

Corrosion Inhibition of Copper in 1 M HNO₃ solution by N-Phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-Phenylhydrazide N'-Phenylthiosemicarbazide

Lahcène Larabi,^{a)*} Omar Benali,^{b)} Yahia Harek^{a)}

^{a)} Département de chimie, Faculté des sciences, Université de Tlemcen-13000 Algérie

^{b)} Département de biologie – Centre Universitaire de Saïda -20000 Algérie

Received 24 March 2005; accepted 5 April 2006

Abstract

This work is centered on the study of the corrosion inhibition of copper in 1 M HNO₃ by N-phenyl oxalic dihydrazide (PODH) and oxalic N-phenylhydrazide N'-phenylthiosemicarbazide (OPHPT) synthesized in our laboratory. The inhibition efficiency obtained by chemical (weight loss) and electrochemical (potentiodynamic polarization) techniques shows that these compounds are very good inhibitors. Polarization curves indicate that OPHPT acts as a mixed type inhibitor while PODH acts on the cathodic reaction. The adsorption of these inhibitors is found to obey Langmuir adsorption isotherm. The thermodynamic functions of adsorption and dissolution processes were calculated.

Keywords: acid, corrosion inhibitors, copper, thiosemicarbazide, hydrazide.

Introduction

Le cuivre est très utilisé dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques. Par exemple, il est souvent employé dans les systèmes de chauffage et de refroidissement grâce à son excellente conductivité thermique [1]. Il est connu que les produits de corrosion provoquent une réduction de l'efficacité de chauffage des équipements en cuivre. De ce fait, l'opération de décapage s'avère nécessaire. Pour cela on utilise des solutions acides qui, malheureusement, constituent le plus souvent des milieux agressifs pour le cuivre. Ainsi, l'utilisation des inhibiteurs organiques qui jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de cuivre et de la cinétique de la réaction d'évolution de l'hydrogène est relativement récente. Il est établi que les composés contenant l'azote ou l'azote et le soufre sont d'un intérêt particulier

* Corresponding author. E-mail address: larabi_lahcene@yahoo.fr.

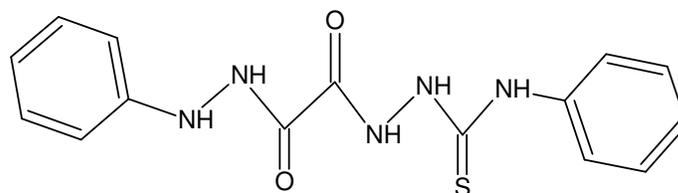
[2]. A ce propos, les azoles sont très utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu acide [3-11]. Par ailleurs, Fouda et al. [12-14] ont examiné l'effet inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique par quelques composés nitriles et par des séries de dérivés d'arylméthylèncyanocétamide et du 2-hydroxyacétophénone-aryolhydrazone. Cependant, les inhibiteurs les plus utilisés pour lutter contre la corrosion du cuivre sont le benzotriazole [15-19], le benzimidazole [20] et le tétrazole [5]. En effet, il est prouvé que le benzotriazole est l'un des plus importants inhibiteurs de corrosion du cuivre et de ses alliages et ceci dans un large domaine de température et de pH [15-19, 21]. Toutefois, le benzotriazole et ses dérivés sont des composés hautement toxiques [22, 23]. Ainsi, les restrictions dues à la protection de l'environnement exigent la limitation de leur utilisation [23].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du cuivre en milieu HNO_3 1M et à déterminer l'efficacité inhibitrice de deux composés en l'occurrence le N-phénylhydrazine N'-phénylthiosemicarbazide oxalique et le N-phényldihydrazide oxalique qui présentent l'avantage de ne pas être toxiques et qui par ailleurs ont donné des résultats satisfaisants quant à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M [24]. Des mesures gravimétriques et électrochimiques ont été réalisées pour mener cette étude.

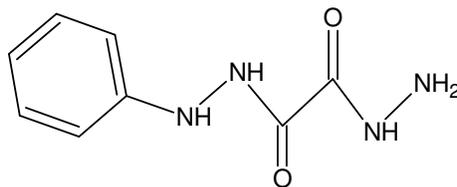
Conditions expérimentales

Inhibiteurs

Ces composés ont été synthétisés par les auteurs selon la méthode décrite dans un travail antécédent [24]. Leurs structures moléculaires (Fig. 1) ont été identifiées par analyse élémentaire (C, H, et N) et par spectroscopies RMN- ^1H , IR et UV-Visible.



PHPTO



PDHO

Figure 1. Structures moléculaires des inhibiteurs.

Matériau et solutions

Nous avons retenu dans cette étude le cuivre fabriqué par voie d'électrolyse et dont la pureté avoisine 99,9 %. La solution corrosive est une solution HNO₃ 1 M obtenue par dilution de l'acide concentré 53 % de marque Panreac avec de l'eau bidistillée. Le milieu n'est pas désaéré.

Mesures gravimétriques

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bêcher de 100 mL. Un thermostat de marque JULABO permet de maintenir l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 50 mL. Les échantillons sont sous forme rectangulaire de dimensions initiales 0.11 × 1.53 × 1.06 cm. Avant toute mesure, ils subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et d'un séchage à l'étuve. Chaque valeur des essais gravimétriques est la moyenne d'au moins deux essais.

Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes : l'acier (0.95 cm²) comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel Hg / Hg₂Cl₂/ KCl saturé (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée en face de l'électrode de travail.

Les courbes intensité-potential sont obtenues en mode potentiodynamique; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une vitesse de balayage de 30 mV.mn⁻¹. Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat-galvanostat PGZ301, type Radiometer, associé au logiciel «Voltmaster 4». Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 60 minutes. Nous avons tout d'abord tracé les courbes cathodiques puis ensuite celles anodiques.

Résultats et discussion

Etude gravimétrique

La vitesse de corrosion du cuivre est déterminée par gravimétrie après 1 heure d'immersion dans HNO₃ 1 M sans et avec addition des inhibiteurs testés à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice (P %) de ces composés est calculée à partir de la relation suivante:

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

où W et W' sont respectivement, les vitesses de corrosion du cuivre en milieu HNO₃ 1 M sans et avec addition des composés testés. Les résultats de l'étude sont résumés dans le Tableau 1 dont l'analyse nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une

diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est importante même à faible concentration (5×10^{-5} M) surtout pour le PDHO. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 98.59 % à 10^{-3} M dans le cas du PHPTO qui s'avère donc le meilleur inhibiteur à concentrations élevées. Notons toutefois que pour les faibles concentrations ($\leq 10^{-4}$ M), le PDHO est plus efficace.

Tableau 1. Vitesse de corrosion du cuivre dans HNO_3 1 M sans et avec addition du PHPTO et du PDHO à différentes concentrations et efficacités inhibitrices.

	C /(mol / L)	W /(mg cm ⁻² h ⁻¹)	P /(%)
Blanc		0.3320	----
PHPTO	1×10^{-5}	0.2780	16.3
	5×10^{-5}	0.2250	32.2
	1×10^{-4}	0.0977	70.6
	5×10^{-4}	0.0253	92.4
	1×10^{-3}	0.0046	98.6
PDHO	1×10^{-6}	0.2600	21.7
	1×10^{-5}	0.1600	51.8
	5×10^{-5}	0.0785	76.5
	1×10^{-4}	0.0710	78.6
	5×10^{-4}	0.0513	84.5
	1×10^{-3}	0.0454	86.3
	5×10^{-3}	0.0314	90.5

Mesures électrochimiques

Cas du PHPTO

Les courbes de polarisation du cuivre en milieu HNO_3 1 M non désaéré sans et avec ajout du PHPTO à différentes concentrations (Fig. 2) nous permettent de constater que l'addition du composé testé provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur utilisé. De plus, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur, les courbes cathodiques présentent des paliers de courant qui sont probablement dus à la diffusion de l'oxygène.

L'efficacité inhibitrice P % du composé testé est définie par la relation suivante:

$$P\% = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (2)$$

où i_{corr} et i'_{corr} représentent respectivement les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les paramètres électrochimiques du cuivre dans HNO_3 1 M sans et avec addition de cet inhibiteur et les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le Tableau 2. A la lumière des résultats présentés dans ce tableau, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente avec

l'augmentation de la concentration du PHPTO et atteint une valeur maximale de 95% pour une concentration égale à 10^{-3} M.

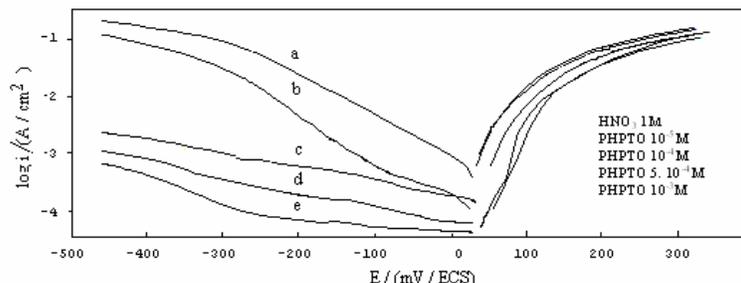


Figure 2. Courbes de polarisation du cuivre en milieu HNO_3 1 M sans et avec ajout de PHPTO à différentes concentrations.

Tableau 2. Paramètres électrochimiques du cuivre dans HNO_3 1 M sans et avec addition du PHPTO à différentes concentrations et efficacité inhibitrice.

C_{inh} / (mol / L)	E_{corr} / (mV / ECS)	i_{corr} / (mA / cm^2)	P / (%)
Blanc	40.00	0.616	---
10^{-5}	43.00	0.390	36.8
5×10^{-5}	38.26	0.323	47.6
10^{-4}	55.00	0.170	72.4
5×10^{-4}	76.00	0.063	89.8
10^{-3}	76.00	0.031	95.0

Cas du PDHO

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques du cuivre en milieu HNO_3 1 M non désaéré sans et avec ajout du PDHO à différentes concentrations (Fig. 3) montrent que l'addition de cet inhibiteur entraîne un faible déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution du courant cathodique. Par ailleurs, nous observons que les courbes de polarisation anodiques ne sont pas tellement affectées par la présence du PDHO, ce qui met en évidence le caractère cathodique de ce dernier.

Les paramètres électrochimiques ainsi que l'efficacité inhibitrice tirés des courbes de polarisation sont donnés dans le Tableau 3. Nous constatons que le pouvoir inhibiteur du composé testé augmente avec sa concentration pour atteindre une valeur maximale de 89.77% à 5.10^{-3} M.

D'autre part, nous remarquons que les résultats ayant trait aux mesures gravimétriques et ceux relatifs aux mesures électrochimiques sont en bon accord.

Isothermes d'adsorption

Le taux de recouvrement, Θ , est déterminé par le rapport $(P\% / 100)$. Ici, P% est évalué à partir de la méthode gravimétrique.

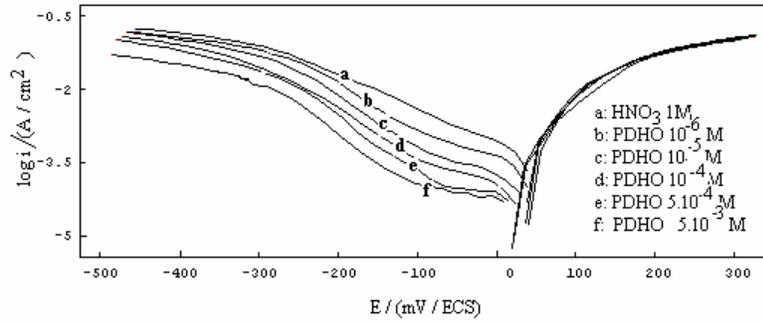


Figure 3. Courbes de polarisation du cuivre en milieu HNO_3 1 M sans et avec ajout de PDHO à différentes concentrations.

Tableau 3. Paramètres électrochimiques du cuivre dans HNO_3 1 M sans et avec ajout du PDHO à différentes concentrations et efficacité inhibitrice.

$C_{\text{inh}} /$ (mol / L)	$E_{\text{corr}} /$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} /$ (mA / cm ²)	P / (%)
1×10^{-6}	35	0.338	44.8
1×10^{-5}	25	0.234	62.0
1×10^{-4}	22	0.114	81.5
5×10^{-4}	13	0.084	86.4
1×10^{-3}	20	0.120	80.5
5×10^{-3}	08	0.063	89.8

Les courbes représentant $C \cdot \Theta^{-1}$ en fonction de C (concentration en inhibiteur) sont des droites (Fig. 4 et Fig. 5) indiquant que l'adsorption de ces inhibiteurs se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir. Toutefois, en analysant les équations des droites expérimentales obtenues nous remarquons que les pentes sont légèrement différentes de l'unité et sont respectivement égales à 0.94 et 1.1 pour le PHPTO et le PDHO. Ce résultat met en évidence la formation de plusieurs couches de PHPTO sur la surface du métal (pente inférieure à l'unité) et montre que le PDHO occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à l'unité). Ainsi les valeurs des paramètres thermodynamiques ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié [26]:

$$\frac{C}{\Theta} = \frac{n}{K} + nC \quad (3)$$

où K est la constante d'équilibre d'adsorption reliée à l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ par la relation:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp \left[\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT} \right] \quad (4)$$

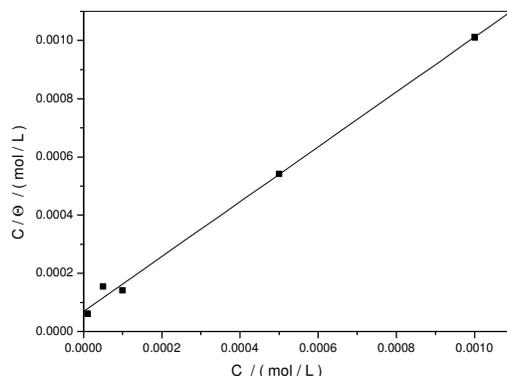


Figure 4. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur 2 sur la surface du cuivre dans HNO_3 1 M.

Les valeurs de K calculées et respectivement égales à 1.35×10^4 et 5.19×10^4 L mol^{-1} pour le PHPTO et le PDHO suggèrent la formation, pour les deux inhibiteurs, d'un film chimisorbé à la surface du métal [27]. D'autre part, les valeurs négatives de ΔG_{ads}° (de l'ordre de -34 kJ/mol pour le PHPTO et de -37 kJ/mol pour le PDHO) montrent que l'adsorption est spontanée. De plus ces valeurs inférieures à -20 kJ/mol laisse croire à un mécanisme basé sur la chimisorption [28]. Notons dans ce contexte que Gasparac et col. [29] ont avancé un mécanisme de physisorption pour expliquer l'inhibition de la corrosion du cuivre dans HCl 0.5 M par l'imidazole et ses dérivés, les valeurs de ΔG_{ads}° estimées dans ces conditions étant faibles (-14 à -16 kJ/mol). D'après ces auteurs, la chimisorption des imidazoles sur le cuivre est improbable à cause, d'une part, de la protonation de ces composés en milieu acide et, d'autre part, de la configuration électronique en d^{10} du cuivre qui n'offre pas la possibilité d'une simple adsorption par la formation d'une liaison de coordination.

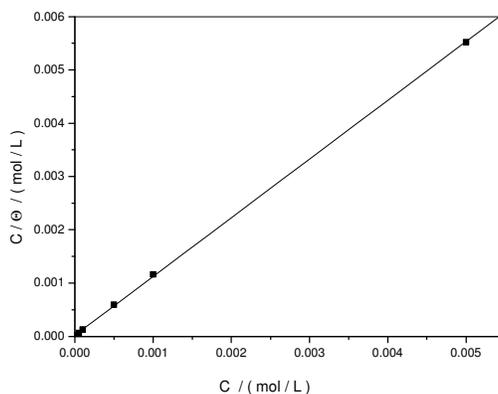


Figure 5. Modèle de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur 1 sur la surface du cuivre dans HNO_3 1 M.

Dans le cas de notre étude, nous proposons un mécanisme d'inhibition basé sur l'oxydation du cuivre en Cu (I) ou en Cu (II) suivie par la formation d'un complexe de coordination entre, d'un côté, les atomes du soufre et de l'oxygène

pour le PHPTO et, d'un autre côté, entre les atomes de l'oxygène pour le PDHO et les ions du cuivre à la surface métallique; ce qui explique les valeurs très négatives de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ estimées pour l'adsorption de ces deux composés.

L'efficacité inhibitrice plus importante du PDHO, pour les faibles concentrations et qui est confirmée par une plus grande valeur de K peut être expliquée par le fait que l'adsorption de cet inhibiteur pourrait être également favorisée par l'établissement de liaisons de type «hydrogène» entre les doublets d'électrons libres des atomes d'azote ou d'oxygène et les hydrogènes de la fonction NH_3^+ du groupement amino protoné [30]. Il en découle un recouvrement de surface plus important pour le PDHO. Cependant, pour les concentrations élevées la présence du soufre dans la structure du PHPTO qui est un centre d'adsorption plus actif que celui de l'azote semble l'emporter sur le phénomène décrit ci-dessus.

Influence de la température

La température du milieu corrosif est l'un des facteurs pouvant modifier l'efficacité inhibitrice d'un composé ainsi que le comportement des substrats dans un milieu agressif donné. Par exemple, une élévation de température facilite la dissolution des composés organiques, fait augmenter la vitesse de diffusion et uniformise les surfaces, empêchant la formation des zones anodiques et cathodiques distinctes.

Etant donné l'importance de ce facteur, nous avons effectué des essais de perte de masse du cuivre dans HNO_3 1 M sans et avec ajout des inhibiteurs 1 et 2 de concentration égale à 5×10^{-4} M à différentes températures comprises entre 30 °C et 60 °C.

Tableau 4. Vitesse de corrosion du cuivre dans HNO_3 1 M en présence du PHPTO 5×10^{-4} M et du PDHO 5×10^{-4} M et efficacité inhibitrice en fonction de la température.

T/ °C	W / (g cm ⁻² h ⁻¹)			P / (%)	
	HNO_3 1 M	PHPTO	PDHO	PHPTO	PDHO
30	3.32×10^{-4}	2.53×10^{-5}	5.13×10^{-5}	92.4	84.5
40	5.81×10^{-4}	5.11×10^{-5}	1.02×10^{-4}	91.2	82.4
50	12.43×10^{-4}	9.90×10^{-5}	2.20×10^{-4}	92.0	82.3
60	40.46×10^{-4}	3.10×10^{-4}	5.93×10^{-4}	92.3	85.3

Les valeurs des vitesses de corrosion et de l'efficacité de ces inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le Tableau 4 dont les résultats montrent que l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs est indépendante de la température dans l'intervalle 30 - 60 °C. Par conséquent, ces deux composés sont stables et très efficaces aux températures élevées; tout au moins dans le domaine de température exploré.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de T^{-1} (Fig. 6) donnent des droites indiquant que la loi d'Arrhénius est respectée.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir des relations suivantes:

$$W_0 = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

et

$$W = k' \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right) \quad (6)$$

où k et k' sont des constantes, et E_a et E'_a les énergies d'activation, respectivement, en absence et en présence de l'inhibiteur.

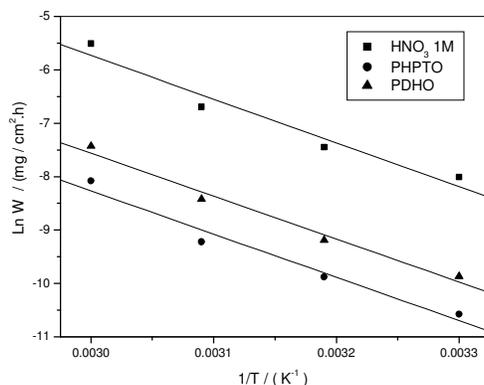


Figure 6. Effet de la température sur la vitesse de corrosion du cuivre dans HNO₃ 1 M en absence et en présence de PHPTO et de PDHO.

Tableau 5. Energie d'activation de dissolution du cuivre dans HNO₃ 1 M seul et en présence du PHPTO et du PDHO.

Echantillon	Ea / (kJ / mol)
Blanc	68.00
PHPTO	67.00
PDHO	66.84

Au vu des résultats du Tableau 5 nous remarquons que les énergies d'activation en présence des deux inhibiteurs sont inférieures à celle correspondante à HNO₃ seul. Ceci pourrait indiquer qu'en présence des inhibiteurs le mécanisme d'activation est attribué à la chimisorption à la surface du cuivre [31,32]. Ainsi, les molécules des inhibiteurs étudiés pourraient, en premier lieu, être adsorbées chimiquement sur la surface du cuivre en formant vraisemblablement une couche monomoléculaire sur laquelle un composé insoluble (formation d'un complexe) formé grâce à l'interaction entre les ions du cuivre et les molécules d'inhibiteurs va croître protégeant ainsi le métal contre la corrosion [33].

Références

1. R. Gasparac, C.R. Martin, E.S. Lisac, Z. Mandic, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 991.
2. G. Schmitt, *Br. Corros. J.* 19 (1984) 165.
3. A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1205.

4. L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal Colle, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1221.
5. F. Zucchi, G. Trabaneli, M. Fonsati, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2019.
6. S. Kertit, H. Essoufi, B. Hammouti, M. Benkaddour, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 2070.
7. R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti, S. Kertit, *Bull. Electrochem.* 16 (2000) 272.
8. C. Fiaud, Proceedings of the 8th Eur. Symp. on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara 2 (1995) 929 .
9. H.P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035.
10. F.K. Grundwell, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 2707.
11. G.K. Gomma, *J. Mater. Chem. Phys.* 56 (1998) 27.
12. A.S. Fouda, I.S. Al-Naimi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 127 (1991) 35.
13. A.S. Fouda, A.K. Mohamed, H.A. Mostafa, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 45.
14. A.S. Fouda, M.M. Gouda, S.I. Abd-El-Rahman, *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (2000) 1085.
15. G. Quartarone, G. Moretti, T. Bellomi, G. Capobianco, A. Zingales, *Corrosion* 54 (1998) 606.
16. D. Tromans, R.H. Sun, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3235.
17. T. Aben, D. Tromans, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 398.
18. A.K.P. Chu, A.J. Sukawa, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1188.
19. R. Walker, *Corrosion* 31 (1975) 97.
20. G. Lewis, *Corros. Sci.* 22 (1982) 7-579.
21. N. Huynh, S.E. Bottle, I. Notoya, D.P. Schweinsberg, *Corros. Sci.* 42 (2000) 259.
22. G.P. Cicilo, B.M. Rosales, F.E. Varela, J.R. Vilche, *Corros. Sci.* 4 (1999) 1359.
23. E.S. Lisac, N. Galic, R. Gasparac, *Corrosion* 56 (2000) 1105.
24. Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.* 53 (2004) 55.
25. M. Stern, *Corrosion* 14 (1958) 440.
26. R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubin, S.M.L. Agostinho, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 112.
27. R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubin, S.M.L. Agostinho, *J. Electroanal. Chem.* 535 (2002) 75.
28. E. Kamis, F. Belluci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion* 47 (1991) 677.
29. R. Gasparac, C.R. Marfin, E. Stupnisek-Lisac, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 548.
30. S. Kertit, Thèse d'état, Rabat (1993).
31. T. Szauer, A. Brand, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1219.
32. S. Sankarapavinasam, F. Pushpanaden, M. Ahmed, *Corros. Sci.* 32 (1991) 193.
33. S. Li, S. Chem, S. Lei, H. Ma, R. Yu, D. Liu, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1273.