible d'accepter des électrons [28-34]. Ainsi, l'adsorption d'un inhibiteur et son efficacité d'inhibition de la corrosion sont caractérisées par une grande valeur de l'énergie HOMO, une basse valeur de E_{LUMO} et un faible intervalle énergétique ΔE .

Les résultats du tableau III.7 montre que, la valeur de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) de l'inhibiteur BMTB est supérieure au valeurs des inhibiteurs BMTBT et BMTT, ce qui suggère sa capacité de donneur d'électrons la plus élevée. E_{HOMO} suit l'ordre suivant: BMTB > BMTBT > BMTT, ce qui est parfaitement conforme à l'ordre de l'efficacité d'inhibition. Il existe donc une bonne corrélation entre E_{HOMO} et l'efficacité inhibitrice. D'autre part, E_{LUMO} et ΔE obéissent à l'ordre suivant: BMTB > BMTBT > BMTT, BMTBT > BMTB > BMTT, cet ordre n'est pas en accord avec l'ordre de l'efficacité inhibitrice.

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [35]. Les auteurs ne sont pas unanimes sur l'influence du moment dipolaire sur l'inhibition de la corrosion. Certains auteurs ont montré qu'une augmentation du moment dipolaire entraînait une diminution de l'inhibition et inversement [36,37]. En revanche, l'augmentation du moment dipolaire peut entraîner une augmentation de l'inhibition et inversement [38], ce qui pourrait être lié à l'interaction dipôle-dipôle des molécules et de la surface du métal. Suivant la première explication, l'analyse des résultats du tableau III.7 montre que la valeur de μ suit l'ordre BMTB < BMTT < BMTBT, ce qui n'est pas conforme avec l'ordre de l'efficacité inhibitrice. Mais le BMTB a la plus faible valeur, ce qui suggère que le BMTB a une grande capacité d'adsorption sur la surface du métal que le BMTT et le BMTBT.

Autre indice important concernant la fraction d'électrons transférés (ΔN) a été également corrélé avec l'efficacité inhibitrice. Il a été calculé selon plusieurs auteurs [39,40]. Le transfert des électrons de la molécule d'inhibiteur à la surface métallique se produit si $\Delta N > 0$ et vice versa si $\Delta N < 0$ [41,42]. Selon Elnga et al [43], l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. L'analyse du tableau III.7 montre que toutes les valeurs de ΔN sont positives et inférieures à 3,6 et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur. Les résultats du calcul théorique (tableau III.7) indiquent aussi que le composé BMTB a la plus

grande valeur de ΔN et donc a la plus grande aptitude à donner des électrons. Les valeurs de ΔN suit l'ordre suivant: BMTB > BMTBT > BMTT, ce qui indique la bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice (EI) et la fraction d'électrons transférés (ΔN).

Tableau III.7: Les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs.

Les paramètres quantiques	BMTBT	BMTB	BMTT
E_{HOMO} (eV)	-6.138	-5.888	-6.363
E_{LUMO} (eV)	-1.106	-0.746	-0.771
ΔE (eV)	5.032	5.142	5.592
Dipole movement (μ) (D)	5.244	1.2579	2.6027
ΔN (eV)	0.671	0.731	0.613

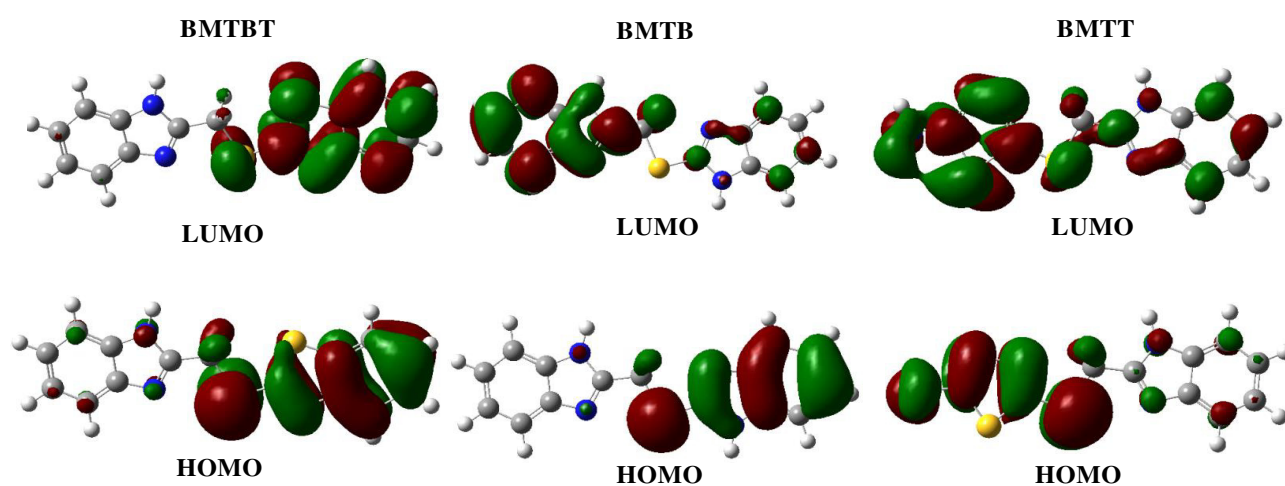


Figure III.14: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs.

III.2.2. Étude de l'effet d'inhibition des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier E24 en milieu H_2SO_4 0,5 M.

III.2.2.1. Effet de la concentration

III.2.2.1.1. Courbes de polarisation

La figure III.15 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier E24, en milieu H_2SO_4 sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau III.

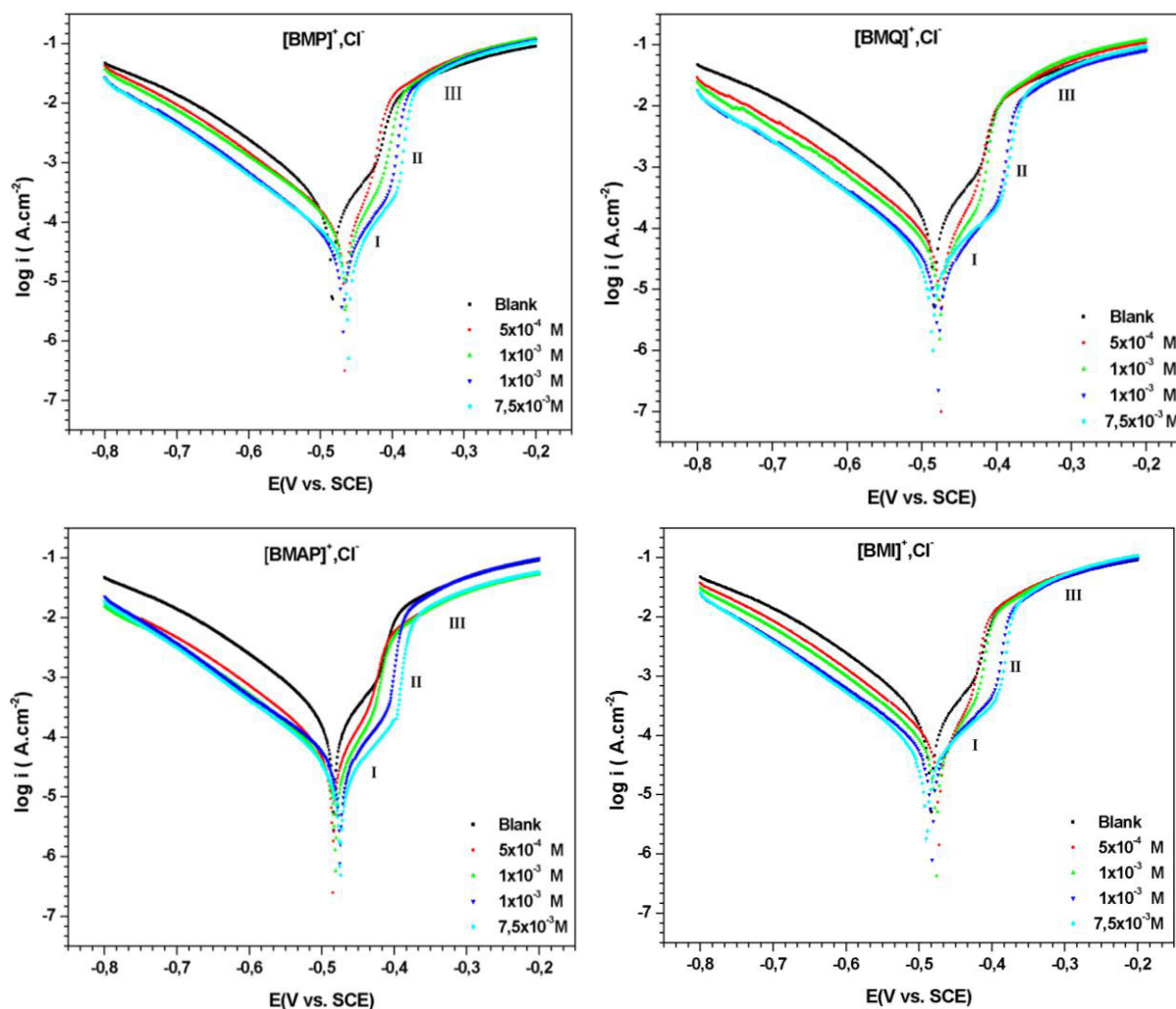


Figure III.15: Courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M obtenues à 25°C sans et avec addition de différentes concentrations des sels de benzimidazoles.

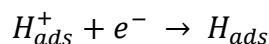
La figure III.15 montre clairement que :

Un effet significatif peut être observé dans les deux branches anodique et cathodique des courbes de polarisation lors de l'ajout de dérivés des sels de benzimidazoles, ce qui provoque une diminution remarquable du courant anodique et cathodique.

Les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure [44] et l'ajout des inhibiteurs au milieu corrosif n'affecte pas le mécanisme de la réduction d'hydrogène (H^+ en H_2) par transfert de charge [45].

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [46].

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



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



Soit électrochimique:



Les inhibiteurs sont d'abord adsorbés sur la surface de l'acier et, par conséquent, empêchent en bloquant les sites actifs de la surface de celui-ci [47, 48, 49].

Les courbes de polarisation anodiques ne se présentent pas sous forme de droite de Tafel, qui peut être due à des effets de concentration, ainsi que de la surface rugueuse. En l'absence de linéarité dans la branche anodique, la détermination précise des paramètres électrochimique par l'extrapolation anodique et cathodique est difficile [50, 51], par conséquent, ceux-ci sont déterminés par l'extrapolation cathodique vers le potentiel de corrosion [52, 53] ;

Dans la branche anodique, l'ajout des sels d'ammonium quaternaires provoque une diminution des densités de courant anodique, de plus, il est à noter que trois portions (I, II, III) sont observées, qui représentent la région des faibles surtensions (portion I), la région des moyennes surtensions (portion II) et la région des potentiels élevés (portion III) respectivement.

Dans la région des faibles surtensions qui représentent la région inhibée (portion I), la densité du courant anodique augmente avec le potentiel appliqué avec une pente B_{a1} . un effet significatif en inhibiteur peut être observé à ces faibles surtensions anodiques, cet effet se

traduit par une diminution des densités de courant anodique indique que l'inhibition de celles-ci est liée à son adsorption et la formation d'une couche protectrice sur la surface d'électrode [47,54].

Dans la région des moyennes surtensions, l'effet des sels d'ammonium quaternaires sur les courbes anodiques diminué. Après avoir dépassé un certain potentiel, le potentiel de désorption (E_{des}), au-dessus duquel les courants partiels anodiques augmentent rapidement avec une pente B_{a2} dans la partie II. Cette augmentation peut être expliquée par la désorption des espèces absorbées sur la surface de l'électrode.

Dans la portion III (potentiels anodiques élevés), nous constatons que, la densité du courant ne varié d'une façon significative.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de TAFEL cathodique (b_c) et l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ pour différentes concentrations en inhibiteurs en milieu H_2SO_4 (0,5M) sont reportés dans le tableau III.8.

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes:

- ✓ Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration des inhibiteurs croit ce qui indique que ces composés agissent en tant qu'inhibiteurs.
- ✓ L'ajout des dérivés des sels à base de benzimidazole fait varier faiblement les valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) dans le sens négatif et positif. Cette variation du potentiel de corrosion par rapport au blanc est inférieure à 85 mV/ECS, Ceci suggère que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes [4-5].
- ✓ Le taux de recouvrement de la surface de l'acier augmente avec la concentration de l'inhibiteur. La formation d'un film inhibiteur à l'électrode réduit la surface active attaquée par le milieu corrosif, il retarde également le dégagement d'hydrogène et la dissolution du métal et offre une protection importante à l'acier E24 contre la corrosion [55].
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs et atteint la valeur maximale pour une concentration de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les quarte inhibiteurs.

Tableau III.8: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

	C _{inh} (M)	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	b _c (mV.dec ⁻¹)	IE (%)	θ
Blanc	0	483	283.7	135.0	-	-
[BMP] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	466	134.5	131.0	52.59	0.5259
	1x10 ⁻³	465	109.4	130.3	61.43	0.6143
	5x10 ⁻³	469	47.4	118.7	83.29	0.8329
	7.5x10 ⁻³	461	41.2	120.6	85.47	0.8547
[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	474	96.2	129.9	66.09	0.6609
	1x10 ⁻³	476	63.8	124.5	77.51	0.7751
	5x10 ⁻³	478	44.4	115.1	84.34	0,8434
	7.5x10 ⁻³	486	30.6	105.1	89.21	0.8921
[BMAP] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	485	90.1	131.2	68.24	0.6824
	1x10 ⁻³	481	58.8	128.4	79.27	0.7927
	5x10 ⁻³	475	44.6	119.7	84.27	0.8427
	7.5x10 ⁻³	474	27.2	111.8	90.41	0.9041
[BMI] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	472	129.1	129.3	54.49	0.5449
	1x10 ⁻³	476	92.8	124.9	67.28	0.6728
	5x10 ⁻³	482	58.4	119.9	79.41	0.7941
	7.5x10 ⁻³	489	39.8	108.3	85.97	0.8597

III.2.2.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations a pour but de compléter l'étude du mécanisme de corrosion et d'inhibition de l'acier E24 en milieu H₂SO₄ 0,5M.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus de l'acier E24 dans l'acide sulfurique 0,5M sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs à 25 °C sont représentés sur les figures ci-dessous Fig. III.16 (a) et III.16 (b).

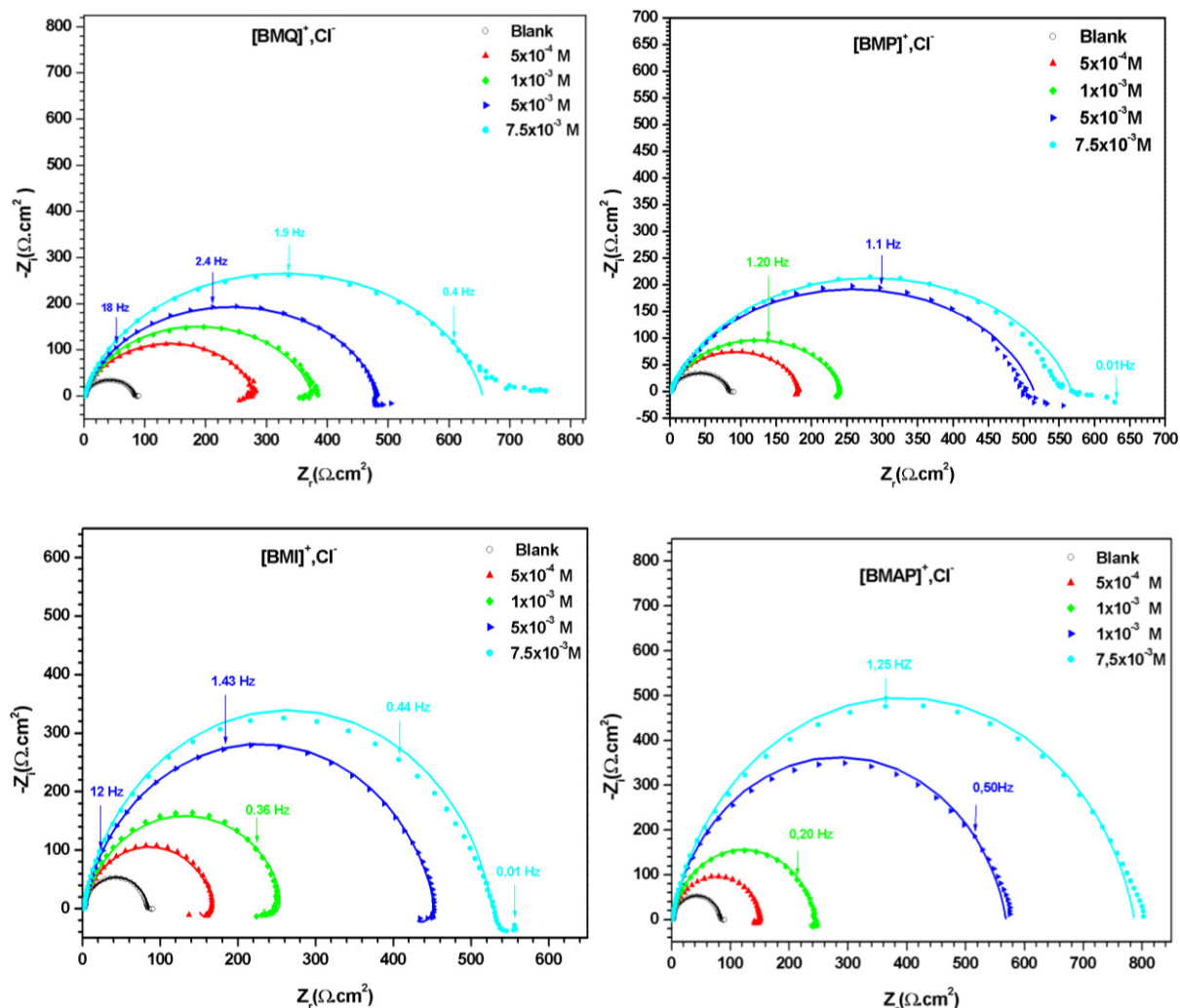


Figure III.16: diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des sels de benzimidazole à 25°C.

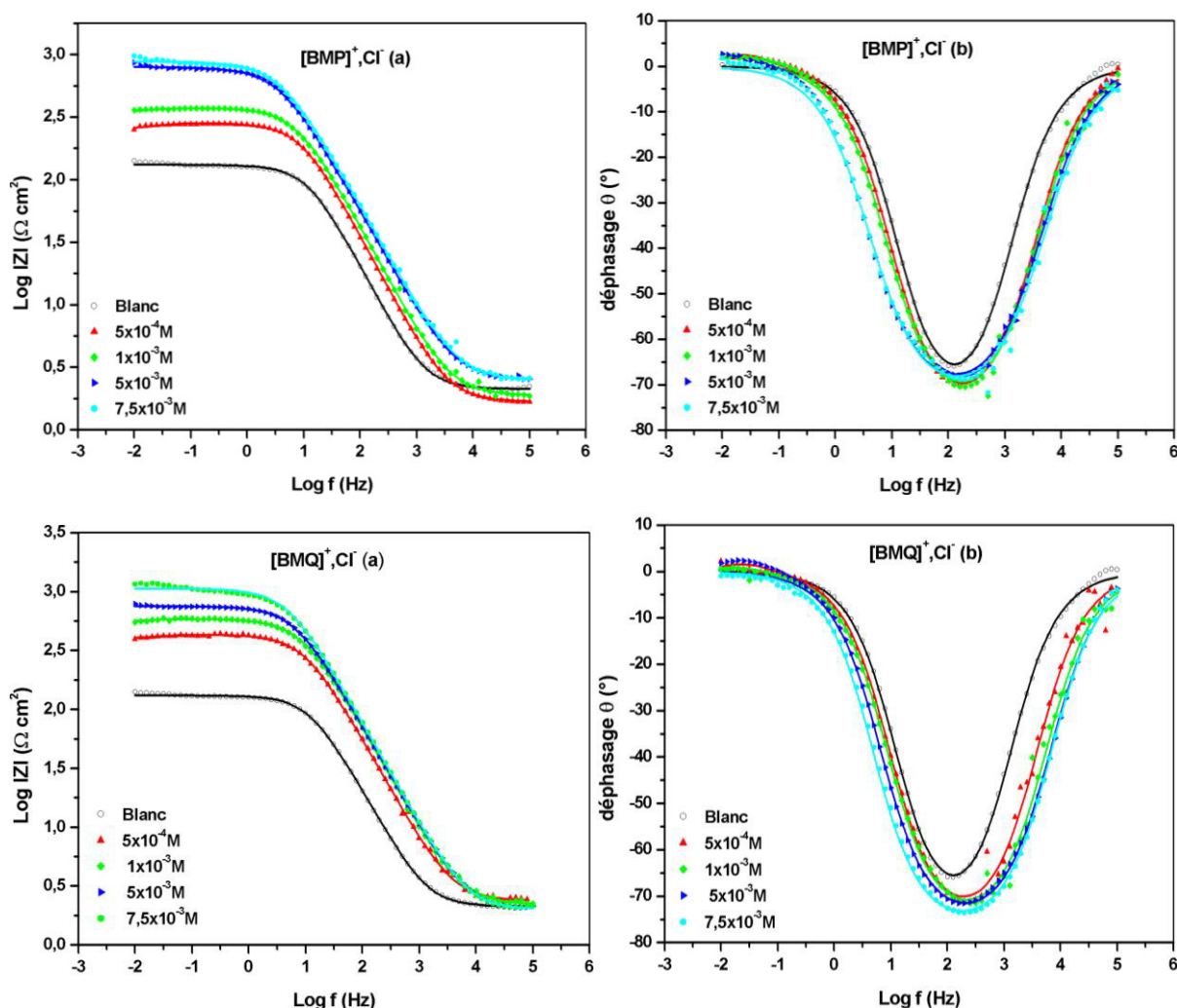
Les diagrammes de Nyquist obtenus présentent des demi-cercles plus ou moins aplatis, cela est attribué à la dispersion de la fréquence d'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'acier. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [56,57-59].

Ces diagrammes sont représentés par des boucles capacitives à haute fréquence, ce qui suggère que la corrosion de l'acier dans la solution étudiée est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [54, 56,57]. Les diamètres des boucles capacitives

augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration en inhibiteur.

Les diagrammes de Nyquist en présence de H_2SO_4 0,5M seul sont constitués d'une boucle capacitive. L'ajout de faibles concentrations en inhibiteurs conduit à l'apparition d'une petite boucle inductive à basses fréquences, cette boucle disparaît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

La boucle capacitive à haute fréquence est attribuée à la constante de temps de transfert de charge [60-63]. La boucle inductive à basse fréquence peut être attribuée au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption telles que $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{ads}}$ et $(\text{H}^+)_{\text{ads}}$ à la surface de l'électrode [47,61] ou à la redissolution de la surface passivée [56, 60,63].



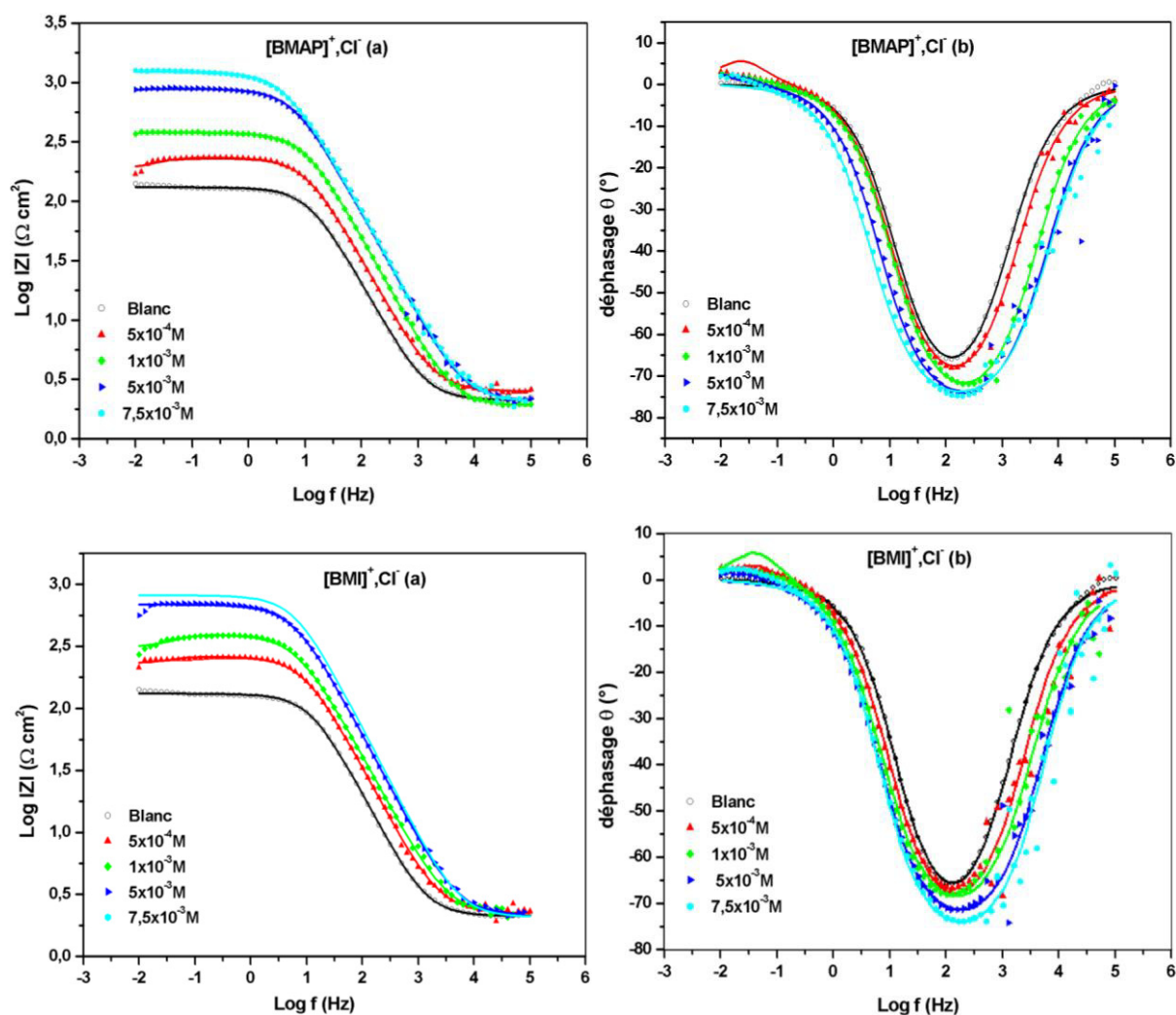


Figure III.17: Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus pour l'acier E24 dans la solution H₂SO₄ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteurs.

(a) représentation du module en fonction de la fréquence.

(b) représentation de la phase en fonction de la fréquence.

D'après Les diagrammes d'impédance de Bode et d'angle de phase obtenus à partir des mesures EIS sont présentés à la Fig III.17. Un nouveau décalage d'angle de phase en hautes et moyennes fréquences ainsi qu'un changement de décalage d'angle de phase ont été observés avec une augmentation de la concentration des inhibiteurs. Ceci est dû à la formation d'un film protecteur des inhibiteurs sur la surface de l'acier ce qui conduit à modifier la structure interfaciale d'électrode.

Les diagrammes d'impédance obtenus avec seulement une boucle capacitive sont ajustés avec le circuit électrique équivalent donné dans la Figure III.17 (a). Le circuit électrique équivalent donné dans la figure III.17 (b) est utilisé pour ajuster les diagrammes

expérimentaux présentant une boucle capacitive à moyennes fréquences et une boucle inductive à basses fréquences :

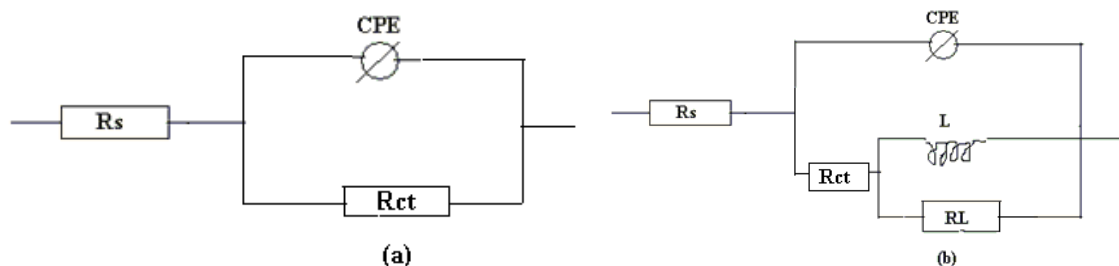


Figure III.18: (a) circuit équivalent modélisant les diagrammes Nyquist présentant une boucle capacitive ; (b) Circuit électrique modélisant les diagrammes Nyquist présentant une boucle capacitive et une boucle inductive.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes, et la valeur de la capacité du double couche est obtenue par l'équation suivante :

$$C_{dl} = (y_0 x R_t^{1-n})^{1/n} \quad (12)$$

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (EI%) pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimiques on utilisant le circuit équivalent sont données dans le tableau III.9.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance du transfert de charge selon la relation (13) :

$$(EI\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \quad (13)$$

Tableau III.9: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs à 25°C.

Inhibitor	C _{inh} (M)	R _s (Ω.cm ²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	R _L (Ω.cm ²)	L (H.cm ²)	CPE		C _{dl} (μF.cm ⁻²)	IE (%)
						n	Y ₀ x10 ⁻⁶ (s ⁿ /cm ² . Ω)		
	Blank	1.3	83.3	-	-	0.88	259	153.5	-
[BMP] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	1.07	166.9	16.20	81.07	0,86	164.18	91.41	50.08
	1x10 ⁻³	1.21	223.5	18.36	129.25	0.85	147.05	75.52	62.72
	5x10 ⁻³	1.60	511.5	-	-	0.82	141.00	79.16	83.71
	7.5x10 ⁻³	1.59	566.5	-	-	0.82	126.44	70.88	85.29
[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	1.52	259.5	17.72	99.84	0.87	102.21	59.42	67.89
	1x10 ⁻³	1.42	362.1	14.86	115.97	0.86	85.82	48.77	76.99
	5x10 ⁻³	1.28	483.9	-	-	0.85	85.24	48.56	82.78
	7.5x10 ⁻³	1.28	683.1	-	-	0.86	75.48	46.58	87.80
[BMAP] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	1.61	150.2	14.73	62.84	0.87	167.28	95.01	44.54
	1x10 ⁻³	1.22	242.7	-	-	0.88	104.1	63.03	65.67
	5x10 ⁻³	1.34	569.5	-	-	0.87	68.10	43.17	85.37
	7.5x10 ⁻³	1.32	792.7	-	-	0.87	70.10	45.51	89.41
[BMI] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	1.67	148.4	20.39	80.88	0.86	177.36	99.98	50.14
	1x10 ⁻³	1.38	253.2	29.55	31.52	0.84	162.01	88.17	67.10
	5x10 ⁻³	1.37	451.5	28.98	275.86	0.86	98.79	59.54	81.14
	7.5x10 ⁻³	1.33	525.3	-	-	0.88	74.58	47.94	84.14

D'après les résultats ci-dessus, on constate que :

- Les valeurs de R_{ct} deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Ceci est dû à l'augmentation du taux de couverture de la surface de l'acier par l'adsorption des inhibiteurs. ce qui conduit également à l'augmentation de l'efficacité d'inhibition
- Avec l'addition des inhibiteurs, C_{dl} diminue. Cette diminution peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique locale et / ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui suggère que les composés étudiés inhibent la corrosion de l'acier par adsorption à la surface du métal [64,65].
- La diminution des valeurs de n en présence des inhibiteurs peut être due à l'hétérogénéité de surface qui augmente avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs.

- Les valeurs de n sont proches de l'unité, ce qui montre que l'interface se comporte presque de manière capacitive [57].
- L'ordre croissant de l'efficacité inhibitrice des quatre composées étudiées est $[\text{BMAP}]^+, \text{Cl}^- > [\text{BMQ}]^+, \text{Cl}^- > [\text{BMP}]^+, \text{Cl}^- > [\text{BMI}]^+, \text{Cl}^-$.
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice (EI%) obtenues à partir des mesures EIS sont en bon accord avec celles obtenues par les courbes de polarisation.

III.2.2.2. Etude de l'effet de la température

Afin de déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des dérivés des sels de benzimidazoles de l'acier E24 en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de la concentration optimale, des mesures ont été effectuées à l'aide des courbes de polarisation à différentes températures après 30 minutes d'immersion.

Les courbes de polarisations obtenues après 30 minutes d'immersion sont présentées sur la figure III.19.

Les valeurs des densités du courant de corrosion (I_{corr}), potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), et l'efficacité inhibitrice des l'inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau III.10.

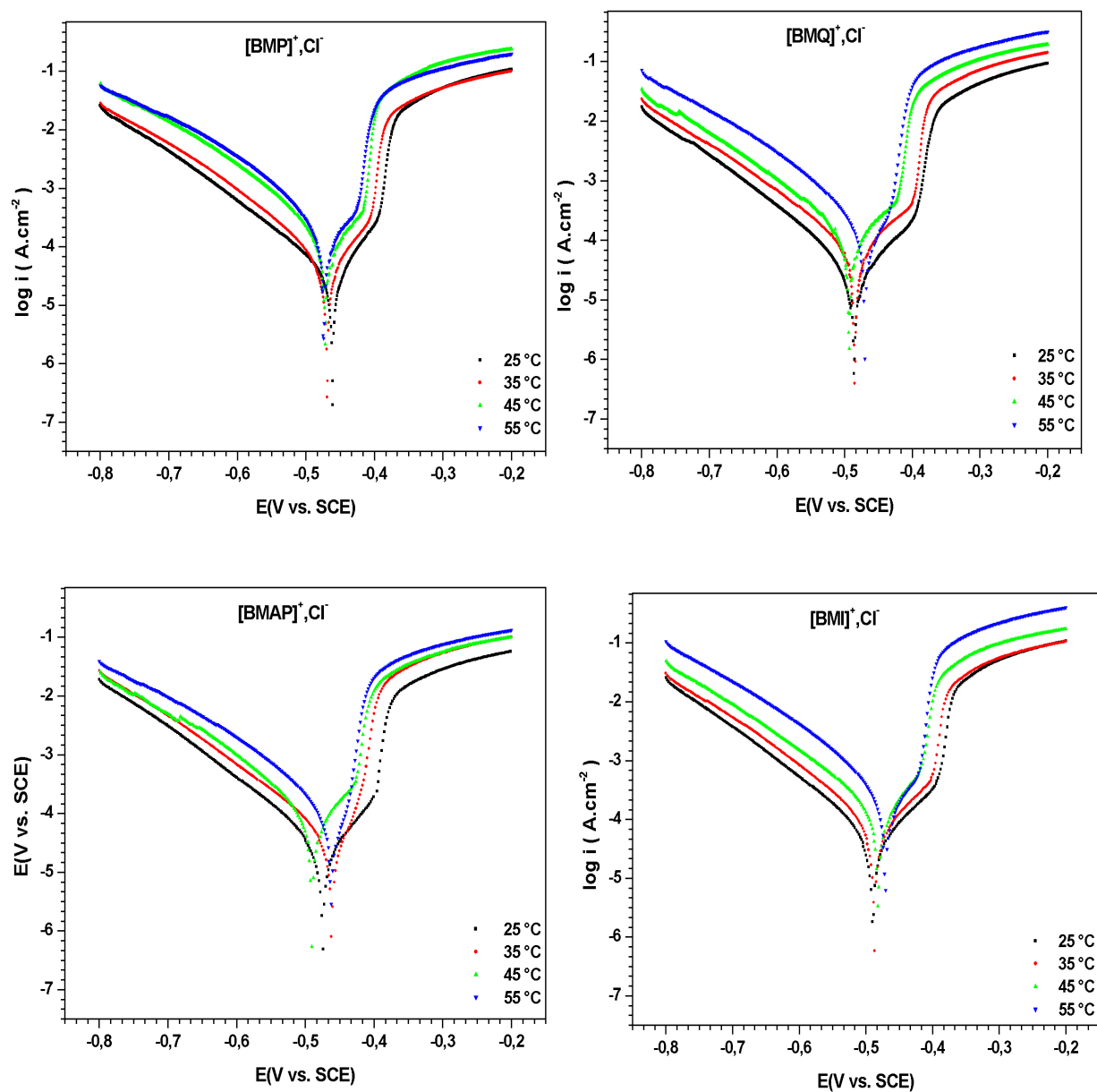


Figure III.19: Courbes de polarisation de l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5M en présence de la concentration maximale ($7,5 \cdot 10^{-3}$ M) des inhibiteurs étudiés à différentes températures.

Tableau III.10: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5M avant et après addition de 7.5 x10⁻³ des inhibiteurs à différentes températures.

Inhibiteur	Température (°C)	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	b _c (mV.dec ⁻¹)	EI (%)	θ
Blanc	25	483	283.7	135.1	-	-
	35	484	524.0	146.1	-	-
	45	474	1400.0	170.7	-	-
	55	464	2294.5	189.2	-	-
[BMP] ⁺ ,Cl ⁻	25	461	41.2	120.6	85.47	0.8547
	35	469	70.5	120.0	86.54	0.8654
	45	472	172.3	120.0	87.69	0.8769
	55	475	255.6	125.7	88.86	0.8886
[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻	25	486	30.6	105.1	89.21	0.8921
	35	485	56.7	118.3	89.17	0.8917
	45	493	116.3	122.5	91.69	0.9169
	55	470	190.1	124.6	91.71	0.9171
[BMAP] ⁺ ,Cl ⁻	25	474	27.2	111.8	90.41	0.9041
	35	462	47.7	121.7	90.89	0.9089
	45	491	100.5	125.4	92.82	0.9282
	55	462	143.5	133.9	93.74	0.9374
[BMI] ⁺ ,Cl ⁻	25	489	39.8	108.3	85.97	0.8597
	35	487	70.1	115.5	86.62	0.8662
	45	482	162.1	127.1	88.42	0.8842
	55	471	240.4	120.1	89.52	0.8952

Après analyse des résultats obtenus, nous remarquons comme suit:

- Les densités de courant augmentent avec la température de 25 à 55°C, les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température.
- Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est faiblement modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C dans H_2SO_4 0,5M en absence et en présence des inhibiteurs.
- L'augmentation de la température provoque un accroissement des valeurs du courant de corrosion (I_{corr}) dans tout le domaine de la température étudié. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (H_2SO_4 0,5M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- L'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence des inhibiteurs est largement plus faible que dans la solution corrosive seule.
- L'efficacité inhibitrice $EI(\%)$ des inhibiteurs augmente en fonction de la température de 25°C à 55 °C.

Détermination des énergies d'activation

Les valeurs de l'énergie d'activation sont déterminées à partir de l'équation d'Arrhenius (équation 5) et du diagramme Arrhenius.

Les figures III.20(a), III.20(b), illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue et la variation du I_{corr}/T en fonction de l'inverse de la température respectivement.

La variation du $\ln I_{corr} = f(1/T)$ est une droite pour la concentration $7,5 \times 10^{-3}M$ sans et avec inhibiteurs. A partir de la relation d'Arrhenius (relation 5), nous pouvons donc calculer les énergies d'activation (tableau III.2.2.4).

La variation du $\ln (I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (figure III.20.b), avec une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ)/R$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° , ces valeurs sont données dans le tableau III.11.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

- Les valeurs négatives élevées de l'entropie signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [18,19].
- Les énergies d'activation sont inférieures à celle obtenues dans l'acide seul. Cette diminution a été attribuée par de nombreux auteurs à la chimisorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier [20,21].

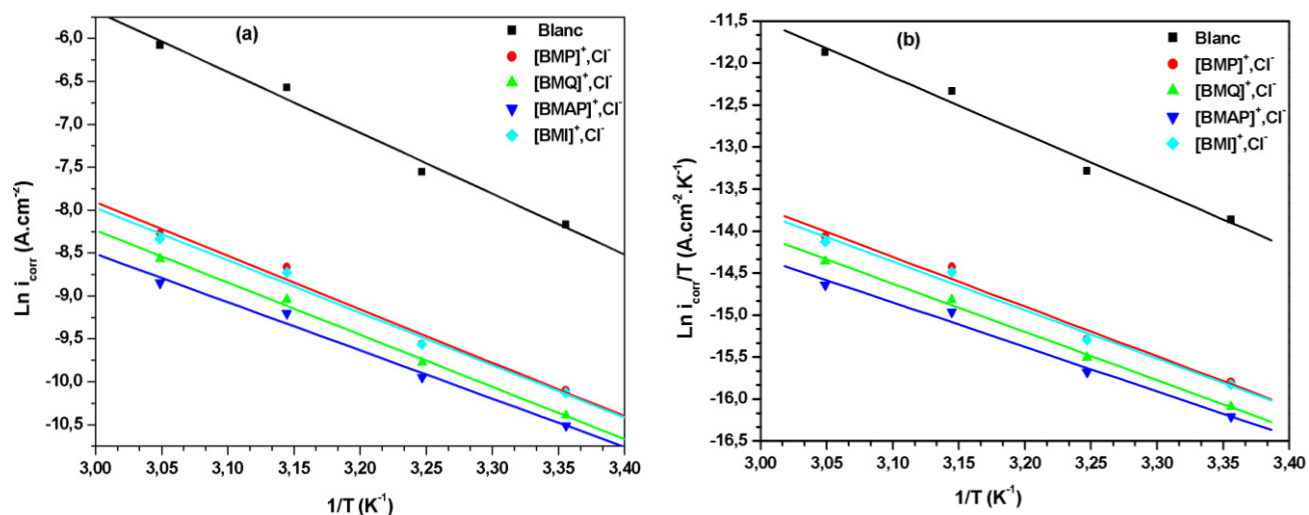


Figure III.20: Diagrammes d'Arrhenius pour l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de 7.510^{-3} M des inhibiteurs.

(a) Représente la variation de $\ln i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T(1000)$ (°K⁻¹)

(b) Représente la variation de $\ln (I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T(1000)$ (°K⁻¹)

Tableau III.11: paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier E24 dans H₂SO₄ 0,5M en absence et en présence de 7.510^{-3} M des inhibiteurs.

	$E_a(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta H_a^\circ(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta S_a^\circ (\text{KJ mol}^{-1})$
Blanc	57.80	55.16	-127.86
[BMP] ⁺ ,Cl ⁻	51.79	49.19	-163.99
[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻	50.53	47.80	-170.52
[BMAP] ⁺ ,Cl ⁻	46.46	44.07	-189.23
[BMI] ⁺ ,Cl ⁻	50.63	48,11	-167,80

III.2.2.3. Isotherme d'adsorption

Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Les figures III.21, III.22 et III.23 représentent, les isothermes d'adsorption tracées pour une température de 25 °C à partir des valeurs de θ obtenues par les courbes de polarisation (LP).

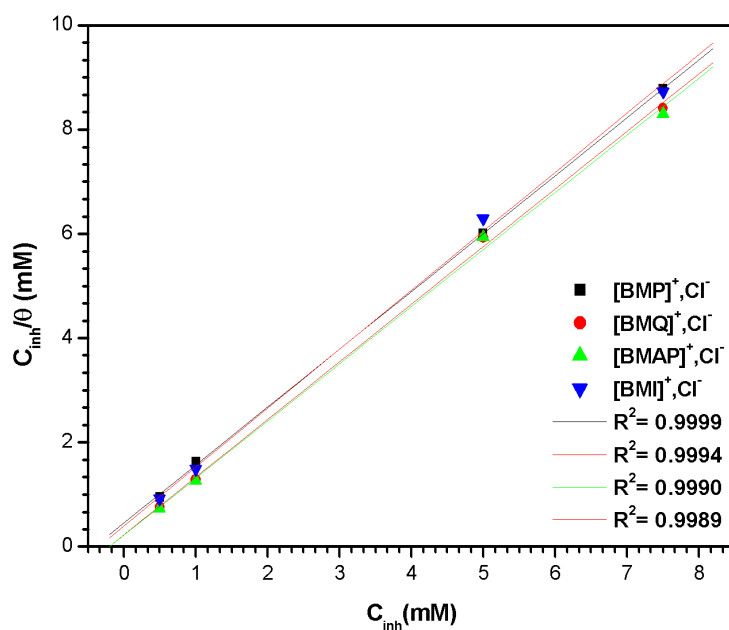


Figure III.21: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M en présence de $[BMP]^+, Cl^-$, $[BMQ]^+, Cl^-$, $[BMAP]^+, Cl^-$ et $[BMI]^+, Cl^-$ à $25^\circ C$.

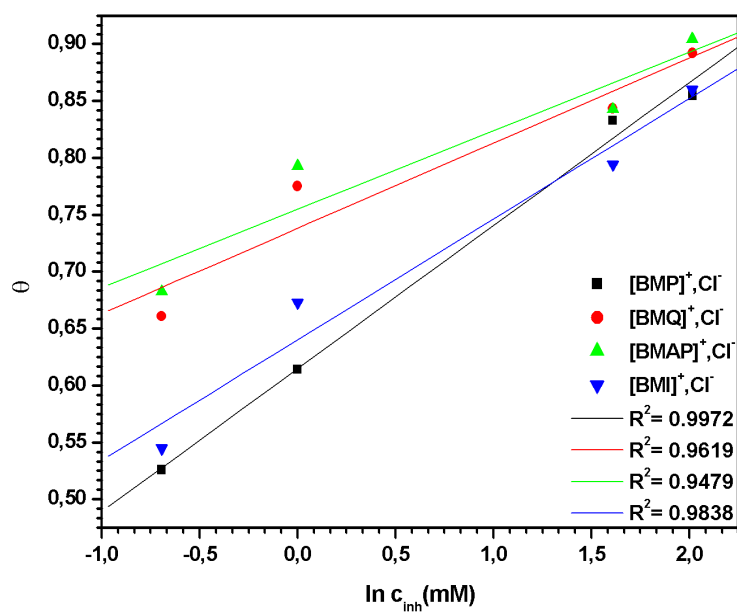


Figure III.22: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier E24 dans H_2SO_4 0.5M en présence de $[BMP]^+, Cl^-$, $[BMQ]^+, Cl^-$, $[BMAP]^+, Cl^-$ et $[BMI]^+, Cl^-$ à $25^\circ C$.

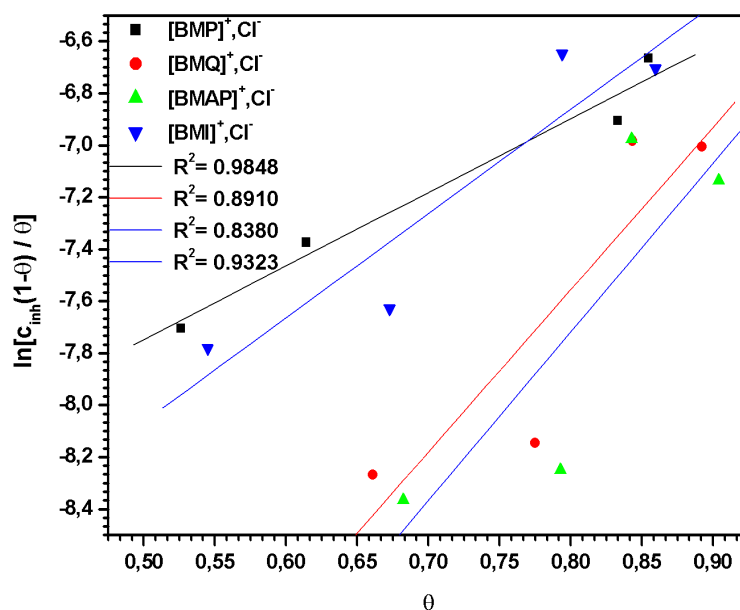


Figure III.23: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5M en présence de [BMP]⁺,Cl⁻, [BMQ]⁺,Cl⁻, [BMAP]⁺,Cl⁻ et [BMI]⁺,Cl⁻ à 25°C.

L'analyse de ces figures montre que pour tous les inhibiteurs étudiés, la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, ce qui indique que l'adsorption des [BMP]⁺,Cl⁻, [BMQ]⁺,Cl⁻, [BMAP]⁺,Cl⁻ et [BMI]⁺,Cl⁻ sur la surface de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1 (>0,999), confirmant la validité du modèle choisi.

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs [BMP]⁺,Cl⁻, [BMQ]⁺,Cl⁻, [BMAP]⁺,Cl⁻ et [BMI]⁺,Cl⁻.

Tableau III.12: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier E24 dans H₂SO₄ 0.5 M à 25 °C.

Inhibiteur	$K_{ads} \times 10^3$ (M ⁻¹)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJ mol ⁻¹)
BimS ⁺ ₁ Cl ⁻	2.200	29.01
BimS ⁺ ₂ Cl ⁻	4.402	30.73
BimS ⁺ ₃ Cl ⁻	4.581	30.83
BimS ⁺ ₄ Cl ⁻	2.504	29.33

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

- Les valeurs calculées de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ comprise entre -20 KJ.mol^{-1} et -40 KJ.mol^{-1} montrent que l'interaction de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier se fait par adsorption mixte (chimique et physique).

III.2.2.4. Calculs quantiques

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption et l'inhibition des sels quaternaires étudiés, des calculs de chimie quantique ont été réalisées par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les structures géométriques optimisées et la répartition des électrons dans les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont présentées dans la figure III.24, tandis que les paramètres de la chimie quantique calculés, notamment E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , et le moment dipolaire (μ) sont regroupés dans le tableau III.2.2.6.

Les valeurs de E_{LUMO} obéissent à l'ordre: $[\text{BMP}]^+,\text{Cl}^- < [\text{BMQ}]^+,\text{Cl}^- < [\text{BMI}]^+,\text{Cl}^- < [\text{BMAP}]^+,\text{Cl}^-$, qui ne sont pas corrélés avec l'ordre d'efficacité d'inhibition du $[\text{BMAP}]^+,\text{Cl}^- > [\text{BMQ}]^+,\text{Cl}^- > [\text{BMI}]^+,\text{Cl}^- > [\text{BMP}]^+,\text{Cl}^-$. En comparant Les valeurs de E_{LUMO} , le $[\text{BMAP}]^+,\text{Cl}^-$ a la plus grande valeur, ce qui suggère que la meilleure efficacité d'inhibition de cet molécule est due à l'énergie croissante du HOMO.

D'autre part, l'ion Cl^- a la plus faible valeur de ΔE (0.817 eV) comparée aux cations ammoniums, ce qui suggère que l'interaction avec la surface du métal commence au début par les ions Cl^- , puis les cations ammoniums.

La grande valeur du moment dipolaire augmente probablement l'adsorption des inhibiteurs par la force électronique [66]. Dans le tableau III.13, le moment dipolaire (μ) de $[\text{BMAP}]^+,\text{Cl}^-$ est le plus élevé des quatre inhibiteurs, ce qui implique que la meilleure inhibition du $[\text{BMAP}]^+,\text{Cl}^-$ pourrait être attribuée au moments dipolaires élevés.

Tableau III.13: Les indices chimiques quantiques calculés pour les sels quaternaires testés

	Cl^-	$[\text{BMP}]^+,\text{Cl}^-$	$[\text{BMQ}]^+,\text{Cl}^-$	$[\text{BMAP}]^+,\text{Cl}^-$	$[\text{BMI}]^+,\text{Cl}^-$
HOMO	-9,584	-5.545	-5.517	-5.196	-5.259
LUMO	-8,767	-2.967	-2.938	-1.989	-1.567
ΔE (eV)	0.817	2.578	2.5795	3.206	3.691
(μ) (D)	0	10.554	11.088	14.558	13.274

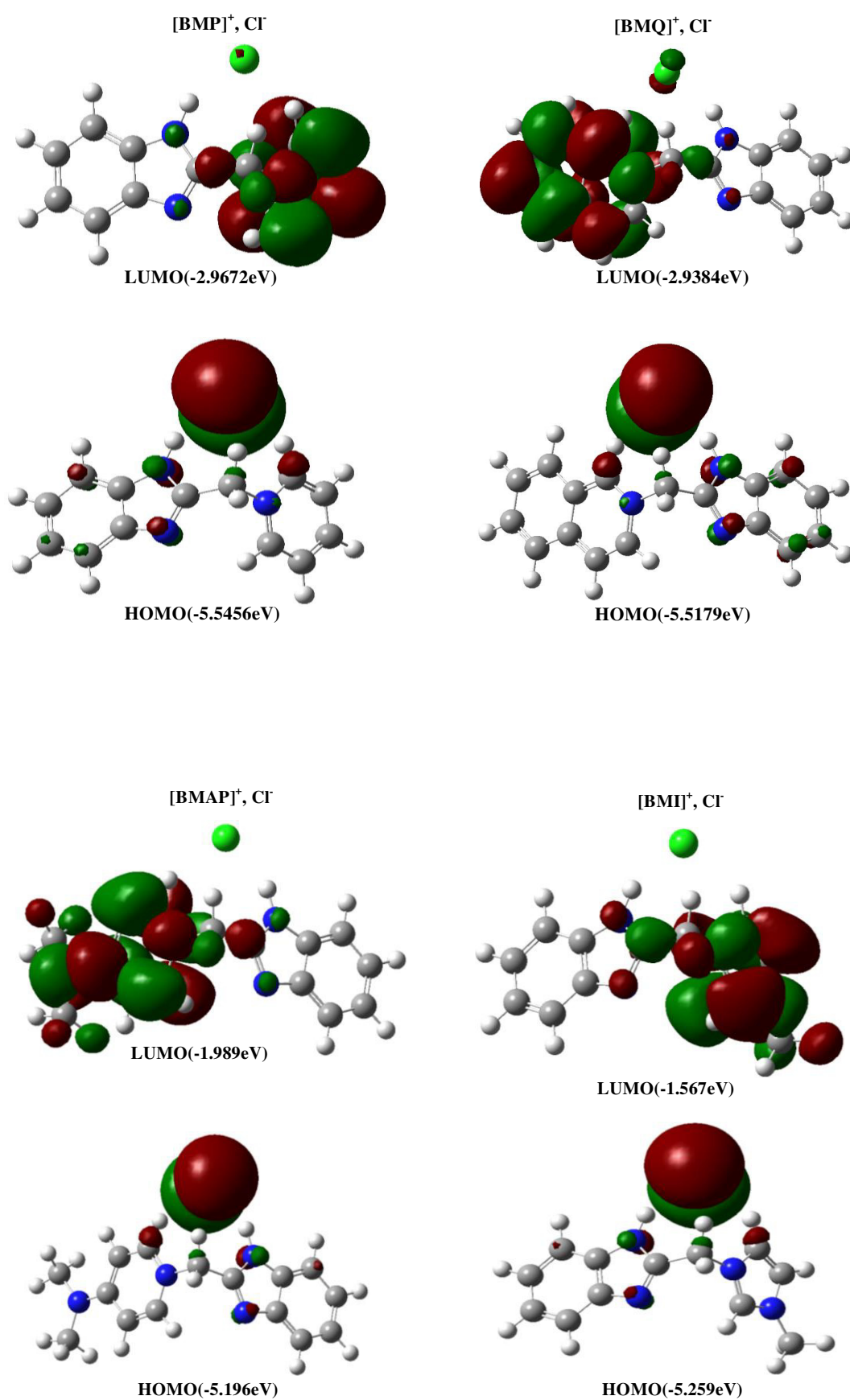


Figure III.24: Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs.

III.2.2.5. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

Généralement, le mécanisme d'inhibition de la corrosion en milieu acide est l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal. Le processus d'adsorption dépend du type d'électrolyte, de la structure chimique des molécules d'inhibiteur, de la nature et de la charge du métal.

Selon les résultats expérimentaux et les calculs théoriques, l'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier en solution H_2SO_4 0,5M peut être décrite comme suit:

Les sels quaternaires s'ionisent complètement en solution aqueuse pour donner les cations $[BMAP]^+$, $[BMI]^+$, $[BMQ]^+$, $[BMP]^+$ et l'ion Cl^- . Puisque la surface de l'acier est chargée positivement dans le milieu acide [67,68] et la faible capacité des cations à donner leurs électrons, il est donc difficile pour ces cations de se rapprocher de la surface de l'acier chargé positivement en raison de la répulsion électrostatique, Par conséquent, le mode d'adsorption le plus probable est que les ions Cl^- et SO_4^{2-} sont d'abord adsorbés sur la surface de l'acier, puis les cations $[BMAP]^+$, $[BMI]^+$, $[BMQ]^+$, $[BMP]^+$ s'adsorbent sur la surface de l'acier à l'aide de l'atome de N-hétérocyclique chargé positivement dans le noyau benzimidazole. puis, la forme cationique de l'inhibiteur réduite à sa forme neutre après le dégagement de H_2 gazeux [69,70] les benzimidazoles sont adsorbés chimiquement en formant des liaisons de types « donneur- accepteur » entre les orbitales "d" non saturées du métal et les électrons π des benzimidazoles

La première étape essentielle des procédés d'adsorption est la physisorption suivie par une adsorption chimique de l'inhibiteur à la surface l'acier [71].

III.3. Étude de l'effet d'inhibition des dérivés de benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium en milieu H₂SO₄ 0,5M.

La troisième partie est consacrée à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des dérivés de benzimidazole et dérivés des sels à base de benzimidazole contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide sulfurique 0,5M à partir des courbes de polarisation. Cette méthode nous a permis d'étudier l'influence de la concentration de ces inhibiteurs sur la corrosion de l'aluminium

Les tableaux III.14, III.15 donnent les valeurs du courant de corrosion, du potentiel de corrosion et de l'efficacité inhibitrice.

Tableaux III.14: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'aluminium dans H₂SO₄ 0.5M avant et après addition de différentes concentrations de [BMQ]⁺,Cl⁻ et de [BMAP]⁺,Cl⁻ à 25°C .

	C _{inh} (M)	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	EI (%)
Blanc	-	545	111	-
[BMQ] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	645	95.0	14.42
	1x10 ⁻³	650	89.80	19.09
	5x10 ⁻³	633	75.40	32.07
	7.5x10 ⁻³	654	69.30	37.56
[BMAP] ⁺ ,Cl ⁻	5x10 ⁻⁴	635	107.0	03.60
	1x10 ⁻³	649	98.8	10.99
	5x10 ⁻³	632	90.40	18.55
	7.5x10 ⁻³	629	76.40	31.17

Tableaux III.15: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'aluminium dans H₂SO₄ 0.5M avant et après addition de différentes concentrations de BMTBT et de BMTB à 25°C.

	C _{inh} (M)	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	EI (%)
Blanc	-	545	111	-
BMTBT	5x10 ⁻⁵	543	84.1	24.32
	1x10 ⁻⁴	549	72.0	35.13
	5x10 ⁻⁴	551	69.1	37.83
	1x10 ⁻³	561	62.3	44.14
	5x10 ⁻⁵	526	88.8	20.00
BMTB	1x10 ⁻⁴	536	76.7	30.90
	5x10 ⁻⁴	545	72.9	34.32
	1x10 ⁻³	551	68.4	38.37

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.14 et III.15 nous pouvons conclure que :

- ✓ les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent en fonction de la concentration des inhibiteurs, nous constatons que cette diminution n'est pas significative.
- ✓ L'addition des inhibiteurs modifient légèrement les valeurs d'E_{corr}.
- ✓ Ces composés ne possèdent pas des propriétés inhibitrices efficaces contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide sulfurique.

Références bibliographiques

- [1] Mishra, L.; Pandey, K.A.; Agarwala, U.C. *Indian J. Chem.*, A 32, 442 (1993).
- [2] Kopel, P.; Wawrzak, D.; Langer, V.; Cihalova, K.; Chudobova, D.; Vesely, R.; Adam, V.; Kizek, R. *Molecules.*, 18, 11978 (2013).
- [3] M. BOUNOUGHAZ, « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage », mémoire MSC, Ecole des gradués université LAVAL, p 17-24 (1993).
- [4] P. BOMMERSBACH, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, p 15 – 24 (2005).
- [5] E.SCHASCHLE, « Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors », *Corrosion inhibitors*, Nace Internationale, Houston, TX, p28-41 (1973).
- [6] Y.Yan, W.H.Li, L.K.Cai, B.R.Hou, *Electrochim.Acta* 53, p5953 (2008).
- [7] M.Farsak, H.Keleş, M.Keleş, *Corros.Sci.* 98, p223 (2015).
- [8] Q.B.Zhang, Y.X.Hua, *Electrochim.Acta* 54, p1881-1887 (2009).
- [9] M.Lebrini, M. Lagrenee, M. Traisnel, L. Gengembre, H.Vezin, F.Bentiss, *Appl.Surf.Sci.* 253, p 9267-9276 (2007)
- [10] O.Benali, L.Larabi, M.Traisnel, L.Gengembre, Y.Harek, *Appl.Surf.Sci.* 253, p6130-6139 (2007).
- [11] M.A.Hegazy, M.Abdallah M.K.Awad, M.Rezk, *corros.Sci.* 81, p54-64 (2014).
- [12] M.Mahdavian, S.Ashhari, *Electrochim.Acta* 55, p1720-1724 (2010).
- [13] L.-G.Qiu, A.-J.Xie, Y.-H.Shen, *Mat.Chem.Phys.* 91, p269 (2005).
- [14] J.Cruz, T.Pandiyani, E.Garcia-Ochoa, *J.Electroanal.Chem.* 583, p8 (2005).
- [15] Li X., Deng S., Fu., *prog.Org. Coat.* 67, p420 (2010).
- [16] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta*, 51, p1076 (2005).
- [17] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, p33 (2003).
- [18] Marsh, *Advanced Organic chemistry*, 3 Edition, Wiley Eastern, New Delhi, (1988).
- [19] S.Martinez, I. Stern, *Appl.Surf. Sci.* p83, 199 (2002).
- [20] I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros.*, 24, 702 (1973).
- [21] D.D.N. Singh, R. S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros. J.* 14, 235 (1979).
- [22] E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow (1986).
- [23] F. M. Danahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 112, p886-891 (1965).
- [24] W.Durine, R.D.Marco, A.Jefferson, B.Kinsella, *J. Electrochem. Soc.* 146, p1751-1756

(1999).

[25] J.H. Hong, S.H. Lee, J.G. Kim, J.B. Yoon, *Corros. Sci.* 54, 174 (2012)

[26] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wua, X. Li, Y. Huang, *Eng. Fail. Anal.* 18, 1981 (2011)

[27] E. Kraka, D. Cremer, Computer design of anticancer drugs, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8245–8264 (2000).

[28] I.B. Obot, Z.M. Gasem, S.A. Umoren, Molecular level understanding of the mechanism of aloes leaves extract inhibition of low carbon steel corrosion: A DFT approach, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 510-522 (2014).

[29] A. Kokalj, Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance, *Electrochim. Acta.* 56 ,745-755 (2010).

[30] N. Kovacevic, A. Kokalj, Analysis of molecular electronic structure of imidazole- and benzimidazole-based inhibitors: a simple recipe for qualitative estimation of chemical hardness, *Corros. Sci.* 53, 909-921(2011).

[31] M.K. Awad, M.R. Mustafa, M.M.A. Elnga, Computational simulation of the molecular structure of some triazoles as inhibitors for the corrosion of metal surface. *J. Mol. Struct: THEOCHEM*, 959, 66-74 (2010).

[32] I.B. Obot, Z.M. Gasem, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives, *Corros Sci.* 83, 359-366 (2014).

[33] K. Zhang, B. Xu, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, Y. Chen, Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 90, 284-295 (2015).

[34] J. Fu, H. Zang, Y. Wang, S. Li, T. Chen, X. Liu, Experimental and theoretical study on the inhibition performances of quinoxaline and its derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 6377- 6386 (2012).

[35] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 44, 2271–2289 (2002).

[36] N. Khalil, *Electrochim. Acta* .48, 2635–2640 (2003).

[37]. M. Mahdavian, S. Ashhari, *Electrochim. Acta.* 55, 1720–1724 (2010).

[38] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 44, 2271–2289 (2002)

[39] S. Xia, M. Qui, L. Yu, F. Lui, *Corros. Sci.* 50, 2021 (2008).

[40] H. Ju, Z. Kai, Y. Li, *Corros. Sci.* 50, 865 (2008).

- [41]A. Kokalj, Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance, *Electrochim. Acta.* 56, 745-755 (2010).
- [42]N. Kovacevic, A. Kokalj, Analysis of molecular electronic structure of imidazole- and benzimidazole-based inhibitors: a simple recipe for qualitative estimation of chemical hardness, *Corros. Sci.* 53, 909-921 (2011).
- [43]M.K. Awad, M.R. Mustafa, M.M.A. Elnga, Computational simulation of the molecular structure of some triazoles as inhibitors for the corrosion of metal surface. *J. Mol. Struct: THEOCHEM*, 959, 66-74 (2010).
- [44]B.P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S.Y. Arman, Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media, *Corros. Sci.* 75, 269-279 (2013).
- [45]B. Qian, J. Wang, M. Zhang, B.R. Hou, Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ionon corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄, *Corros. Sci.* 75.184-192 (2013).
- [46] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76, 36(1988).]
- [47]Ahmed Y. Musa, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, Mohd Sobri Takriff, *Corros. Sci.* 52, 3331–3340 (2010).
- [48]Yongming Tang, Xiaoyuan Yang, Wenzhong Yang, Rong Wan, Yizhong Chen, Xiaoshuang Yin, *Corros. Sci.* 52, 1801–1808 (2010).
- [49]Shengtao Zhang, Zhihua Tao, Weihua Li, Baorong Hou, *Appl. Surf. Sci.* 255, 6757–6763 (2009).
- [50]H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg, Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region, *Corros. Sci.* 47, 3034-3052 (2005).
- [51] F. Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, *Corros. Sci.* 47, 3178-3186 (2005).
- [52]V.S. Reznik, V.D. Akamsin, Yu.P. Khodyrev, R.M. Galiakberov, Yu.Ya. Efremov, L. Tiwari, Mercaptopyrimidines as inhibitors of carbon dioxide corrosion of iron, *Corros. Sci.* 50, 392–403 (2008).
- [53]P.C. Okafor, Y.G. Zheng, Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 51, 850–859 (2009)
- [54]Ali Doner, Ramazan Solmaz, Muzaffer Ozcan, Gulfeza Kardas_, *Corros. Sci.* 53, 2902–2913 (2011).

- [55] R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazici, M. Erbil, *Electrochim. Acta* 53 (20), 5941–5952 (2008).
- [56] Xianghong Li, Shuduan Deng, Fu Hui, *Corros. Sci.* 53, 302–309 (2011).
- [57] K. Stanly Jacob, Geetha Parameswaran, *Corros. Sci.* 52, 224–228 (2010).
- [58] M.A. Quraishi, Ambrish Singh, Vinod Kumar Singh, Dileep Kumar Yadav, Ashish Kumar Singh, *Mater. Chem. Phys.* 122, 114–122 (2010).
- [59] M. Hazwan Hussin, M. Jain Kassim, *Mater. Chem. Phys.* 125, 461–468 (2011).
- [60] Mohammed A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, *Corros. Sci.* 52, 1684–1695 (2010).
- [61] Mohammed A. Amin, Mohamed M. Ibrahim, *Corros. Sci.* 53, 873–885 (2011).
- [62] Dileep Kumar Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, *Corros. Sci.* 55, 254–266 (2012).
- [63] Najoua Labjar, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Souad El Hajjaji, Charafeddine Jama, *Mater. Chem. Phys.* 119, 330–336 (2010).
- [64] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 79, 5–15 (2014).
- [65] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corros. Sci.* 78, 138–150 (2014).
- [66] M. Lashkari, M.R. Arshadi, DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects, *Chem. Phys.* 299, 131–137 (2004).
- [67] X.H. Li, X.G. Xie, S.D. Deng, G.B. Du, Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 87, 27–39 (2014).
- [68] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Investigation of the effect of disulfiram on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 53, 1288–1297 (2011).
- [69] S.H. Kumar, S. Karthikeyan, Torsemide and furosemide as green inhibitors for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium, *Ind. Eng. Chem. Res.* 25, 7457–7469 (2013).
- [70] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, Electrochemical investigation of substituted pyranopyrazoles adsorption on mild steel in acid solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 8194–8210 (2012).

[71] X.W. Zheng, S.T. Zhang, W.P. Li, L.L. Yin, J.H. He, J.F. Wu, Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, Corros. Sci. 80, (2014).

***CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES***

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse s'articule autour de deux axes principaux.

Le premier est consacré à la synthèse et à la caractérisation d'une série des dérivés benzimidazole et des dérivés des sels à base de benzoimidazole destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu acide.

Le deuxième axe du présent travail est subdivisé en deux parties :

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à évaluer l'effet de l'ajout des dérivés de benzimidazole et dérivés des sels à base de benzimidazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier milieu H_2SO_4 0,5M. L'étude a été menée à l'aide des techniques stationnaires et transitoires. Des analyses de surface ont également réalisées aux moyens d'un microscope à force atomique, de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie de fluorescence X. Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT. Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), le gap (ΔE), le moment dipolaire (μ), la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur sont calculées.

Dans la deuxième partie, les composés présentent une meilleure efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier, ont été soumis à une évaluation de leur efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide sulfurique.

Les dérivés de benzimidazole et les dérivés des sels à base de benzimidazole sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier E24 en milieu acide sulfurique, même à faible concentration, mais ne possèdent pas des propriétés inhibitrices efficaces contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide sulfurique.

Les résultats obtenus montrent que ces composés sont des inhibiteurs mixtes dont le pouvoir d'inhibition augmente en fonction de la concentration.

L'étude de l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion des inhibiteurs. Cette approche thermodynamique par les courbes de polarisation nous a permis, tout d'abord, de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir, les énergies d'activation E_a , les enthalpies d'activation ΔH°_a et les entropies d'activation ΔS°_a . Ces

données montrent que l'adsorption de ces composés à la surface de l'acier se fait majoritairement via des liaisons électrostatiques et chimiques.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle de 25-55 °C et 25-65 °C. Ils ont montrés que l'augmentation de la température induit une augmentation de l'activité inhibitrice pour tous les composés.

L'utilisation des différentes isothermes d'adsorption à savoir, celles de Langmuir, Temkin et Frumkin a montré que l'adsorption de ces composés obéissent à l'isotherme de Langmuir. La détermination des différents paramètres d'adsorption prouve la spontanéité du processus. Il confirme également que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier se fait via des liaisons chimiques et électrostatiques. Ce processus d'adsorption est exothermique.

Les analyses de surface confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier E24 pour BMTBT.

Une bonne corrélation entre les valeurs des indices ΔN , μ et E_{HOMO} et le pouvoir inhibiteur des dérivés de benzimidazole étudiés a été observée.

Pour les dérivés des sels à base de benzoimidazole, la première étape essentielle des procédés d'adsorption est la physisorption suivie par une adsorption chimique de l'inhibiteur à la surface l'acier.

Les résultats obtenus sont très encourageants et ouvrent de larges perspectives pour la conception et au développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion de structures diversifiées, eco-compatibles et biodégradables.

Résumé :

Certains composés organiques sont considérés comme des inhibiteurs efficaces pour lutter contre la corrosion des métaux dans le milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé. Leur principe de fonctionnement se base sur la protection du métal de son environnement. Ce travail est consacré à la synthèse et à la caractérisation d'une série de dérivés de benzimidazoles et de dérivés des sels à base de benzimidazole. Les composés obtenus, ont été soumis à une évaluation de leur efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier E24 et de l'aluminium en milieu H_2SO_4 0,5M par l'utilisation de la méthode des courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les analyses de surface (AFM, Raman, XRF). D'autres paramètres peuvent influencer son activité inhibitrice comme la température a été examinée. Cette étude a montré que les composés préparés possèdent de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier E24 en milieu sulfurique.

Mots clés : Corrosion, inhibiteurs, acide, dérivés de benzimidazole, courbe de polarisation.

Abstract:

Some organic compounds are considered effective inhibitors to fight against metal corrosion in acidic medium, when added in low concentrations; they can reduce or stop corrosion of metal exposed. Their operating principle is based on protecting the metal from its environment. This work is devoted to the synthesis and characterization of a series of benzimidazole derivatives and derivatives of benzimidazole-based salts. The compounds obtained were subjected to an evaluation of their corrosion inhibitory efficacy of E24 steel and aluminum in 0.5M H_2SO_4 medium by the use of the polarization curve method, electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis (AFM, Raman, and XRF). Other parameters may influence its inhibitory activity as the temperature has been examined. This study has shown that the compounds prepared have good corrosion inhibiting properties of E24 steel in sulfuric medium.

Key words: corrosion, inhibitors, acid, benzimidazole derivatives, the polarization

المخلص :

تعتبر بعض المركبات العضوية كمثبطات فعالة ضد تآكل المعادن في الوسط الحمضي, عند اظافتها بتراكيز ضعيفة تقلل أو تحد من تأثير المحيط الموجودة فيه. هذا العمل مخصص في المرحلة الأولى لتحضير مجموعة من مشتقات البنزيميدازولات ومشتقات أملاح البنزيميدازولات وكذا التأكد من بنيتها. هذه المركبات أخضعت لاحقاً لدراسة فعاليتها المثبطة لتآكل الفولاذ E24 والألمنيوم في وسط حمض H_2SO_4 بتركيز 0,5 مول/ لتر باستخدام منحنيات الاستقطاب , مطيافية الممانعة الكهروكيميائية والتحليل المساحي (AFM, Raman, XRF). مجموعة أخرى من العوامل يمكن أن يكون لها تأثير على الفعالية التثبيطية مثل الحرارة تم فحصها. بينت هذه الدراسة هذه بأن المركبات المحضرة تملك خصائص تثبيطية جيدة لتآكل الفولاذ E24 في الوسط الكبريتي.

كلمات مفتاحية : التآكل, المثبطات, حمض, مشتقات البنزيميدازولات, منحنيات الاستقطاب

Synthesis, X-ray structure and theoretical study of benzazole thioether and its zinc complex as corrosion inhibitors for steel in acidic medium

Mezhoud Bilel^{1,2} · Bouchouit Mehdi¹ ·
Said Mohamed Elhadi¹ · Messaadia Lyamine³ ·
Belfaitah Ali⁴ · Merazig Hocine¹ · Chibani Aissa¹ ·
Bouacida Sofiane^{1,5} · Bouraiou Abdelmalek¹

Received: 23 December 2015 / Accepted: 12 April 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract A ligand, 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole, and its zinc complex have been synthesized. The structure of these compounds have been determined by spectroscopic techniques and single crystal X-ray diffraction. The corrosion inhibition study of these compounds for steel in 0.5 M H₂SO₄ medium has also been investigated using potentiodynamic polarization and EIS techniques. The quantum calculations were applied to investigate the relationship between the electronic properties and the corrosion inhibition efficiency of the two benzazoles derivatives. Surface analysis (XRF) indicated that the rust layer formed on the Cu-containing steels was enriched with Cu compounds. Polarization curves revealed that both inhibitors acted as a mixed-type inhibitor.

Keywords Corrosion · Coordination compound · Polarization · EIS · Raman spectroscopy · XRF analysis · AFM

✉ Bouraiou Abdelmalek
bouraiou.abdelmalek@yahoo.fr

¹ Unité de Recherche de CHimie de l'Environnement, et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri, Constantine, Algeria

² Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), Plateau Technique d'Analyse Physico-Chimiques, Université des frères Mentouri, Constantine, Algeria

³ Laboratoire Énergétique Appliquée et Matériaux, Université de Jijel, 18000 Jijel, Algeria

⁴ Laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de Synthèse Organique, Université des frères Mentouri, Constantine, Algeria

⁵ Département Sciences de la Matière, Université Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

Introduction

Corrosion of a metal results from chemical or electrochemical reactions at the interface metal/solution and has a negative effect on the performance and efficiency of the equipment [1, 2]. The use of acid solutions in industrial scales during oil well acidification, acid pickling and acid descaling highlights the need to use corrosion inhibitors to control the corrosion rate of metallic materials [3–5]. Corrosion inhibitors are chemical compounds that are used to slow down the corrosion of metal in aggressive environments. The most interesting corrosion inhibitor group consists of nitrogen, oxygen, phosphorus or sulfur-containing organic compounds. Although organic compounds containing nitrogen atoms are considered more effective in chlorhydric acid [5, 6] and sulfur-containing compounds are preferentially used in sulfuric acid [7, 8], the efficiency of organic compounds containing both nitrogen and sulfur atoms has been investigated by several workers [9, 10].

Heterocyclic compounds, especially azoles derivatives, are effective corrosion inhibitors for many metals and alloys [11–13]. The efficiency of these heterocyclic derivatives is due to the presence of a high-electron density zone including nitrogen, sulfur, and oxygen atoms [14–19]. These molecule types form an adsorbed protective film on the metal surface, which leads to isolating the metal surface from the corrosive environment.

On the other hand, the ability of some organic compounds containing donor atoms to form stable complexes introduces another class of corrosion inhibitors with variable structural possibilities. In recent years, some reports have indicated that the various metal complexes show greater inhibition efficiency than their free ligands [20–23].

In this study, we report the synthesis of two benzazole thioether derivatives namely 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole (**I**) and its zinc complex dichlorido(2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole) Zin(II) (**II**) and their application for the first time as corrosion inhibitors on mild steel in 0.5 M H₂SO₄. The crystal structure of both inhibitors is extensively discussed and their corrosion inhibition activity is examined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization, Langmuir isotherm calculation, fluorescence analysis (XRF), AFM, Raman spectroscopy and quantum chemical methods.

Experimental

Materials and instrumentation

All chemicals reagents and solvents were of analytical grade and were used as received. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on a Brüker Avance DPX 250 spectrometer at 250 MHz for protons and at 62.9 MHz for ¹³C. The melting point was determined using an Electrothermal IA9100 digital melting point

apparatus. UV spectra were recorded on UV/VIS Spectrophotometer Optizen 1220. IR spectra were recorded on Shimadzu FT/IR-8201 PC spectrophotometer.

Preparation of ligand (I)

Sodium (0.276 g, 12 mmol) was added to a solution of 2-mercaptobenzothiazole (1.66 g, 10 mmol) in anhydrous methanol (10 mL) and the mixture was vigorously stirred for 15 min. 2-Chloromethylbenzimidazole (1.66 g, 10 mmol) was added by portion and the mixture was left to stir for 2 h. A yellow solid **1** was formed, filtered, washed with methanol and then dried. Yellow solid; Yield: 75 %; m.p. 75 °C; UV–Vis (chloroform, λ (nm)): 308; FTIR (cm^{-1}): 3429, 1616, 1535, 1431, 1373, 1269, 1226, 999, 844, 744; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*6) δ ppm: 12.59 (s_L , H, N–H), 8.01–7.98 (m, H, C-HAr), 7.92–7.88 (m, H, C-HAr), 7.54–7.33 (m, 4H, C-HAr),

Table 1 Crystallographic data and refinement parameters for compounds **I** and **II**

	I	II
Formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{S}_4\text{Zn}$
Formula weight	297.39	731.05
Crystal habit, color	Prism, yellow	Prism, colorless
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P -1
<i>a</i> (Å)	7.0716 (8)	8.1574 (6)
<i>b</i> (Å)	21.118 (2)	13.3077 (10)
<i>c</i> (Å)	9.4347 (9)	16.4673 (13)
α (°)	90	111.590 (3)
β (°)	94.494 (5)	96.781 (3)
γ (°)	90	97.702 (3)
Volume (Å ³)	1404.7 (3)	1619.8 (2)
<i>Z</i>	4	2
Density (calculated, g cm^{-3})	1.406	1.499
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.371	1.213
<i>F</i> (000)	616	744
Crystal size (mm)	0.04 × 0.05 × 0.13	0.03 × 0.06 × 0.13
θ range for data collection (°)	3.6–29.87	2.56–27.32
Reflections collected	15,619	26,233
Independent reflections	4031	7174
<i>R</i> _{int}	0.0287	0.0417
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	2408	4797
Number of parameters	181	388
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.011	1.071
Final <i>R</i> indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0437	0.0519
<i>R</i> indices [all data]	$R_1 = 0.0881$, $wR_2 = 0.1112$	$R_1 = 0.0893$, $wR_2 = 0.1195$
Largest difference peak and hole (Å ⁻³)	0.219, −0.241	1.379, −1.505
CCDC deposition no.	1,411,595	1,411,594

7.19–7.18 (m, 2H, C-HAr), 4.91 (s, 2H, CH₂-S). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 165.7 (CAr-S), 152.6 (CAr), 149.7 (CAr-CH₂-S), 138.5, 134.9, 126.5, 124.7, 122.1, 122.0, 121.4, 115.2 (CAr + CHAr), 30.4 (CH₂-S).

Synthesis of the metal complex **II** (ZnCl₂L₂)

A solution of 136.2 mg ZnCl₂ (2 mmol) and 594.6 mg (2 mmol) of 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole (**I**) in 10 mL of MeOH was stirred overnight at room temperature. The white precipitate that formed was filtered and dried in vacuo. Yield 70 %; mp. 234 °C. UV–Vis (chloroform, λ (nm)): 310; FTIR (cm⁻¹): 3436, 1624, 1523, 1458, 1234, 1153, 999, 748, 667; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 8.02 (d, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz), 7.9 (d, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz), 7.68–7.65 (m, 4H, C-HAr), 7.49 (td, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.3 Hz), 7.38 (td, 2H, C-HAr, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.2 Hz), 7.27–7.21 (m, 4H, C-HAr), 5.04 (s, 2H, CH₂-S). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ ppm: 165.7, 159.1, 152.9, 151.0, 137.1, 135.3, 126.9, 125.1, 123.1, 122.3, 121.8, 115.5 (CAr + CHAr), 30.4 (CH₂-S). The single crystal structure of the complex **II** was further confirmed by X-ray.

Crystal structure determination

The crystals of the ligand **I** and its Zn(II) complex **II** were coated with Paratone oil and mounted on loops for data collection. X-ray data were collected with a Bruker Apex II CCD area detector diffractometer with a graphite-monochromated Mo-Kα radiation source (0.71073 Å) at 298 K. The reported structure was solved by direct methods with SIR2002 [24] to locate all the non-H atoms which were refined anisotropically with SHELXL97 [25] using full-matrix least-squares on the *F*² procedure from within the WinGX [26] suite of software used to prepare material for publication. All absorption corrections were performed with the SADABS program [27]. All the H atoms were placed in the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms. Crystal data and analysis parameters for compounds **I** and **II** are listed in Table 1. A region of electron density was treated with the SQUEEZE procedure in PLATON [28] following unsuccessful attempts to model it as plausible solvent molecule(s). The given chemical formula and other crystal data do not take into account the unknown solvent molecule. Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre with reference numbers 1411595 and 1411594. Copies of the data can be obtained free of charge on application to the CCDC, Cambridge, UK (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Corrosion inhibition measurements

Preparation of Solutions

The acid solution of 0.5 M H₂SO₄ was prepared by dilution of analytical grade 97–98 % with distilled water. The concentrations of the inhibitors employed were 5 × 10⁻⁵, 10⁻⁴, 5 × 10⁻⁴ M and 10⁻³M.

Steel specimen

For galvanostatic and potentiodynamic polarization, measurements were performed using a cylindrical working electrode embedded with epoxy steel resin with an exposed surface area of 0.64 cm^2 . The chemical elements content of the working electrode was determined using a Philips Analytical MagiX-PRO X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) with the PW2540 vrc sample changer and SuperQ analytical software package. Fluorescence photons from carbon element are too low in energy to be transmitted through air and are not efficiently detected. The relative percentage of the elements content is: Al (0.919 %), Si (0.351 %), P (0.023 %), S (0.048 %), Mn (0.524 %), Cu (0.938), and Fe (97.197 %). Before measurement, the working electrode was abraded with different emery papers, from a coarse grade 400 and proceeding in steps to fine grade 2000, degreased with ethanol, rinsed several times with distilled water, and then dried.

The electrochemical measurements were carried out in a conventional cylindrical glass cell equipped with a three-electrode system that consisted of a working electrode, a platine counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. Polarization and impedance measurements were performed using a potentiostat/galvanostat/ZRA–GAMRY–Reference 3000. The electrochemical cell was kept for 30 min to stabilize the steady-state potential before the EIS and potentiodynamic polarization measurements were started. The polarization measurements were performed using a scan rate of 1 mV s^{-1} in the potential range of -800 to -200 mV . Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at open-circuit potential (E_{corr}) over a frequency range of 10 kHz – 10 mHz with AC signals of 10 mV peak-to-peak amplitude at the open-circuit potential.

Surface analysis

In order to understand the steel surface changes in the absence and presence of both inhibitors, surface analysis was carried out. Steel specimens ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) were first exposed to $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution in the absence and presence of $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ of inhibitors **I** and **II** for 18 h at 298 K. The fluorescence-X analysis experiments were performed using a Philips Analytical MagiX-PRO X-ray Fluorescence Spectrometer. Raman experiments were performed using a RENISHAW in Via Raman micro-analytical spectrometer equipped with a motorized x–y stage and autofocus. The experiments were realized at room temperature employing an excitation wavelength of 633 nm (He–Ne laser) and laser power 20 mW with an accumulation time of 200 s . The surface morphology was also characterized by atomic force microscopy (A100-AFM) in non-contact mode over two $3 \times 3 \text{ }\mu\text{m}$ areas for each sample.

Computational studies

Theoretical calculations were performed using the Gaussian 09 suite of program [29]. Geometry optimization for the both inhibitor studies were carried out at the DFT level of theory using the hybrid density functional B3LYP method (Becke's

three-parameter nonlocal exchange functional [30] and the correlation functional of Lee et al. [31] with the 6-31G(p,d) basis set. Stationary points have been positively identified for local minima with the number of imaginary frequencies (NIMAG = 0). Vibrational band assignments were made using the Gauss-View molecular visualization program [32]. The quantum chemical parameters, such as E_{HOMO} (energy highest occupied orbital), E_{LUMO} (energy of lowest unoccupied molecular orbital), ΔE (energy gap), dipole moment (μ), and Mulliken charges, were calculated and discussed.

Results and discussion

Synthesis and analysis

The ligand **I** and complex **II** were prepared as description in scheme 1. A simple modified method was adopted to synthesize a pure ligand in good yield [33]. The reaction of 2-mercaptobenzothiazole with 2-chloromethylbenzimidazole in presence of sodium in methanol give the corresponding 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1*H*-benzo[d]imidazole **I** in 75 % yield as a pale-yellow solid. The structure of compound **I** was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR, and suitable crystals for X-ray study of **I** were obtained; its structure is shown in Fig. 1.

The ligand **I** was stirred in MeOH with ZnCl_2 overnight at room temperature. The solid Zn (II) complex was filtered off and dried. This latter compound is very stable in air and has a melting point of about 234 °C. The Zn (II) complex is soluble in DMF and DMSO but insoluble in water and other organic solvents, such as cold methanol. The solid obtained was recrystallized in methanol giving colorless crystals of the title compound.

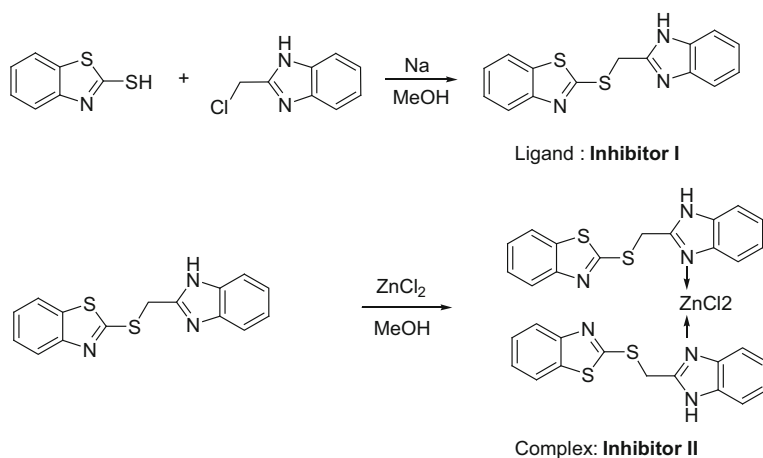


Fig. 1 Synthesis of inhibitors **I** and **II**

Structure description

In **I**, $C_{15}H_{22}N_3S_2$, the asymmetric unit contains only one molecule of the benzimidazole ring linked to the benzothiazole moiety via a methylthioether spacer. The ligand **I** crystallizes in the monoclinic crystal system (space group $P2_1/c$) (Fig. 2; Table 1). The benzimidazole ring is planar with a maximum deviation of 0.0168 (23) Å. The benzothiazole ring is less planar with maximum deviation of -0.0197 (19) Å. The dihedral angle between these rings is 74.59(4)°.

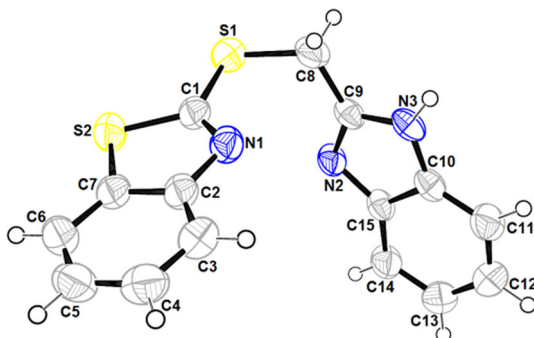
It should be mentioned that the sulfur atom, S1, is in the same plane as benzothiazole with 0.0248(6) Å of deviation. The C–N bonds, N2–C9, 1.3119 (19) Å; N3–C9, 1.347(2) Å; and N3–C10, 1.371(2) Å, indicate a partial double-bond character, while the bond length, N1–C1 1.290(2) Å, shows a single-bond character.

The crystal packing can be described as an alternating layer of zigzags parallel to the (001) plane along the *a* axis (Fig. 3). These layers are connected together with N–H...N hydrogen bonds interaction. The crystal structure is also stabilized by C–H... π and weak π – π stacking interactions.

The complex **II** ($C_{30}H_{22}Cl_2N_6S_4Zn$) crystallizes in the triclinic crystal system (space group $P-1$). The complex is a tetra-coordinate metal complex (Fig. 4; Table 1). The zinc (II) is surrounded by two N-donor atoms of the 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1H-benzo[d]imidazole ligand and by two chloride atoms. The complex contains two organic ligands of 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-1H-benzo[d]imidazole that we have labeled as molecule a and b. Both molecules contain two rings, N1a, C1a, C2a, S2a, C3a, C4a, C5a, C6a, C7a (benzothiazole ring) and N2a, N3a, C9a, C10a, C11a, C12a, C13a, C14a, C15a (benzimidazole ring), and the same for molecule B, N1b, C1b, S2b, C3b, C4b, C5b, C6b, C7b (benzothiazole) and N2b, N3b, C9b, C10b, C11b, C12b, C13b, C14b, C15b (benzimidazole).

The zinc (II) environment exhibits a quasi-regular tetragonal coordination. The bond distances Zn1–N2a and Zn1–N2b are 2.056(3) Å and 2.039 (3) Å, respectively, while the distance Zn1–C11 is 2.2422(10) Å and the distance Zn1–C12 is 2.2414(11) Å. Bond angles for N2a–Zn1–N2b and for C11–Zn1–C12 are 103.77 (12)° and 113.53(5)°, respectively, and the bond angle N2a–Zn1–C11 is 107.03

Fig. 2 The molecular structure of **I** showing the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level



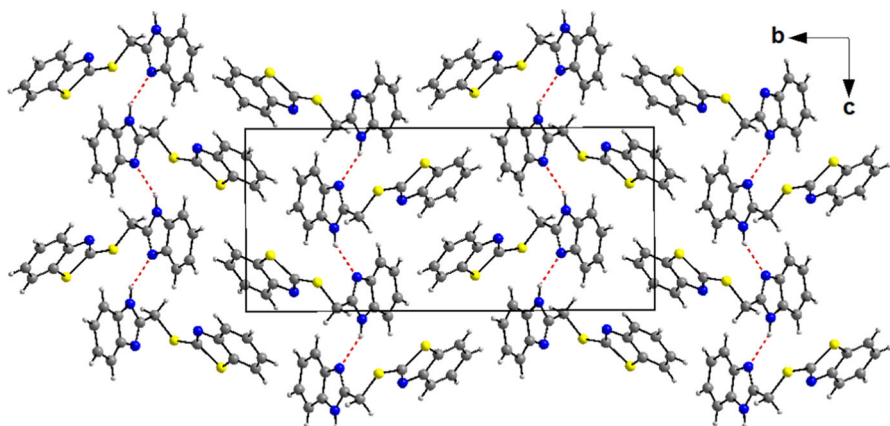


Fig. 3 Formation of alternating layers parallel to (001) connected together with N–H...N bonds interaction in ligand **I**

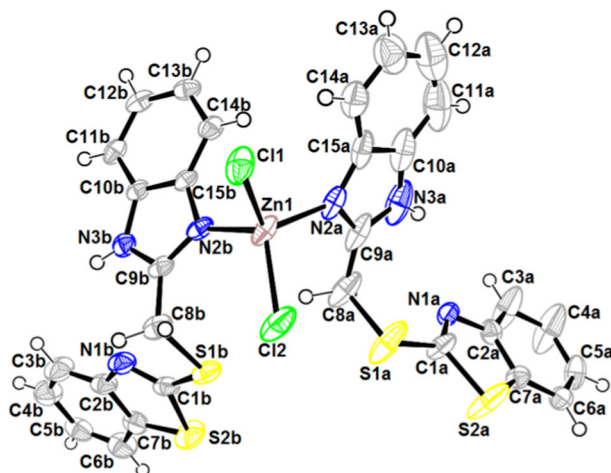


Fig. 4 The molecular structure of **II** showing the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level

(8) Å. The deviation of these values from the ideal 109° corresponding to a perfect tetragonal geometry indicates a distorted tetragonal geometry. The dihedral angles between the two benzothiazole rings of molecules a and b are $70.75(7)^\circ$, while the angle formed between the benzimidazole rings of molecule a and b is $84.80(8)^\circ$.

The crystal packing can be described as alternating layers parallel to the (01–1) plane (Fig. 5). In these layers, the arrangement of each molecule induces a strong π – π staking intermolecular interactions. The shortest centroid–centroid distance is $3.502(2)$ Å. Also, the complex presents N–H...Cl hydrogen bonds and C–H... π interactions.

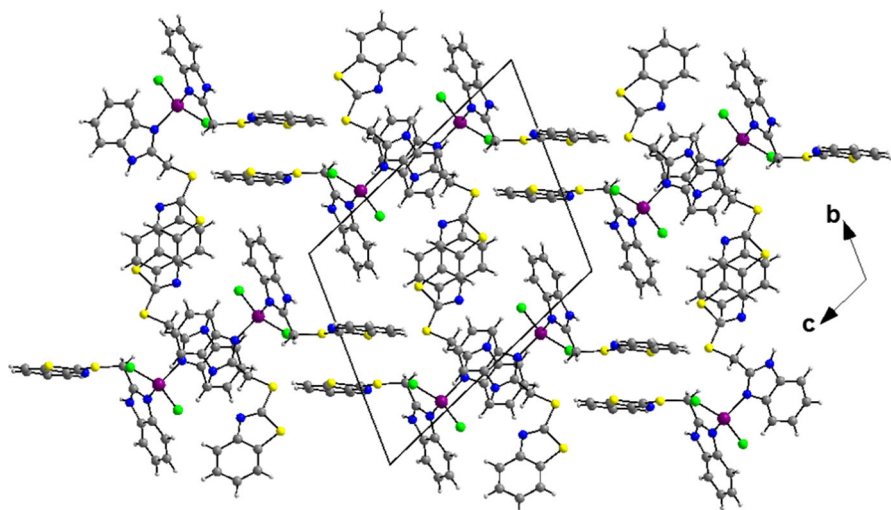


Fig. 5 Formation of alternating layers parallel to (01–1) connected together with N–H···Cl hydrogen bonds (also N–H···Cl) in complex **II**

Corrosion test

Polarization measurements

The potentiodynamic polarization curves (Tafel curves) for steel in 0.5 M H₂SO₄ in the absence and presence of both inhibitors **I** and **II** using different concentrations are shown in Fig. 6.

It is clear from Fig. 6 that the presence of both inhibitors causes a decrease in the corrosion rate, i.e., shifts both anodic and cathodic curves to lower current densities. At the same time, this change is associated with a negative shift in E_{corr} compared with that of the blank solution (not more than 45 mV vs. SCE). The results suggest that both inhibitors act as mixed-type inhibitors for steel in 0.5 M H₂SO₄ solution with predominant cathodic effectiveness for inhibitor **I** [34, 35].

It should be noted that the cathodic current–potential curves give rise to parallel Tafel lines in the presence and the absence of **I** and **II**. This indicates that the adsorbed inhibitors do not affect the mechanism of hydrogen evolution [36]. However, the change in the anodic Tafel slopes with the concentration of both inhibitors suggests that **I** or **II** affect the dissolution mechanism of steel.

The corrosion parameters, such as corrosion current density (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), Tafel slopes (bc), surface coverage θ and inhibition efficiency (IE %) are given in Table 3. I_{corr} and $I_{\text{corr}(0)}$ are the corrosion current density with and without an inhibitor in the 0.5 M H₂SO₄ solutions, respectively.

The surface coverage θ values and the inhibition efficiency were determined from Eqs. 1 and 2, respectively [37]:

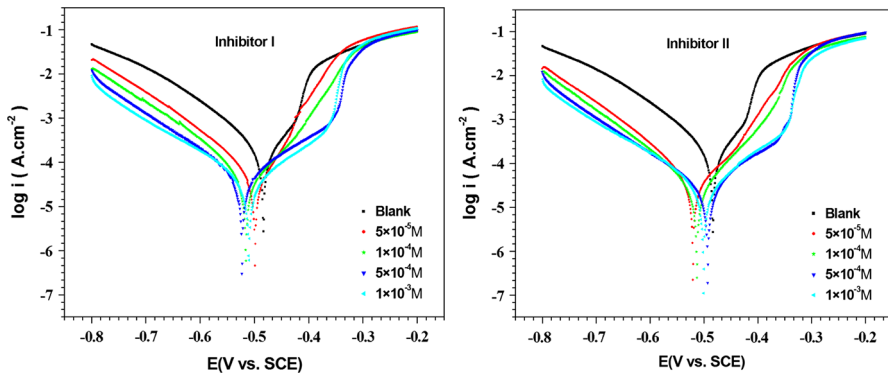


Fig. 6 Polarization curves of steel in 0.5 M H_2SO_4 without and with various concentrations of inhibitors **I** and **II** at 298 K

$$\text{IE} (\%) = \frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}(0)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{1 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}(0)}} \quad (2)$$

For both concentrations, 5×10^{-5} M and 1×10^{-4} M, the values of the corrosion current density (I_{corr}) and the corrosion potential (E_{corr}) were obtained from the intersection of the anodic and cathodic curves through extrapolation of the Tafel line. However, corrosion parameters such as I_{corr} and E_{corr} were determined by Tafel extrapolation of just the cathodic polarization curve, which produces a longer and better-defined Tafel region at elevated concentrations (5×10^{-4} and 1×10^{-3} M).

As shown in Table 2, the result shows that both inhibitors inhibit the corrosion of steel in 0.5 M H_2SO_4 solution, and that the inhibitive ability increases with the increase in the inhibitors concentrations. The inhibition efficiency for **II** was

Table 2 Polarization parameters and IE % for steel corrosion in 0.5 M H_2SO_4 with and without various concentrations of inhibitors **I** and **II** at 298 K

	C_{inh} (M)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_c (mV dec^{-1})	IE (%)	θ
Blank	0	-483	283.7	135	–	–
Inhibitor I	5×10^{-5}	-499	65.2	115	77.10	0.771
	1×10^{-4}	-516	44.4	110	84.34	0.843
	5×10^{-4}	-523	38.04	113.7	86.59	0.865
	1×10^{-3}	-509	28.46	123.7	89.96	0.899
Inhibitor II	5×10^{-5}	-520	38.1	102	86.57	0.865
	1×10^{-4}	-513	30.2	108.1	89.35	0.893
	5×10^{-4}	-493	20.54	118.6	92.75	0.927
	1×10^{-3}	-500	22.41	121.7	92.10	0.921

92.10 %, which is higher than that obtained for **I** (89.96 %) at the concentration of 1×10^{-3} M.

Electrochemical impedance spectroscopy measurements

EIS was also used to investigate the adsorption process by calculating the double-layer capacitance (C_{dl}) and the charge transfer resistances (R_{ct}) under different conditions [38–40]. Figure 7 shows the Nyquist diagrams for steel in 0.5 M H_2SO_4 in the presence and absence of inhibitors **I** or **II**.

The impedance spectra in the absence and presence of both inhibitors **I** and **II** with various concentrations exhibit a single depressed capacitive loop. Clearly, the capacitive loops in the presence of both inhibitors are larger than those in the absence of inhibitors (blank solution), which proves that the corrosion resistance of steel occurs in the presence of both inhibitors. Furthermore, the diameters of the capacitive loops in the presence of inhibitor **II** are larger than those obtained in the presence of inhibitor **I** (Fig. 7).

Figure 8 presents the electrical equivalent circuit proposed by model EIS spectra where R_s represents the solution resistance, R_{ct} the charge transfer resistance and CPE the constant phase element. In the circuit, CPE has been introduced to account for the frequency depression phenomenon.

Some elements extracted from EIS data are listed in Table 3. To calculate inhibition efficiency and double-layer capacitance, Eqs. (3) and (4) were used, respectively [41–43].

$$C_{dl} = \left(Y_0 \times R_{ct}^{(1-n)} \right)^{1/n} \tag{3}$$

Y_0 and n are the magnitude of admittance of the constant phase element (CPE) and the electrode surface roughness/heterogeneity factor, respectively.

Analysis of the impedance results in Table 4 shows that the values of C_{dl} and Y_0 are smaller in the presence of both inhibitors than in their absence. Complementarily, the values of R_{ct} increase as the concentrations of both inhibitors are increased, since

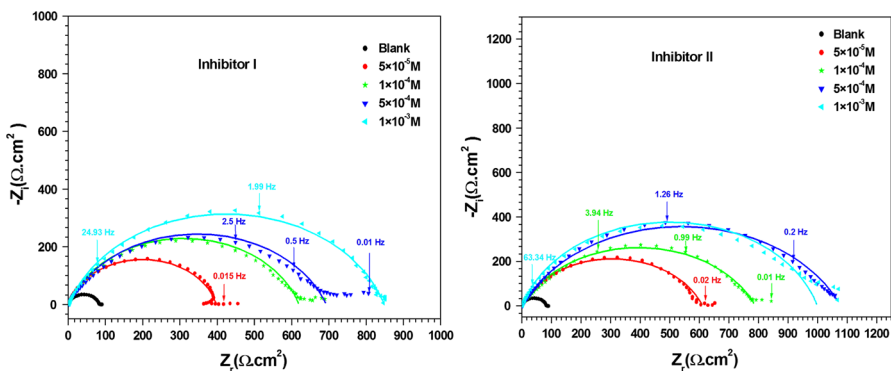
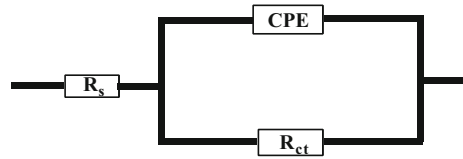


Fig. 7 Nyquist plots for steel in 0.5 M H_2SO_4 solutions with and without various concentrations of inhibitors **I** and **II** at 298 K (solid lines show fitted results)

Fig. 8 Equivalent circuit used to fit the capacitive loop with and without different concentrations of inhibitors **I** and **II**



more inhibitor molecules electrostatically adsorb on the electrode surface. These results suggest that both inhibitors formed a protective layer on the electrode surface and acted as a barrier for charge transfer [44, 45].

On the other hand, the values of the phase shift decrease with inhibitor concentration compared to those obtained in 0.5 M H₂SO₄ (0.88). This shows an increase of the surface inhomogeneity as a result of the inhibitor's adsorption [46].

The inhibition efficiency for both inhibitors was calculated using Eq. (4) [41–43]:

$$\text{IE (\%)} = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}(0)}}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad (4)$$

where $R_{\text{ct}(0)}$ and R_{ct} are the charge transfer resistance in the absence and presence of an inhibitor, respectively.

From Table 3, the inhibition efficiencies of the two inhibitors increase with the increase of their concentrations. The EIS measurements also show that the two inhibitors can obviously inhibit the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄ solution, and that the inhibition efficiency of the investigated inhibitors increases in the following order: **II** > **I** (Table 3). This result is in a good agreement with that obtained from potentiodynamic polarization measurements.

Adsorption isotherms and thermodynamic functions of the adsorption process

The adsorption isotherm can give information on the interaction of the inhibitor with the metal surface. In order to clarify the mode/type of adsorption, various

Table 3 Impedance parameters and inhibition efficiency for steel in 0.5 M H₂SO₄ with and without inhibitors **I** and **II** at 298 K

	C_{inh} (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE		C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	IE (%)
				n	Y_0 ($\text{s}^n/\text{cm}^2 \Omega$)		
Blank	0	1.3	83.3	0.88	259×10^{-6}	153.5	–
Inhibitor I	5×10^{-5}	1.2	396.4	0.85	120.9×10^{-6}	70.7	78.98
	1×10^{-4}	1.4	618.2	0.81	103.1×10^{-6}	54.0	86.52
	5×10^{-4}	1.3	691.4	0.78	121.8×10^{-6}	60.6	87.95
	1×10^{-3}	1.7	846.88	0.81	114.7×10^{-6}	66.3	90.16
Inhibitor II	5×10^{-5}	1.2	610.0	0.77	177.5×10^{-6}	91.3	86.34
	1×10^{-4}	1.2	788.8	0.75	178.0×10^{-6}	92.5	89.43
	5×10^{-4}	1.5	1077.1	0.74	180.6×10^{-6}	101.6	92.26
	1×10^{-3}	1.1	998.46	0.82	75.36×10^{-6}	42.7	91.65

Table 4 Values of K_{ads} , R^2 and $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ recorded for inhibitors **I** and **II** on the steel in 0.5 M H_2SO_4 at 298 K

Inhibitor	R^2	K_{ads} (M^{-1})	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (KJ mol^{-1})
I	0.99	9.64×10^4	-38.38
II	0.99	6.01×10^5	-42.92

adsorption isotherms such as Langmuir, Frumkin and Temkin have been tested graphically. The Langmuir isotherm (Fig. 9) which is fitted to the experimental data for both inhibitors can be expressed by the following equation [47]:

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \quad (5)$$

where C_{inh} is the concentration of the inhibitor and θ is the surface coverage, which was determined from Tafel. Figure 9 shows straight line plots for C/θ versus the concentration of the inhibitors, while the thermodynamic parameters derived from Langmuir adsorption isotherms for the studied compounds are given in Table 4.

The values of the adsorption equilibrium constants (K_{ads}) are calculated from the intercepts of the straight lines with the C_{inh}/θ axis and are 9.64×10^4 and $6.01 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ for inhibitors **I** and **II**, respectively. These values reflect a stable adsorbed layer formation and strong interaction between both inhibitors and the metal surface.

The standard free energy of adsorption, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, on the steel surface is related to the K_{ads} by the following equation [48]:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5 K_{\text{ads}}) \quad (6)$$

where R is the universal gas constant, T is the absolute temperature and 55.5 is the concentration of water in solution expressed in mole.

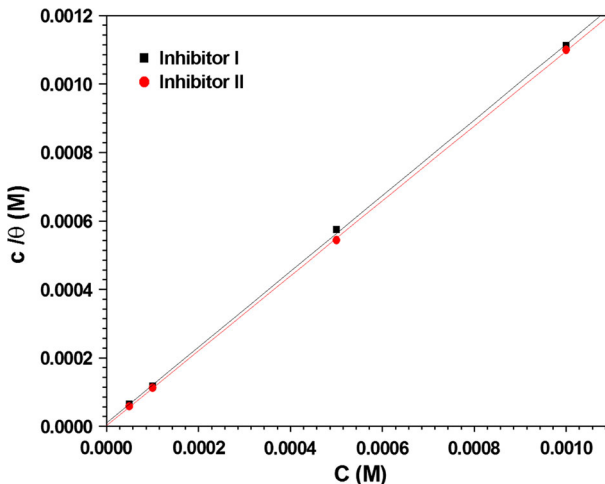


Fig. 9 Langmuir adsorption isotherm plots for the adsorption of inhibitors **I** and **II** on steel in 0.5 M H_2SO_4 solution at 298 K

The literature shows that the values of ΔG°_{ads} around -20 kJ mol^{-1} or lower (more positive) are consistent with the electrostatic interaction between the molecules and the metal (physical adsorption), while those more negative than about -40 kJ mol^{-1} involve charge sharing between the molecules and the metal (chemisorption). The calculated values of ΔG°_{ads} ($-38.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ for **I** and $-42.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ for inhibitor **II**) indicate that the adsorption of both inhibitors on the steel surface is more chemical than physical adsorption [49]. This is in fact possible in view of the presence of unshared electron pairs in both inhibitors and taking into consideration the behavior of Fe as an electrons acceptor.

Effect of temperature and thermodynamic activation functions of the corrosion process

The effect of temperature was determined between 298 and 338 K in the absence and presence of $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ of the studied inhibitors in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Table 5 shows that both inhibitors have inhibiting properties at these temperatures and that the inhibition efficiencies of both inhibitors increase slightly with increase in temperature.

The increase in inhibition efficiencies observed with increased temperature for both inhibitors is suggestive of the existence of strong chemical adsorption of the inhibitors on the steel surface [50].

The activation parameters for the corrosion process are calculated from the Arrhenius equation [14]:

$$I_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

where E_a represents apparent activation energy, R is the gas constant and A is the pre-exponential factor. Arrhenius plots for the corrosion rate of steel are given in Fig. 9a. Values of E_a for steel in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ in the absence and presence of the studied inhibitors are calculated by linear regression between $\ln(I)$ and $1000/T$, and the results are listed in Table 6.

The values of E_a in the presence of both inhibitors are smaller, compared to that in pure $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Both inhibitors **I** and **II** preserve their very good protective effect, which even increases with the temperature increase (Table 5). It is well

Table 5 Corrosion parameters obtained from polarization measurements at different temperatures in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ containing $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ of inhibitors **I** and **II**

T° (K)	298		313		328		338	
	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	IE (%)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	IE (%)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	IE (%)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	IE (%)
Blank	283.7	–	728.6	–	1627.9	–	4263.5	–
Inhibitor I	38.4	86.59	81.2	88.85	133.6	91.79	209.3	95.09
Inhibitor II	20.54	92.75	44.4	93.9	81.9	94.96	154.1	96.38

Table 6 Activation parameters for steel dissolution in 0.5 M H₂SO₄ in the absence and presence of 5 × 10⁻⁴ M of the investigated inhibitors **I** and **II**

	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (J mol ⁻¹)
Blank	54.63	51.99	-138.91
Inhibitor I	34.65	32.02	-221.80
Inhibitor II	40.97	38.37	-206.07

recognized that the increase of the inhibiting effect with temperature corresponds to a value of the apparent activation energy which is lower than that in blank (Table 6) [51]. This demonstrates that both inhibitors **I** and **II** adsorb on the metal surface forming strong chemisorption bonds.

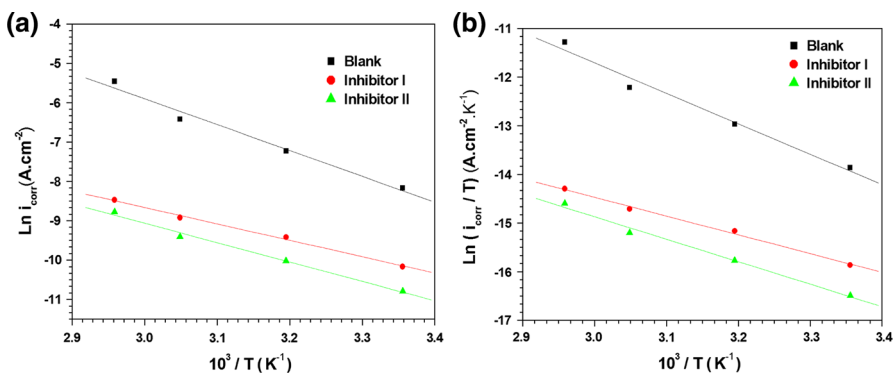
An alternative formula of the Arrhenius equation is used to calculate the enthalpy and entropy of activation [52, 53]:

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (8)$$

where N is Avogadro's constant, h is Planck's constant, ΔS_a is the change of entropy for activation, and ΔH_a is the change of enthalpy for activation.

From the plots of $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ versus $1000/T$ which yielded straight lines (Fig. 10b), ΔH_a is deduced from the slope (slope = $-\Delta H_a/R$) and ΔS_a is evaluated from the intercept [intercept = $\ln(R/Nh) + \Delta S_a/R$]. The values of ΔH_a and ΔS_a were calculated and are listed in Table 6.

The values of ΔH_a and E_a are close to each other as expected from the concept of transition state theory and are higher in the absence of both inhibitors than in their presence. It is also clear that the activation enthalpies vary in the same manner as the activation energies, supporting the previously proposed inhibition mechanisms. In addition, large and negative values of the entropy for both inhibitors imply that the activated complex in the rate-determining step represents an association rather than a dissociation step, meaning that a decrease in disordering takes place on going from reactants to the activated complex [51].


Fig. 10 a Arrhenius plots of $\ln I_{\text{corr}}$ versus $10^3/T$ and b $\ln I_{\text{corr}}/T$ versus $10^3/T$ for steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄ for inhibitors **I** and **II** at concentration 5 × 10⁻⁴ M

Surface analysis

Fluorescence-X technique was used to determine which elements are present on the studied steel surface before and after exposure to the corrosive solution with and without inhibitors. The presence of different elements in the surface sample is confirmed through observation of corresponding peaks centered at energies very close to their tabulated line energies.

Steel specimens were immersed in 0.5 M H₂SO₄ with and without 5×10^{-4} M of inhibitors **I** and **II** for 18 h. The surface compositions were determined by fluorescence-X. The percentages of chemical elements are displayed in Table 7 and a section of XRF spectra are shown in Fig. 10. From Table 7, comparison of the composition of the steel surface before and after immersion of the specimen in 0.5 M H₂SO₄ shows that the Cu percentage on the corroded surface increased from 0.938 to 11.543 % (Fig. 11a, b; Table 7).

This result indicates that the rust layer formed on the Cu-containing steel was enriched with Cu compounds. Enrichment of the copper on the surface of the Cu-containing steel by selective dissolution and re-deposition of copper was confirmed previously by Yoon et al. [54]. However, Fig. 10 shows that there were no significant differences between the steel surface before and after immersion in both inhibited solutions. The Fe percent on the steel specimens' surfaces that emerged in both inhibited solutions did not vary significantly. These data show that the studied steel surfaces are free from corrosion compounds in both inhibited solutions. This is due to the formation of an adsorbed film of inhibitors on the surface.

Raman microscopy was used to characterize the studied steel surfaces before and after exposure to the corrosive solution with and without inhibitors, as shown in Fig. 11. Three specimens (10 mm × 10 mm × 10 mm) were immersed in 0.5 M H₂SO₄ with or without inhibitors **I** and **II** for 18 h, taken out of the solution, rinsed with distilled water, dried, and then tested in air by Raman spectroscopy. One freshly polished specimen was tested in air by Raman spectroscopy for comparison.

Table 7 Percentage in mass obtained from XRF analyses of the different elements composing the studied steel surface exposed to three conditions

Elements	% mass			
	Steel before immersion	Steel after 18 h in 0.5 M H ₂ SO ₄	Steel after 18 h in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 5×10^{-4} Inhibitor I	Steel after 18 h in 0.5 M H ₂ SO ₄ + 5×10^{-4} Inhibitor II
Al	0.919	0.379	0.456	0.737
Si	0.351	0.198	0.175	0.293
P	0.023	0.963	0.016	0.061
S	0.048	0.381	0.098	0.108
Mn	0.524	0.685	0.479	0.556
Fe	97.197	85.851	98.040	97.758
Cu	0.938	11.543	0.736	0.487

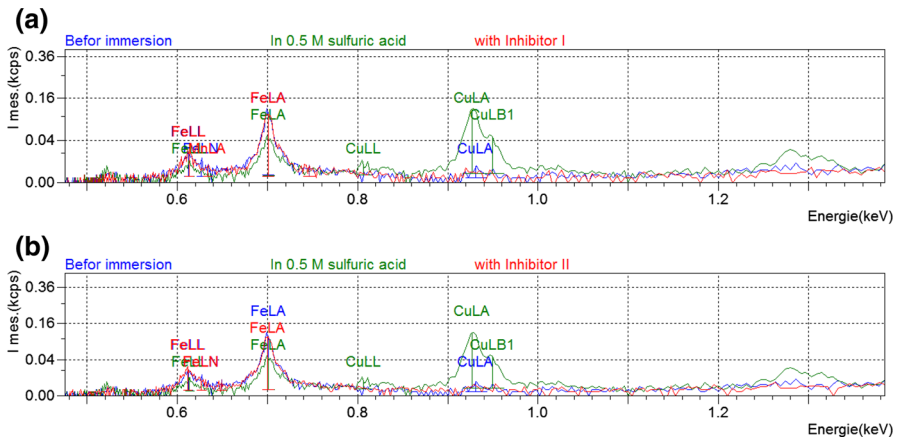


Fig. 11 Section of the XRF spectra for the studied steel: **a** before immersion, after immersion in 0.5 M H_2SO_4 and after immersion with 0.5 M H_2SO_4 in the presence of inhibitor **I**; and **b** before immersion, after immersion in 0.5 M H_2SO_4 and after immersion with 0.5 M H_2SO_4 in the presence of inhibitor **II**

To confirm the homogeneity of the surface of each specimen, diverse spectra were recorded over the Raman shift range of $1550\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ from different regions under the same conditions (633 nm, 200 s, 20 mW). Minor changes to the band position or intensity were observed.

It can clearly be observed that the surface of the specimen in the 0.5 M H_2SO_4 (Fig. 12b) is seriously damaged as compared to that before immersion (Fig. 12a). The spectrum of steel in 0.5 M H_2SO_4 confirms the presence of goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ ($289, 402, 476, 560$ and 654 cm^{-1}), hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($222, 242, 289, 487, 608$ and 1328 cm^{-1}) and Fe_3O_4 (654 and 1328 cm^{-1}) [55]. Compositions of corrosion products such as $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 were observed previously by Raman testing when the tests were conducted in air [55].

The examination of the specimens immersed with both inhibitors **I** and **II** by Raman spectroscopy with the same measurement parameters indicates that there is very much less corrosion products. The absence of the ferric compounds peaks from the obtained spectra confirms that, in the presence of both inhibitors, the damage to the steel surfaces is significantly reduced (Fig. 12c, d). This demonstrates that the inhibitors have formed a protective film on the steel surfaces and as a result have reduced the extent of corrosion.

Atomic force microscopy images of the steel, after 4 days immersion in 0.5 M H_2SO_4 solution with and without inhibitors, are shown in Figs. 13a–c. In the absence of inhibitor (Fig. 13a), the surface displayed a very irregular topography due to corrosion attack. The average roughness R_a of the steel in 0.5 M H_2SO_4 solution without inhibitor was calculated to be 65.6 nm by atomic force microscopy (Fig. 13a). In the presence of inhibitors **I** and **II**, smoother surfaces were obtained and the R_a values decreased to 11.1 nm and 14.5 nm, respectively (Fig. 13b, c) as a consequence of low corrosion damage and the protective formation of an inhibitor layer on the steel surface.

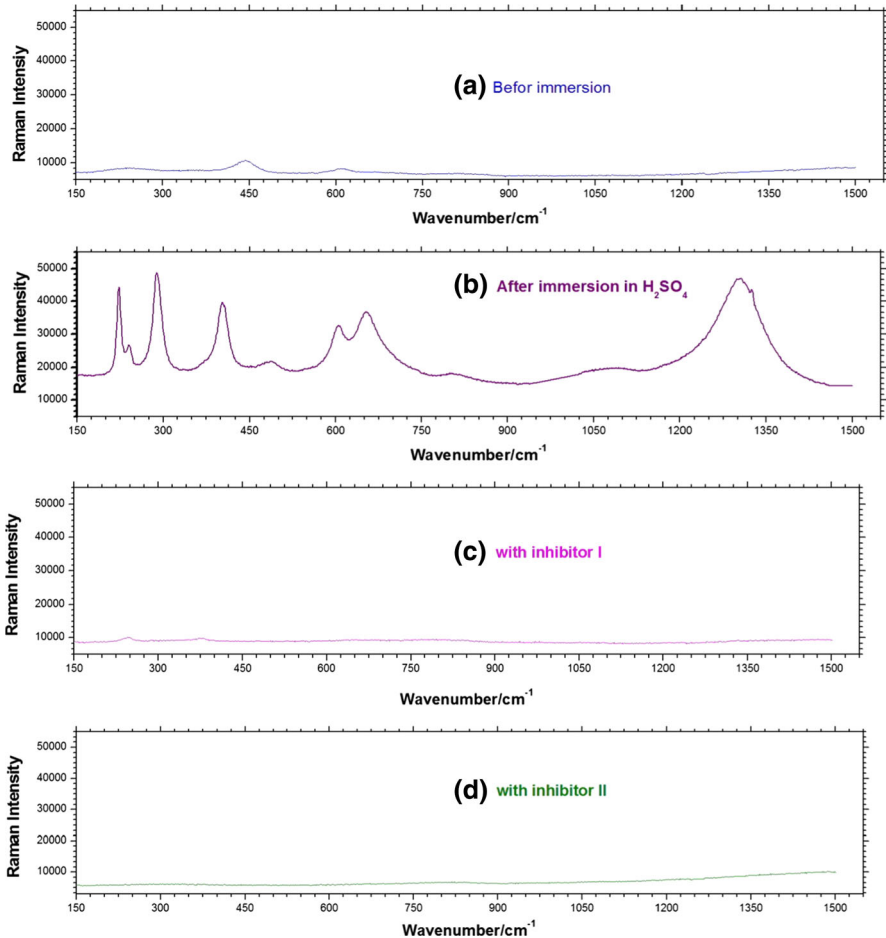


Fig. 12 Raman spectra for the studied steel: **a** before immersion, **b** after immersion in 0.5 M H_2SO_4 , **c** after immersion with 0.5 M H_2SO_4 in the presence of inhibitor **I**, and **d** after immersion with 0.5 M H_2SO_4 in the presence of inhibitor **II**

Quantum chemistry method

The quantum chemical parameters, such as the energies of the molecular orbitals, E_{HOMO} (highest occupied molecular energy) and E_{LUMO} (lowest unoccupied molecular orbital energy), $\Delta E_{\text{L-H}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (energy of the gap), dipole moment (μ), as well as some other structural parameters, have been determined for possible relationships with the inhibitor efficiency of our inhibitors. The optimized structures, HOMO and LUMO of the inhibitors are shown in Fig. 13. Table 8 contains various electronic parameters, i.e. E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E_{\text{L-H}}$ and dipole moment (μ).

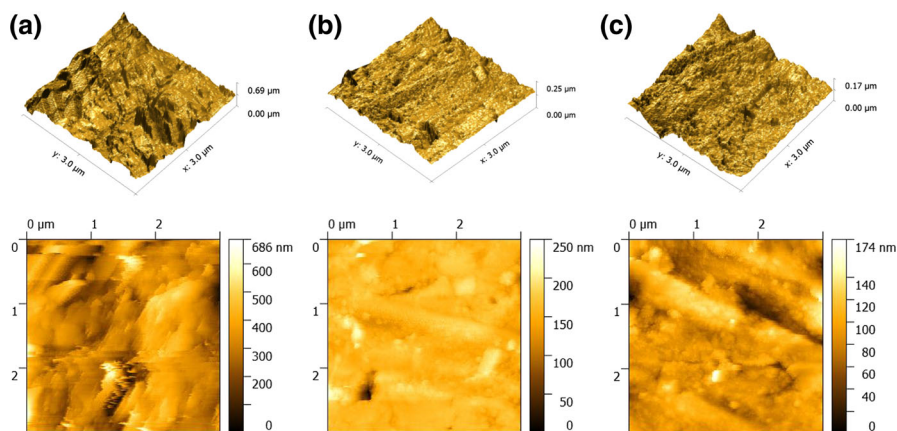


Fig. 13 2D/3D of steel electrode surface by atomic force microscopy after 4 days immersion in: **a** H_2SO_4 (0.5 M), **b** H_2SO_4 (0.5 M) + 5×10^{-4} M of Inhibitor **I**, **c** H_2SO_4 (0.5 M) + 5×10^{-4} M of Inhibitor **II**

Table 8 Calculated quantum chemical parameters of inhibitors **I** and **II** calculated at the DFT level using the B3LYP/6-31G (p, d) basis set

Inhibitor	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ Dipole movement (D)
I	-5.909	-1.357	4.552	4.5602
II	-6.305	-1.485	4.820	11.8462

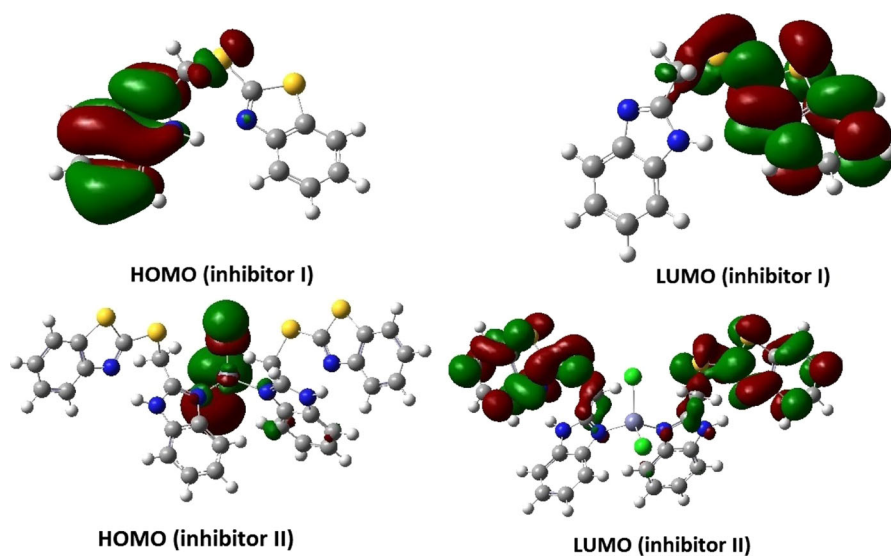
It is clear from Table 9, that inhibitor **II** has the highest value of dipole moment (μ) as compared to inhibitor **I**. This highest value increases its polarizability. It has also been reported that increasing values of (μ) may facilitate adsorption of inhibitor on the metal surface by influencing the transport process through the adsorbed layer and therefore inhibition efficiency enhanced [56].

On the other hand, the highest values of the surface area and the molecular weight enhance the effective coverage of inhibitor **II** molecules onto the metal surface leading to the increase in inhibition efficiency. While inhibitor **I** has the lowest inhibition efficiency, this is because it has the lowest molecular area and molecular weight [57, 58]. This is in a good agreement with the experimental observations, suggesting that inhibitor **II** has the highest inhibition efficiency when compared to **I**.

The frontier molecule orbital density distributions of the two inhibitors are presented in Fig. 13, from which it can be seen that the population of the LUMO of inhibitor **II** is focused around the benzothiazole methylthioether moiety. The presence of sulfur in the organic structures makes possible the formation of the $d\pi$ - $d\pi$ bond resulting from overlap of 3d electrons from Fe atoms to the 3d vacant orbital of the sulfur atom, which enhances the adsorption of the compounds on the metal surface [59]. In this context, the quantum chemical calculation shows that inhibitor **II** has a lower value of E_{LUMO} as compared to inhibitor **I** and therefore has

Table 9 Mulliken charges of heteroatoms for inhibitors **I** and **II**

Inhibitors	Mulliken charges
I	
N(1)	-0.507
S(1)	0.212
S(2)	0.261
N(2)	-0.631
N(3)	-0.532
II	
Zn	0.738
N(1a)	-0.524
N(2a)	-0.620
N(3a)	-0.697
N(2b)	-0.676
N(3b)	-0.620
N(1b)	-0.522
S(1a)	0.276
S(2a)	0.273
S(1b)	0.257
S(2b)	0.271
Cl(1)	-0.548
Cl(2)	-0.500

**Fig. 14** HOMO and LUMO of the inhibitors **I** and **II** at the B3LYP/6-31G (p, d)

the highest electron-receiving tendency. This means that the benzothiazole methylthioether moiety in inhibitor **II**, with the lowest LUMO density, is probably more oriented towards anodic sites and that the adsorption occurs by receiving electrons from the steel surface. Therefore, it can be concluded that the adsorption system of **II** is more stable and yields a better inhibition performance.

On the other hand, it can be seen in Fig. 14 that the HOMO location of inhibitor **I** is distributed throughout the benzimidazole methylthioether moiety, while the HOMO location of inhibitor **II** is localized on the halogen region. According to the HOMO distributions, it can be said that inhibitor **II** carries its rich negative centers

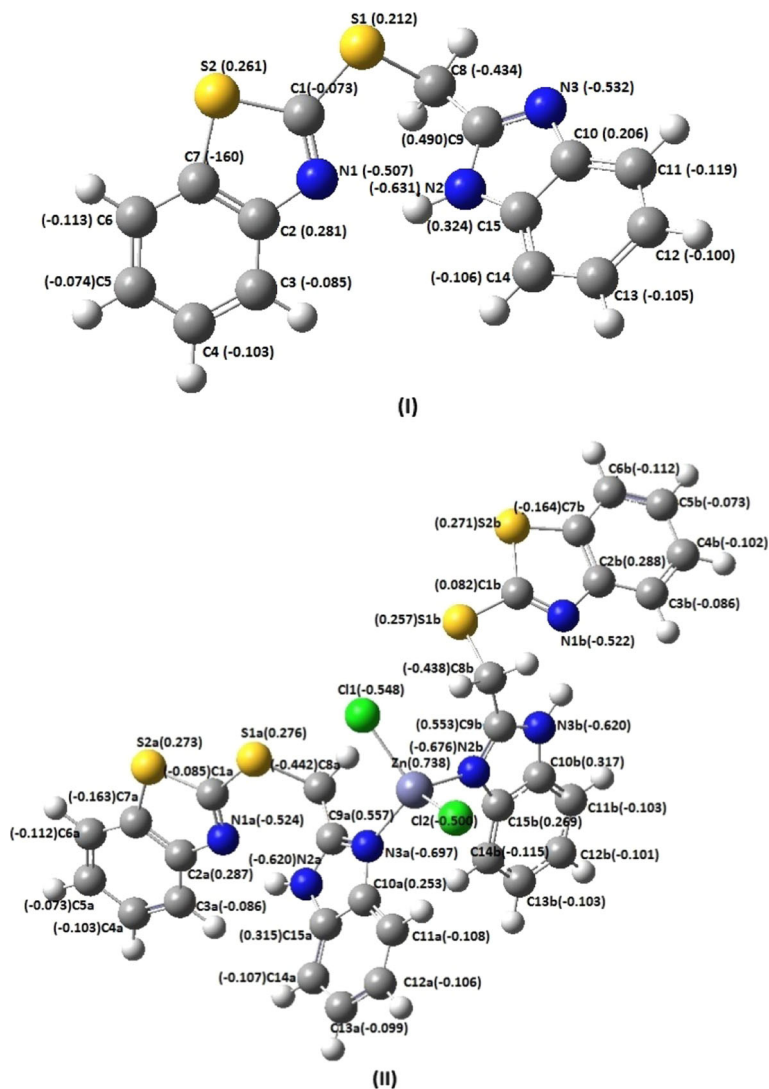


Fig. 15 The charge density of the inhibitors **I** and **II** at 6-31G (p, d)

in a small region in comparison with inhibitor **I**, and therefore its adsorption on the cathodic sites of steel is facilitated due to their partial HOMO distribution compared to **I**.

However, inhibitor **I** has the lowest value of ΔE_{L-H} , which means that **I** is a better inhibitor than **II** which is opposite to our experimental finding. Thus, it is clear that all the quantum chemical parameters cannot be correlated with the experimental inhibition efficiency and hence the interaction of the inhibitor in the corrosion process is complex in nature [49].

By comparing the Mulliken charges on the atoms of both inhibitors obtained from the optimized structure, the larger negative atoms are found in the N atoms (Table 9; Fig. 15), which are active adsorptive atoms. So, these atoms act as an electronic donor and there is an electrostatic attraction between the surface of metal and the inhibitor molecules in both cases.

Conclusion

Corrosion inhibition efficiency of ligand (**I**) and its Zn(II) complex (**II**) increase as the concentrations of both inhibitors increase. The order of the inhibition efficiency of the inhibitors as given by polarization measurements is in good agreement with that obtained from electrochemical impedance measurements. Potentiostatic polarization data indicated that these compounds are mixed-type inhibitors. The adsorption of inhibitor molecules follows the Langmuir adsorption isotherm with a chemisorption mechanism. Surface analyses (XRF) of the corroded surfaces conducted after the immersion tests indicated that the rust layer formed on the surface was enriched with Cu compounds. Quantum chemical calculations were carried out and there is a good correlation between the quantum chemical calculations and the experimentally obtained results.

Acknowledgments We thank MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) and ATRST (Agence Thématique de Recherche Scientifique et Technologique) for financial support. BS thanks Professor M. Zaabat (Laboratory of active components and materials, University Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi) for his assistance in the evaluation of surface morphology.

References

1. B. Sanyal, Prog. Org. Coat. **9**, 165 (1981)
2. E.-S.M. Sherif, Appl. Surf. Sci. **292**, 190 (2014)
3. P.A.L. Anawe, C.U. Obi, S.S. Mehdi, K.O. Ogunniranc, B.I. Ita, C.O. Ehi-Eromosele, Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **51**, 458 (2015)
4. G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corros. Sci. **76**, 216 (2013)
5. M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. **44**, 573 (2002)
6. S. Kertit, J. Aride, A. Ben-Bachir, A. Sghiri, A. Elkholy, M. Etman, J. Appl. Electrochem. **19**, 83 (1989)
7. M. Özcan, İ. Dehri, M. Erbil, Appl. Surf. Sci. **236**, 155 (2004)
8. R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, Corros. Sci. **30**, 37 (1990)
9. V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, Corros. Sci. **79**, 108 (2014)
10. A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, Corros. Sci. **94**, 70 (2015)

11. B.P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S.Y. Arman, *Corros. Sci.* **75**, 269 (2013)
12. N. Kovačević, A. Kokalj, *Corros. Sci.* **73**, 7 (2013)
13. A. Popova, M. Christov, A. Zvetanova, *Corros. Sci.* **49**, 2131 (2007)
14. A. Popova, *Corros. Sci.* **49**, 2144 (2007)
15. N. Kovačević, I. Miloshev, A. Kokalj, *Corros. Sci.* **98**, 457 (2015)
16. N.C. Subramanyam, S.M. Matanna, *Corros. Sci.* **25**, 163 (1985)
17. L. Guo, S. Zhu, S. Zhang, Q. He, W. Li, *Corros. Sci.* **87**, 366 (2014)
18. E.M. Sherif, S.-M. Park, *Corros. Sci.* **48**, 4065 (2006)
19. E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, *Corros. Sci.* **50**, 3439 (2008)
20. M. Mishra, K. Tiwari, A.K. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron* **77**, 57 (2014)
21. M. Mishra, K. Tiwari, P. Mourya, M.M. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron* **89**, 29 (2015)
22. P. Singh, A.K. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron* **65**, 73 (2013)
23. A.A. Massoud, A. Hefnawy, V. Langer, M.A. Khatab, L. Öhrstrom, M.A.M. Abu-Youssef, *Polyhedron* **28**, 2794 (2009)
24. M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **38**, 381 (2003)
25. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008)
26. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45**, 849 (2012)
27. G.M. Sheldrick, *SADABS Bruker AXS Inc* (Madison, Wisconsin, 2002)
28. A.L. Spek, *Acta Cryst. C* **71**, 9 (2015)
29. 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, T. Keith, 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. Crossi, 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 C.01; Gaussian Inc., Wallingford CT. (2009)
30. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
31. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
32. R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView Version 5.0.9* (Semichem Inc., Shawnee Mission, 2009)
33. L. Mishra, K.A. Pandey, U.C. Agarwala, *Indian J. Chem. Sect. A* **32**, 442 (1993)
34. A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, *Corros. Sci.* **51**, 2848 (2009)
35. Y. Yan, W.H. Li, L.K. Cai, B.R. Hou, *Electrochim. Acta* **53**, 5953 (2008)
36. M. Farsak, H. Keleş, M. Keleş, *Corros. Sci.* **98**, 223 (2015)
37. H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.* **88**, 234 (2014)
38. M. Mahdavian, A.M.M. Attar, *Electrochim. Acta* **50**, 4645 (2005)
39. F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, *Corrosion* **38**, 478 (1982)
40. J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (Wiley, New York, 1987)
41. L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, *Mat. Chem. Phys.* **91**, 269 (2005)
42. A. Ghanbari, M.M. Attar, M. Mahdavian, *Mat. Chem. Phys.* **124**, 1205 (2010)
43. J. Cruz, T. Pandiyan, E. Garcia-Ochoa, *J. Electroanal. Chem.* **583**, 8 (2005)
44. S. Şafak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, *Corros. Sci.* **54**, 251 (2012)
45. N. Dinodi, A.N. Shetty, *Corros. Sci.* **85**, 411 (2014)
46. M.A. Hegazy, *J. Mol. Liq.* **208**, 227 (2015)
47. S. Deng, X. Li, X. Xie, *Corros. Sci.* **80**, 276 (2014)
48. J. Aljourani, K. Raieisi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* **51**, 1836 (2009)
49. K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, *Corros. Sci.* **95**, 62 (2015)
50. S.A. Umoren, I.B. Obot, A. Madhankumar, Z.M. Gasem, *Carbohydr. Polym.* **124**, 280 (2015)
51. M.A. Amin, M.A. Ahmed, H.A. Arida, T. Arslan, M. Saracoglu, F. Kandemirli, *Corros. Sci.* **53**, 540 (2011)
52. G.E. Badr, *Corros. Sci.* **51**, 2529 (2009)
53. B.G. Ateya, B.E. El-Anadouli, F.M. El-Nizamy, *Corros. Sci.* **24**, 509 (1984)
54. J.H. Hong, S.H. Lee, J.G. Kim, J.B. Yoon, *Corros. Sci.* **54**, 174 (2012)

55. X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wua, X. Li, Y. Huang, *Eng. Fail. Anal.* **18**, 1981 (2011)
56. H. Wang, X. Wang, H. Wang, L. Wang, A. Liu, *J. Mol. Model.* **13**, 147 (2007)
57. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, *Corros. Sci.* **51**, 1868 (2009)
58. M.N. EL-Haddad, A.S. Fouda, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf* **49**, 753 (2013)
59. H.D. Leçe, K.C. Emregül, O. Atakol, *Corros. Sci.* **50**, 1460 (2008)