

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

N° d'ordre :

Série :

Mémoire de magister

Présente à

L'université Mentouri de Constantine

Département de chimie

Spécialité : chimie analytique et physique

Par

Hayet Brahim Ladouani

Thème

**Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide
par les dérivés de dithioacétal de cétène**

Option : électrochimie

Soutenue le : 23 juin 2011

Devant le jury :

Président: Ammar MENNOUR Prof Université Mentouri Constantine

Encadreur: Abdelali FIALA MC Université Mentouri Constantine

Examineurs: Abdelaziz BOULKAMH Prof Université Mentouri Constantine

M^{ME} Leila BENCHARIF Prof Université Mentouri Constantine

2010 / 2011

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

N° d'ordre :

Série :

Mémoire de magister

Présente à

L'université Mentouri de Constantine

Département de chimie

Spécialité : chimie analytique et physique

Par

Hayet Brahim Ladouani

Thème

**Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide
par les dérivés de dithioacétal de cétène**

Option : électrochimie

Soutenue le : 23 juin 2011

Devant le jury :

Président: Ammar MENNOUR Prof Université Mentouri Constantine

Encadreur: Abdelali FIALA MC Université Mentouri Constantine

Examineurs: Abdelaziz BOULKAMH Prof Université Mentouri Constantine

M^{ME} Leila BENCHARIF Prof Université Mentouri Constantine

2010 / 2011

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physicochimiques de l'Université Mentouri Constantine.

Je voudrai exprimer mes remerciements à mon encadreur Monsieur Abdelali FIALA, Maître de conférences à l'Université Mentouri-Constantine qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et me conseiller tout au long de la réalisation de ce travail par sa disponibilité et son immense savoir-faire.

Je remercie vivement Monsieur Ammar MENNOUR, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Madame Leila BENCHARIF, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, a bien voulu participer au jury, Je la prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur Abdelaziz BOULKAMH, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, a accepté d'examiner ce travail de thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude

Je tiens a remercie le professeur Salah Eddine BOUAOUD directeur du laboratoire, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de m'accueillir dans son laboratoire ainsi tous les membres du laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail je les remercie tous.

Je remercie également les techniciens d'analyse Mr A. Touil et Mr A. Haichour, ainsi que M^{ME} Bougrissa pour son aide précieuse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....3

I.1 Corrosion et protection.....3

I.2 Les inhibiteurs de corrosion.....4

I.2.1 Historique.....4

I.2.2 Définition.....5

I.2.3 Propriétés.....5

I.2.4 Utilisation industrielles courantes.....5

I.2.5 Les classes d'inhibiteur.....6

I.2.5.1 Nature des molécules de l'inhibiteur.....6

a) Les inhibiteurs organiques.....6

b) Les inhibiteurs inorganiques.....7

I.2.5.2 Mécanismes d'action électrochimique.....7

I.2.5.3 Mécanismes d'action interfaciale.....8

a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....8

b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....10

I.2.6 Pouvoir protecteur des films formés.....10

I.2.7 Isothermes d'adsorption.....10

I.2.7.2 Isotherme de Langmuir.....10

I.2.7.3 Isotherme de Temkin.....11

I.3 Le cuivre et ses alliages.....11

I.3.1 Les propriétés du cuivre.....11

I.3.2 Les alliages du cuivre.....12

I.3.2.1 Les laitons.....13

I.3.2.2 Les bronzes.....13

I.3.2.3 Les cupro-aluminiums, cupro-nickels, maillechorts.....13

I.3.3 Domaines d'application.....	13
I.3.4 Différentes formes de corrosion.....	14
I.3.4.1 Corrosion-érosion.....	16
I.3.4.2 Dézincification des laitons, désaluminisation et dénickelisation.....	16
I.3.4.3 Corrosion sous dépôt ou corrosion par aération différentielle.....	17
I.3.4.4 Corrosion sous contrainte (ou sous tension).....	17
I.4 L'acide nitrique	17
I.5 Les inhibiteurs spécifiques au cuivre.....	18
I.6 Conclusion.....	27

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE.....	28
II.1. Les matériaux	28
II.2. Cellule, montage et électrolyte	28
II.2.1. Cellule électrochimique	28
II.2.1.1. Cellule électrolytique	28
II.2.1.2. Cellule galvanique	28
II.2.2. Dispositif pour les mesures gravimétriques.....	31
II.2.3. Montage pour les mesures électrochimiques.....	31
II.2.4. Préparation des échantillons.....	33
II.2.5. Electrolyte.....	33
II.3. Méthode électrochimiques.....	33
II.3.1. Méthodes transitoires.....	34
II.3.2. Méthodes stationnaires.....	34
II.3.2.1. Potentiel libre.....	34
II.3.2.2. Courbe de polarisation.....	34
II.3.2.3. Résistance de polarisation.....	37

II.4. Synthèse des produits	38
II.4.1. Mode générale	39
II.4.2. Préparation d'éthyle cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acétate (A)	39
II.4.3. Préparation d'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (B)	40
II.4.4. Préparation d'éthyle cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acétate (C)	40
II.5. Caractérisation des produits	41
II.5.1. Point de fusion	41
II.5.2. Caractérisation spectroscopique	41
II.5.2.1. Spectroscopie IR	42
II.5.2.2. Spectroscopie RMN ¹H et ¹³C	42
II.5.2.3. spectrophotométrie UV-Visible	43
II.6. Solubilité des produits	44
II.7. Conclusion	45

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS	46
III.1. Caractérisation des inhibiteurs	46
III.1.1. Produit A	46
III.1.2. Produi B	46
III.1.3. Produit C	47
III.1.4. Solubilité des produits	48
III.2. Etude gravimétrique	48
➤ Influence du temps d'immersion	48
III.3. Etude électrochimique	50
III.3.1. Potentiel libre	50
III.3.2. Courbe de polarisation	51
III.3.2.1. Effet de la concentration	52

.....	Table des matières
III.3.2.2. Effet de la température	55
III.3.2.3. Résistance de polarisation	58
III.4. Isotherme d'adsorption	60
III.5. Spectrophotométrie UV-Visible	63
III.6. Conclusion	66
CONCLUSION GENERALE	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68
ANNEXE	72

INTRODUCTION

Introduction

Le cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris, qui est un des nombreux oxydes de cuivre. On sait maintenant que le cuivre est nécessaire à la vie: l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de cuivre pour assurer la formation de l'hémoglobine du sang [1].

La panoplie des alliages cuivreux est extrêmement riche par la variété et la combinaison des additions employées et, aussi, par leurs proportions. Cette propriété lui accorde des caractéristiques essentielles pour de grand nombre d'applications et dans de nombreuses industries différentes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les télécommunications, l'architecture, les énergies classiques, le sanitaire, le chauffage, le transport et bien sûr, les énergies renouvelables.

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Peu de métaux se trouvent à l'état natif dans la nature. Quelques uns comme l'or ou le platine sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous forme métallique, mais la plupart d'entre eux se rencontrent en général sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures qui constituent les principaux types de minerais. Réduits à l'état métallique, ils ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable. La plupart des métaux subissent au contact de l'atmosphère ambiante, des liquides ou autres métaux des phénomènes d'oxydation. La cinétique de cette corrosion peut être importante et mettre en péril le métal, il faut donc dans ce cas imaginer des procédés de protection du métal.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages. Les plus fréquemment utilisés dans les milieux acides sont des molécules organiques, parce qu'ils sont plus stables que les molécules inorganiques. En plus des principaux inhibiteurs inorganiques sont constitués de métaux lourds tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates et les nitrates et nitrite, tous présentent un côté néfaste pour l'environnement.

Les amines et les dérivés azoles sont très utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu acide [2], il a été trouvé que leur efficacité est due à la présence des hétéroatomes comme O, N et S. De ce fait dans le

présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L^{-1} et en présence de nouveaux composés organiques utilisés comme inhibiteurs de la famille de dithioacétal de cétène.

Le plan du présent travail est le suivant :

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur la corrosion et la protection par les inhibiteurs, puis les inhibiteurs spécifique au cuivre a été réalisée.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons Les méthodes d'étude des inhibiteurs, milieux et dispositifs, puis la synthèse et la caractérisation de trois dérivés de dithioacétals de cétènes.

Le troisième chapitre regroupe Les résultats expérimentaux et les discussions.

En fin conclusion générale sur l'ensemble de ce travail termine cette étude.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Corrosion et protection

Il ya quatre raisons principales pour étudier la corrosion. Trois de ces raisons sont fondées sur les questions de société concernant (i) la vie humaine et la sécurité, (ii) le coût de la corrosion, et (iii) la conservation des matériaux. La quatrième raison est que la corrosion est en soi un phénomène difficile à comprendre, et son étude est en soi un exercice stimulant et intéressant.

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par sa réaction avec l'environnement. Notez que le mot "corrosion" désigne la dégradation d'un métal par son environnement. D'autres matériaux comme le plastique, le béton, le bois, la céramique et les matériaux composites subissent tous la détérioration lorsqu'ils sont placés dans un environnement, le mot "rouille" s'applique à la corrosion du fer et d'acier au carbone.

La corrosion est un processus électrochimique. C'est que la corrosion ne se produit généralement pas par réaction chimique directe d'un métal avec son environnement, mais plutôt par l'opération de couplage réactions de demi-pile électrochimique. Une réaction demi-pile est celle dans laquelle les électrons apparaissent sur un côté ou l'autre de la réaction correspondante. Si les électrons sont produits (côté droit de la réaction), alors la réaction demi-pile est une réaction d'oxydation. Si les électrons sont des réactifs (côté gauche de la réaction), alors la réaction demi-pile est une réaction de réduction [3].

La corrosion des métaux et de leurs alliages témoigne de leur tendance à revenir à leur état originel de minerais (oxydes, sulfures, carbonates, ...). Ainsi leur résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque, elle dépend de l'environnement. Cela revient à dire que la tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système *matériau / surface / milieu*. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu, voir la (figure I.1) [4].

Les modes de protection portent essentiellement sur le matériau et l'environnement chimique, ainsi pour la prévention de la corrosion il est possible d'agir sur le matériau (choix du matériau, géométrie de la structure), pour la protection contre la corrosion il ya trois méthodes; protection cathodique (rendre la surface du matériau métallique stable dans le milieu); protection anodique (rendre la surface électro chimiquement non

active dans le milieu); protection par revêtements (rendre la surface du matériau inerte dans le milieu); finalement agir sur le milieu par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion.

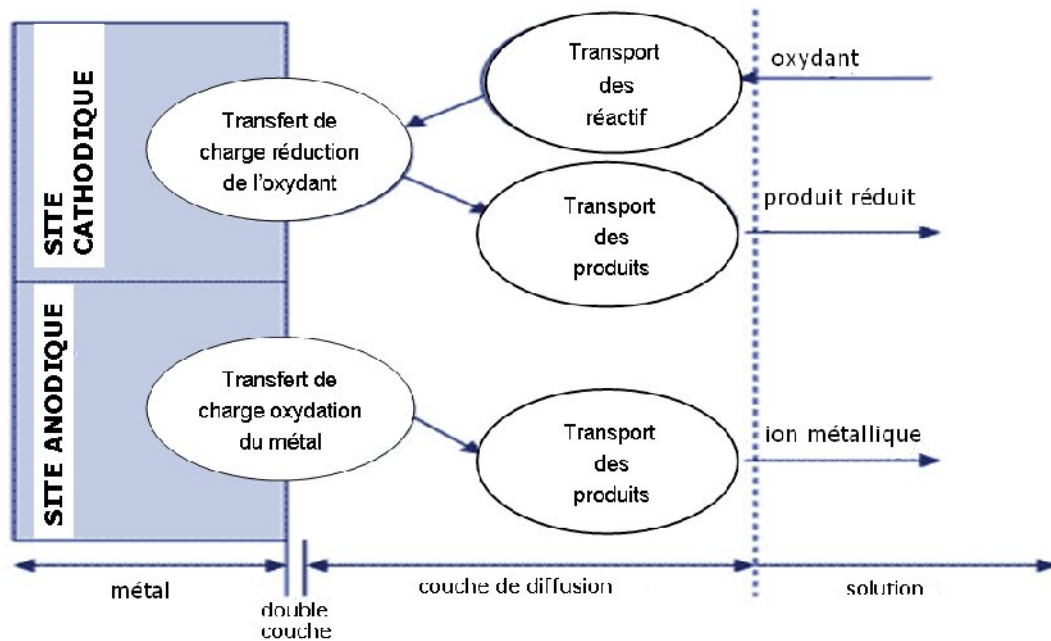


Figure I.1. Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

I.2. Les inhibiteurs de corrosion

I.2.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il ya 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'avère 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 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [5], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant 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 autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de

refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétroles, 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 autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [6].

I.2.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par National Association of corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique ou une combinaison des substances qui lorsqu'elle est ajoutée à un environnement, empêche ou réduit la corrosion [7].

I.2.3. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [8].

I.2.4. Utilisation 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; 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.

1.2.5. Les classes d'inhibiteur

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- ◆ La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- ◆ Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques anodiques ou mixtes);
- ◆ Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

1.2.5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour les raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [9]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Parmi les composés organiques parfois utilisés, on peut citer :

- ◆ Les amines et polyamines;
- ◆ Les amines aromatiques : benzotriazole, tolyltriazole;
- ◆ Les imidazolines;
- ◆ Les mercaptans;
- ◆ Les composés thio-azotes : thiourée, mercaptabenzothiazole;

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal [10].

b) Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés 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 leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . 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 [8].

1.2.5.2. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) (Figure I.2).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

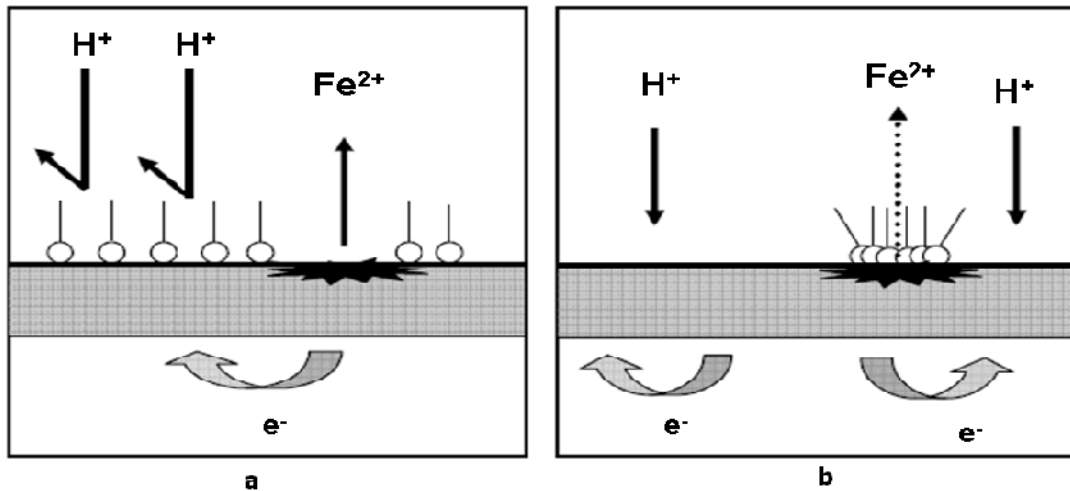


Figure I.2. Mécanisme d'action électrochimique **a)** blocage des sites cathodiques **b)** blocage des sites anodiques.

I.2.5.3. Mécanismes d'action interfaciale

a) Adsorption des molécules inhibitrices à la 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'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ◆ Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes;
- ◆ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique;
- ◆ Les liaisons hydrogène des groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}).

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la

formation de liaisons chimiques bien plus stable car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité).

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH_2 (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO_3^{2-} (phosphate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, ainsi les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel (Figure I.3).

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

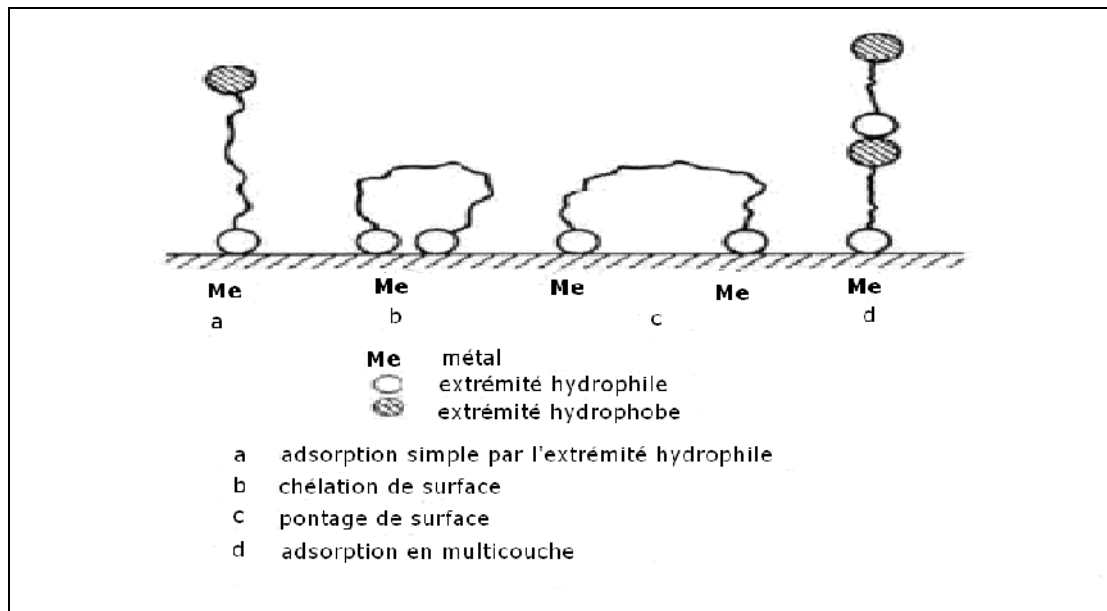


Figure I.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [11].

b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs [12]. Les inhibiteurs d'interphases ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/ électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphases conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.2.6. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (1):

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.

I.2.7. Isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, mais les deux plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin.

I.2.7.1. Isotherme de Langmuir

Ce model repose sur la supposition 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. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (2):

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC \quad (2)$$

Ou θ est le taux de recouvrement, C la concentration en inhibiteur et K le coefficient d'adsorption.

1.2.7.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement (3).

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_{ads}^0 - r\theta \quad (3)$$

Ou ΔH_{ads}^0 est l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers zéro, ΔH_{ads} l'enthalpie d'adsorption et r paramètre de Temkin.

Lorsque l'équation (3) est insérée dans le modèle de Langmuir dans l'équation. (2), le résultat est:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K'C e^{-r\theta/RT} \quad (4)$$

I.3. Le cuivre et ses alliages

I.3.1. Les propriétés du cuivre

Le cuivre est un métal naturellement présent dans la croûte terrestre et essentiel au développement de la vie. C'est le plus ancien métal de l'humanité, le bronze (alliage cuivre-étain) dont l'origine remonte à environ 3 000 ans avant J.-C. puisque les Sumériens en disposaient. Ce dernier alliage a de telles propriétés (dureté, facilité de moulage, résistance à la corrosion), qu'il va tenir une place considérable dans l'Antiquité, en donnant son nom à toute une période de notre civilisation : l'Âge du Bronze.

- ◆ Symbole : Cu
- ◆ Densité : 8,92 kg/dm³
- ◆ Température de fusion : 1084°C
- ◆ Coefficient de dilatation : 1,7 mm/m pour 100 degrés

- ◆ Avec l'or, le seul métal naturellement coloré. Le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre : 55 g à la tonne. Présence dans les organismes vivants : 1 à 10 milligrammes par kg [13].

Le cuivre a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses, il a donc été utilisé dans l'habitat de tout temps.

- ◆ Un excellent conducteur électrique
- ◆ Un excellent conducteur thermique
- ◆ Résistant à la corrosion
- ◆ Antibactérien
- ◆ Facile à assembler
- ◆ Ductile
- ◆ Solide
- ◆ Amagnétique
- ◆ Une couleur attrayante
- ◆ Facile à allier
- ◆ Recyclable
- ◆ Catalytique

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité. La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724 microhm. cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure [14].

I.3.2. Les alliages du cuivre

La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre et peuvent constituer avec lui des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. Le cuivre n'a pas en lui-même une grande aptitude à être usiné. En revanche, certains de ses alliages, et tout particulièrement le laiton ont d'excellentes capacités d'usinabilité et notamment aux grandes vitesses. De nombreux alliages de cuivre existent, d'intérêt technologique. Les grandes familles de ces alliages sont:

I.3.2.1. Les laitons

Ce sont des alliages à base de cuivre et de zinc, contenant entre 5 et 45 % de ce dernier. On peut trouver d'autres éléments d'addition qui visent à lui conférer certaines propriétés particulières. L'élément d'addition le plus courant est le plomb.

I.3.2.2. Les bronzes

Les bronzes sont essentiellement des alliages de cuivre et d'étain, bien que le terme bronze soit appliqué parfois, mais improprement, à d'autres alliages cuivreux. La teneur en étain des alliages industriels est comprise entre 3 et 20 %. Aux teneurs plus élevées, les bronzes deviennent de plus en plus fragiles et sont alors réservés à des emplois très particuliers, comme la fabrication des cloches par exemple, qui contiennent 20 à 25 % d'étain.

I.3.2.3. Les cupro-aluminiums, cupro-nickels, maillechorts

Les cupro-aluminiums contiennent de 4 à 15 % environ d'aluminium avec addition simultanée ou non de fer, nickel ou manganèse, à des teneurs maximales pour chacun de ces éléments de l'ordre de 5 %. Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions, de sorte que tous les alliages composés de ces deux éléments sont utilisables. Les maillechorts sont des alliages de cuivre, de nickel et de zinc. Leurs propriétés générales sont intermédiaires entre celles des laitons et celles des cupro-nickels.

I.3.3. Domaines d'application

Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense. Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques. On met cette propriété à profit pour faire des tuyaux en cuivre ou des récipients et conteneurs pour de nombreuses industries.

La robinetterie est en laiton ou en bronze. Les toitures en cuivre défient le temps. Lorsque le cuivre doit évoluer en milieu marin, on l'allie généralement à l'aluminium ou au nickel pour lui donner une bonne résistance à l'agression de l'eau de mer. Les pompes et canalisations d'eau de mer, dont les débits atteignent parfois plusieurs m³ par seconde, utilisées sur les plates-formes pétrolières off-shore, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages cupro-aluminium ou en cupro-nickel.

Le cuivre est amagnétique. Cette propriété lui vaut de nombreuses applications, en tout premier lieu dans l'horlogerie, mais aussi dans la construction électrique et électronique, et dans l'armement (dragueurs de mines). Les bronzes sont désignés naturellement pour la fabrication de tous les ressorts, bagues, rondelles et contacts pour les industries mécaniques, électriques ou électroniques...

Il n'est dès lors pas surprenant que l'on puisse retrouver le cuivre dans un grand nombre d'applications et dans de nombreuses industries différentes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les télécommunications, l'architecture, les énergies dites classiques, le sanitaire, le chauffage, le transport et bien sûr, les énergies renouvelables [13].

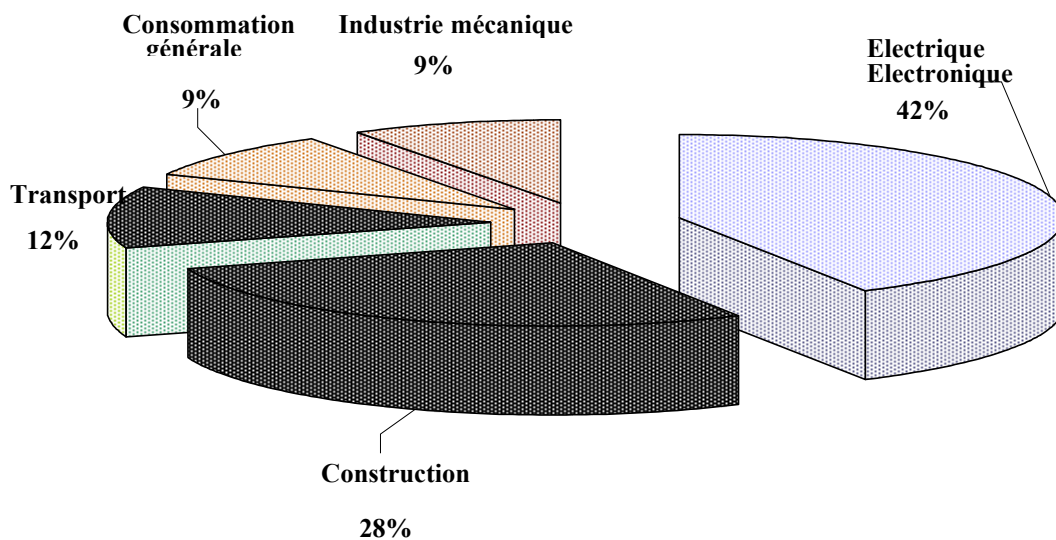


Figure I.4. Consommation industrielle mondiale du cuivre [15].

I.3.4. Différentes formes de corrosion

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis des eaux. De ce fait le cuivre est par nature peu réactif. Il ne peut réduire les protons de l'eau, et ne se corrode donc en principe que dans les eaux aérées, la réaction cathodique étant alors la réduction en ions OH^- de l'oxygène dissous. Lorsqu'il est exposé à l'atmosphère pendant de longues périodes de temps, le cuivre va former une coloration à la surface connue comme patine. En réalité, la coloration est un produit de corrosion qui agit comme un film protecteur contre la corrosion. Lors de la première forme, la patine présente une couleur sombre qui se transforme progressivement en vert. Le temps nécessaire pour former la patine dépend de l'atmosphère, car la coloration est donnée par des composés d'hydroxyde de cuivre. Dans une atmosphère

marine, le composé est un mélange de cuivre / hydroxyde / chlorure; dans les atmosphères industrielles, elle est en cuivre / hydroxyde / sulfate. Ces composés se forment dans environ sept ans. Lorsqu'ils sont exposés dans une atmosphère rurale propre, la formation de patine peut prendre des dizaines ou des centaines d'années [16].

En pratique, le bon comportement du cuivre et de ses alliages dépend, pour une part très importante, de la formation et de la bonne tenue de ce film continu et protecteur de produits insolubles de corrosion.

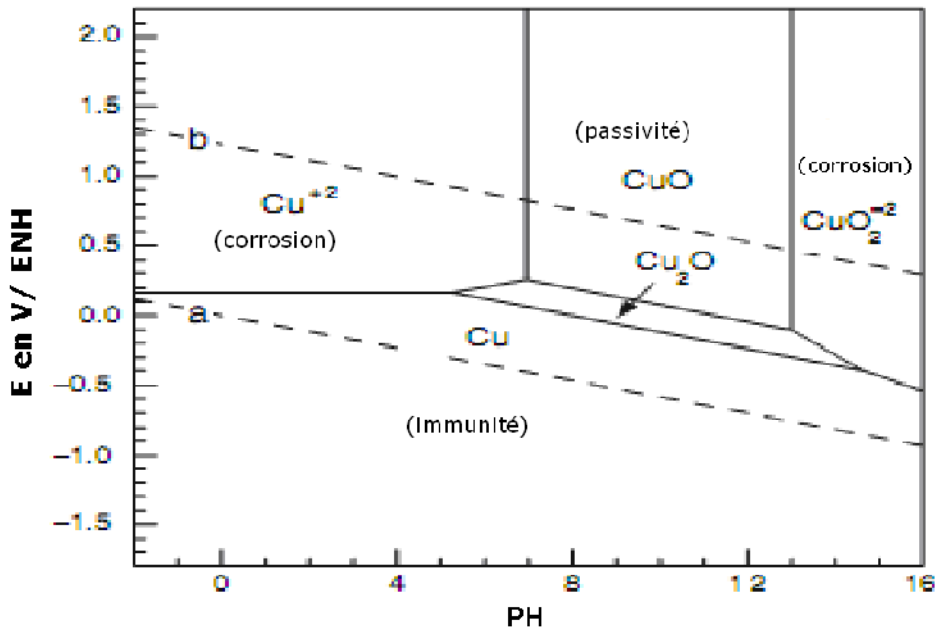


Figure I.5. Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau [3].

D'une façon générale les corrosions en milieu aqueux sont de type électrochimique, et toute hétérogénéité peut conduire à la corrosion par juxtaposition de surfaces de potentiels différents. Citons entre autres :

- les hétérogénéités de structure (inclusions, présence de plusieurs phases) ;
- les hétérogénéités de surface (défauts, rayures, abrasion par des matières solides, et plus généralement par tout ce qui détruit localement le film protecteur) ;
- les hétérogénéités énergétiques (tensions internes, externes, permanentes ou périodiques) ;
- les hétérogénéités du milieu (aération différentielle, variations de concentration, bactéries, etc.).

I.3.4.1. Corrosion-érosion

Si la vitesse du liquide qui circule à l'intérieur d'un tube est trop élevée, soit d'une manière générale, soit localement par suite de turbulences, le film de produits de corrosion, film dont le rôle protecteur est essentiel, peut être arraché partiellement au fur et à mesure de sa formation. Tel est aussi le cas si l'eau contient des particules abrasives en suspension (sable, etc.) ou même des bulles d'air.

Les parties de métal mises à nu sont alors anodiques par rapport aux parties recouvertes de leurs sels. Une corrosion de type électrochimique peut donc démarrer et se poursuivre puisque la vitesse excessive du liquide ne permet pas à la couche protectrice de se réparer.

I.3.4.2. Dézincification des laitons, désaluminisation et dénickelisation

Cette forme de corrosion est observée dans les alliages dans lequel un élément est nettement moins noble que l'autre. Le mécanisme de corrosion implique que l'élément le moins noble est retiré de la matière. Dans la dézincification du laiton, le zinc est éliminé de l'alliage et le cuivre demeure. Le dézingage est facile à démontrer après avoir nettoyé la surface, puisque les régions appauvri du Zn ont une couleur rouge caractéristique de cuivre, contrairement à l'original en laiton jaune [17].

Dans les laitons biphasés, la phase β plus anodique est préférentiellement attaquée, mais α peut l'être éventuellement aussi. Dans les laitons α , tout le métal est affecté (généralement moins sévèrement que dans les laitons biphasés).

La dézincification a été pendant longtemps la cause principale de corrosion des laitons par les eaux. Dans les laitons α , elle a maintenant pratiquement disparu grâce à l'introduction d'additions comme l'arsenic (0,030 % en masse). Dans les laitons $\alpha + \beta$ qui sont de toute façon les alliages les plus affectés par ce phénomène, aucune solution parfaite n'a été avancée.

La désaluminisation des cupro-aluminiums est un phénomène analogue affectant essentiellement les alliages à plusieurs phases (Al > 8 % en masse en pratique). Ce phénomène peut être efficacement combattu dans ces alliages par l'introduction de nickel et en évitant de plus tout refroidissement trempant après coulée (pièces de fonderie) ou après traitements thermiques (produits corroyés) ou encore après soudure.

Des phénomènes d'attaques sélectives ont également été signalés beaucoup plus rarement dans les bronzes à l'étain et les cupro-nickels (dénickelisation) mais il s'agit toujours de conditions de service très sévères.

1.3.4.3. Corrosion sous dépôt ou corrosion par aération différentielle

Ce type de corrosion se rencontre surtout lorsque le fluide chargé en matières étrangères (algues, vase, coquillages, etc.) circule à vitesse trop faible. La corrosion se produit sous les dépôts par aération différentielle, les matières organiques décomposées pouvant faciliter la corrosion.

Il y a cependant lieu de noter que l'encrassement par les organismes marins des surfaces en cuivre ou alliages à haute teneur en cuivre (cupro-nickels à 10 %, cupro-aluminiums, etc.) est limité, en raison des propriétés antifouling des sels de cuivre.

1.3.4.4. Corrosion sous contrainte (ou sous tension)

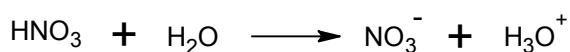
Les contraintes peuvent être d'origine interne ou externe. Les contraintes internes sont celles qui résultent soit de la fabrication des produits, soit de leur façonnage ultérieur (par exemple cintrage). Les contraintes externes sont celles qui sont appliquées pendant le service, et peuvent être dues, par exemple, à un montage défectueux ou à des dilatations différentielles.

Ces tensions externes peuvent parfois aussi être périodiques lorsque l'appareil est le siège de vibrations, on parlera alors plutôt de fatigue sous corrosion [18].

I.4. L'acide nitrique

L'acide nitrique est un acide fort, très oxydant qui attaque le cuivre et la plupart des métaux en dégagant des vapeurs nitreuses extrêmement toxiques.

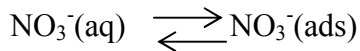
Il est pratiquement totalement dissocié dans l'eau selon:



C'est un liquide incolore qui se solidifie à -41,59 °C et qui bout à 84,1 °C. Il est préparé industriellement par oxydation de l'ammoniac [19].

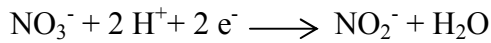
En milieu acide, la réduction des ions nitrate sur cuivre se fait selon les étapes suivantes [20]:

- La première étape correspond à une faible adsorption des nitrates à la surface du cuivre:

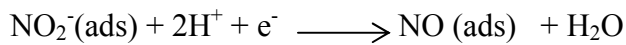


Cette étape est donc rapide et réversible, NO_3^- étant, par suite, faiblement lié à la surface de l'électrode.

- La seconde étape illustre la réduction de NO_3^- en NO_2^- .



- Dans la troisième étape, une partie des ions nitrite diffuse dans la solution alors que l'autre partie se réduit selon la réaction suivante:

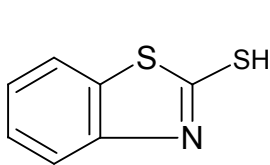


Cette réaction est très rapide car les nitrites sont très instables sur les métaux de transition [21].

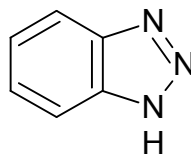
Une partie de monoxyde d'azote formé se désorbe puis diffuse dans la solution, alors que l'autre partie se réduit en NH_4^+ .

I.5. Les inhibiteurs spécifiques au cuivre

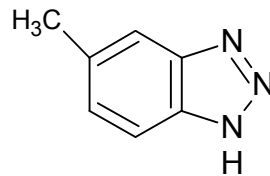
Les inhibiteurs organiques de la corrosion du cuivre les plus utilisés sont [22]:



2-mercaptobenzothiazole,



benzotriazole,



tolyltriazole.

Ils fournissent une protection efficace de la corrosion du cuivre et de ces alliages, même à des doses très faibles (1 à 10 ppm). Ils sont souvent utilisés en association avec les autres inhibiteurs.

Tableau I.1: Corrosion du cuivre dans HNO₃ à 308 K (35 ° C) en présence d'inhibiteurs contenant une amine [23]

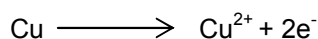
Concentration de HNO ₃ mol.L ⁻¹	inhibiteurs	Concentration d'inhibiteur %	taux de consommation de matières g / m ² h	Efficacité d'inhibition %
1	–	–	2.41	–
	Héxamine	2.0	0.45	81.0
2	–	–	65.9	–
	Héxamine	2.0	8.2	87.5
	α-naphthylamine	0.20	1.87	97.2
	benzidine	0.10	0.42	99.4
4	–	–	1604	–
	Héxamine	2.0	150	90.6
	α-naphthylamine	0.5	13.6	99.2
	benzidine	0.2	843	46.7
5	–	–	2335	–
	α-naphthylamine	1.0	6.6	99.7

L'étude du comportement à la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique et l'évolution du pouvoir protecteur d'une série de composés organiques de la famille de dithioacétal de cétène a été réalisée par A.Fiala et al. [24]. L'étude a été réalisée par des méthodes gravimétriques, micro gravimétriques et électrochimiques dans un domaine de température de 25 à 55 °C. Il a été montré que ces dérivés inhibent la corrosion du cuivre en milieu HNO₃ 3 mol.L⁻¹.

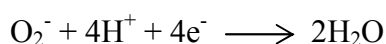
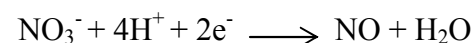
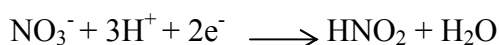
Trois dérivés de benzotriazole à savoir, 1 - (phénylesulfonyl)-1H-benzotriazole (PSB), 1 - (3-Pyridinylesulfonyl)-1H-benzotriazole (3PSB) et 1 - (2-Pyridinylesulfonyl)-1H-benzotriazole (2PSB) ont été étudiés par K.F. Khaled et al. [25] pour la corrosion du cuivre dans HNO₃ 1 mol.L⁻¹ à différentes concentrations à 25 ± 1 °C en utilisant des mesures chimiques (perte de poids) et électrochimiques (méthode de polarisation Tafel). Les résultats montrent que tous les dérivés de benzotriazole utilisés inhibent la corrosion du cuivre dans les solutions HNO₃ 1 mol.L⁻¹. Le taux de corrosion dépend de la concentration de l'inhibiteur. L'augmentation de la concentration de chaque dérivé de benzotriazole augmente l'efficacité de l'inhibition jusqu'à une valeur maximale (92,37

% à 5×10^{-3} mol.L⁻¹ pour PSB, 87,39 % à 5×10^{-3} mol.L⁻¹ pour 3PSB et 82,40 % à 5×10^{-3} mol.L⁻¹ pour 2PSB). Les résultats de calcul de la chimie quantique montrent que l'anneau benzotriazole et les hétéroatomes sont les sites actifs des trois inhibiteurs. Le comportement d'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface de cuivre a été étudié en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire (MD) et la théorie de la densité fonctionnelle. Les résultats indiquent que les trois dérivés de benzotriazole peuvent s'adsorber sur la surface de cuivre uniquement à travers l'anneau benzotriazole ou l'hétéroatome, les trois inhibiteurs ont une excellente efficacité inhibitrice de la corrosion. Les réactions électrochimiques pour le cuivre en solution HNO₃ peuvent être décrites comme suit:

Réaction anodique:



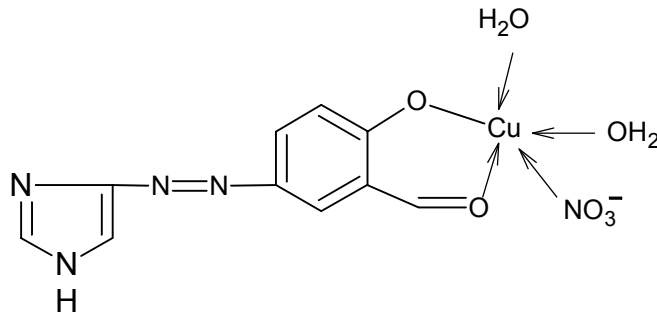
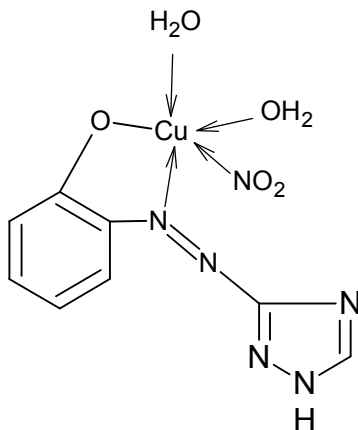
Réactions cathodique:



Une étude de l'effet inhibiteur de certains colorants azohétérocyclique de type 3-arylazo 1,2,4-triazole (AT) sur la corrosion du cuivre en solution d'acide nitrique 0,5 M à différentes températures et à différentes concentrations de AT, a été effectuée par L. H. Madkour et al [26]. La polarisation potentiodynamique, a démontré que les composés AT sont de bons inhibiteurs de la corrosion du cuivre dans ce milieu. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été déterminés. L'efficacité d'inhibition élevée de ces composés peut être due à l'adsorption de l'additif lui-même et / ou l'adsorption du complexes Cu (II)-AT formé à l'interface d'électrode. Les trois colorants arylazotriazole 3-(3-formyl-4-hydroxy-1-phenylazo)-1,2,4-triazole (D₁), 3-(2-hydroxy-5-methyl-1-phenylazo)-1,2,4-triazole (D₂) et 3-(4-hydroxy-1-phénylazo)-1,2,4-triazole (D₃) atteint une inhibition optimale de > 95 % à une concentration de 10⁻⁴ M. L'efficacité inhibitrice élevée de ces colorants peut être expliqué comme suit:

Comme la molécule du colorant se rapproche de la surface de l'électrode, le champ électrique de la double couche augmente la polarisation de la molécule et induit des charges supplémentaires sur les deux atomes N et O, améliorant ainsi l'adsorption de la molécule de colorant.

Dans le cas de D 1 et D 2, la formation de complexes Cu (II)-colorants en solution ensuite sont adsorption sur la surface de l'électrode. La formation de ces complexes entre Cu^{2+} et D1 ou D2 et le mécanisme de leur chélation a été expliquée par un déplacement proton du groupe OH phénolique par les ions Cu^{2+} . Ainsi, le collage des ions Cu^{2+} à la molécule de colorant se fait par une liaison covalente avec l'oxygène du groupe phénolique, alors que le N = N Groupe contribue ainsi à une liaison de coordination comme suit:

Complexe Cu(II)-D₁Complexe Cu(II)-D₂

L'étude spectrophotométrique UV et la voltamétrie cyclique prouves ces résultats.

L'efficacité de deux composés organiques de type triazoles à savoir: bis [4-amino-5-hydroxy-1, 2, 4-triazole-3-yl] méthane «composé D₁» et le bis [4-amino-5- hydroxy-1, 2, 4-triazole-3-yl,] butane «composé D₂» comme inhibiteurs de corrosion du cuivre dans les solutions de HNO_3 4,0 mol.L⁻¹ à 25 °C a été étudiée par M. M. El-Naggar. [27] en utilisant la perte de poids et les techniques de polarisation galvanostatique. Les résultats ont montré que l'action prédominante des inhibiteurs a été cathodique et que ces deux inhibiteurs s'est avéré efficace (> 99%) avec une efficacité à long terme. les mesures de polarisation galvanostatique confirme celle de perte de poids.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans HNO_3 1 mol.L^{-1} par N-phényl oxalique Dihydrazide [PODH] et oxalique N-phénylhydrazide N'-phenylthiosemicarbazide [OPHPT] synthétisés dans le laboratoire, a montré que l'efficacité d'inhibition obtenue par la perte de poids et les techniques électrochimique que ces composés sont de bon inhibiteurs. Les courbes de polarisation indiquent que l'OPHPT agit comme un inhibiteur de type mixte, tandis que le PODH agit sur la réaction cathodique. L'adsorption de ces inhibiteurs obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les fonctions thermodynamiques des processus d'adsorption et de dissolution ont été calculées [28].

L'effet d'inhibition de cinq acides aminés (AA) sur la corrosion du cuivre dans les solutions molaires d'acide nitrique a été étudié par K. Barouni et al. [29] en utilisant la perte de poids et de mesures de polarisation électrochimique. Ils ont trouvé que la Valine (Val) et la Glycine (Gly) accélèrent le processus de corrosion, mais l'Arginine (Arg), la lysine (Lys) et la cystéine (Cys) inhibent le phénomène de corrosion. Cette étude montre que la cystéine est le meilleur inhibiteur. Son efficacité augmente avec la concentration pour atteindre 61 % à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La corrélation entre les calculs de chimie quantique et l'efficacité d'inhibition a été examinée en utilisant les méthodes semi-empiriques Modified Neglect of Differential Overlap et Austin Model 1 (AM1 et MNDO).

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée pour l'étude des propriétés structurales de trois dérivés de benzotriazole nommé benzotriazole-1-carboxamide (BCA), le chlorure de 1H-benzotriazole-1-acétonitrile (BAN) et benzotriazole-1-carbonyle (BCC). Des études de laboratoire ont été également réalisées par K.F. Khaled et al. [30] en utilisant la perte de poids, les courbes de polarisation de Tafel et les mesures d'impédance, afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice de ces produits vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans les solutions HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C . Il s'est avéré que leur adsorption se fait par une chimisorption directe sur la surface de cuivre. Cette adsorption se produit probablement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène sur la surface oxydée. Parmi les inhibiteurs testés le BCA est le plus efficace.

Le comportement de trois acides aminés, à savoir L-méthionine (MIT), L-méthionine sulfoxyde (MITO) et L-méthionine sulfone (MITO₂), comme inhibiteurs de

corrosion sans danger pour le cuivre dans l'acide nitrique $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a été étudié par K.F. Khaled. [31] Les méthodes utilisées sont la perte de poids, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi que les simulations intégrant la mécanique quantique et dynamique moléculaire. Le mécanisme d'adsorption de ces acides aminés sur la surface du cuivre a été déterminé. Les résultats de la perte de poids montrent que tous les dérivés de L-méthionine utilisés inhibent la corrosion du cuivre dans les solutions. Les courbes de polarisation anodique et cathodique indiquent que les dérivés de L-méthionine étudiés sont des inhibiteurs de type mixte.

L'efficacité de la N-(2-thiazolyl)-1H-benzotriazole-1-carbothioamide (TBC) comme inhibiteur non-toxiques de la corrosion du cuivre dans HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a été étudiée par K.F.Khaled. [32], en utilisant la perte de poids et les techniques électrochimiques à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a montré que TBC est un inhibiteur de type mixte. Les résultats d'impédance montrent que son mécanisme d'inhibition à la surface de cuivre est assisté par adsorption formation de liaisons hydrogène. La résistance de polarisation et l'efficacité d'inhibition ont tendance à augmenter avec l'augmentation de la concentration de la TBC. Des simulations de Monte Carlo intégrant la mécanique quantique moléculaire et la dynamique moléculaire sont réalisées pour comparaison entre l'adsorption sur la surface de cuivre des molécules de la TBC et le benzotriazole (BTA).

Une étude de l'inhibition de la corrosion de laiton par un composé peptidique le Boc-Phe-Met-OCH₃ est réalisé dans une solution $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide nitrique à 303 K en utilisant la perte de poids et les mesures de polarisation potentiodynamique par Y. Abed et al. [33]. Le composé peptidique testé a été préparé à partir des acides aminés correspondant; Phe: la phénylalanine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH (NH}_2\text{)-COOH}$); Met: la méthionine ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH (NH}_2\text{)-COOH}$); Boc est un agent de blocage (tertiobutoxycarbonyl). Le taux de corrosion est très réduit dans les solutions d'acide nitrique avec l'inhibiteur. La mesure de la perte de masse indique que L'efficacité d'inhibition E (%) atteint une valeur maximale de 100 % pour Boc-Phe-Met-OCH₃ de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. les mesures de polarisation ont indiqué que Boc-Phe-Met-OCH₃ agi comme inhibiteurs cathodique sans changer le mécanisme de la réaction de

dégagement d'hydrogène. Les résultats ont montré que l'inhibition a eu lieu par chimisorption et suit l'isotherme de Frumkin. L'effet de la température dans la gamme 303-353 K sur la corrosion des alliages Cu-Zn dans l'acide nitrique 0,5 mol.L⁻¹ avec et sans ajout de Boc-Phe-Met-OCH₃ a été étudié. L'énergie d'activation associée a été déterminée.

L'effet de l'addition de certains composés organiques de type tétrazolique a savoir le 1-phényl-5-mercapto-1,2,3,4-tétrazole (PMT), le 1,2,3,-tétrazole (TTZ), le 5-amino-1,2,3,4-tétrazole (AT) et le 1-phényl-1,2,3,4-tétrazole (PT) sur la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique 0.1 mol.L⁻¹ a été étudiée par M. Mihit et al. [34] en utilisant la perte de poids, la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les méthodes ont donné des résultats presque similaires. Les résultats obtenus révèlent que le PMT est le meilleur inhibiteur et l'efficacité d'inhibition (E%) suit la séquence: PMT > PT > A > TTZ. Les mesures de polarisation ont également indiqué que les tétrazoles agissent comme inhibiteurs de type mixte, sans modifier le mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène. La corrélation entre l'énergie des orbitales moléculaires les plus élevées occupées E_{HOMO} et l'efficacité d'inhibition a été réalisée. L'adsorption de PMT sur la surface du laiton suit l'isotherme de Langmuir. L'effet de la température est également étudié dans la gamme (25-50 °C).

L'étude comparative de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de zinc dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ par le 1-phényl-5-mercapto-1,2,3,4-tétrazole (PMT), le 1,2,3,-tétrazole (TTZ), le 5-amino-1,2,3,4-tétrazole (AT) et le 1-phényl-1,2,3,4-tétrazole (PT) a été réalisée par M. Mihit et al. [35] Deux techniques expérimentales ont été utilisées, la perte de poids et la mesure de la polarisation électrochimique. Les résultats obtenus montrent que l'addition de ces composés réduit préférentiellement la corrosion de cuivre plutôt que celle du zinc. L'adsorption des composés tétrazolique sur la surface de cuivre a été plus favorable que leur adsorption sur la surface de zinc. De plus l'efficacité d'inhibition calculée a été trouvée égale à 95 % pour le cuivre en présence du 1-phényl-5-mercapto-1, 2, 3,4-tétrazole (PMT) alors qu'elle reste constante à 1 % pour une électrode de zinc pour tous les composés testés. La relation entre la structure moléculaire et leur efficacité d'inhibition a été élucidée par des calculs de la chimie quantique en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (TFD).

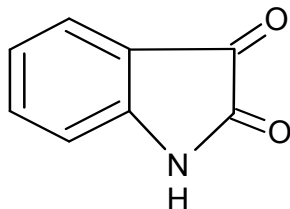
L'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0,5 mole/L par des composés organiques de type triazole a été étudiée à 20 °C par Souad El Issami et al. [36] Les méthodes utilisées sont le tracé des courbes intensité-potentiel, la mesure de la résistance de polarisation et la gravimétrie. Les résultats obtenus montrent que le 3-amino-1, 2,4 triazole (ATA) et le 3,5-diamino-1, 2,4 triazole (DTA) réduisent de manière effective la vitesse de corrosion du cuivre dans HCl 0,5 mol.L⁻¹. L'examen des courbes de polarisation sans et avec addition de l'ATA ou du DTA révèle que ces deux composés ont essentiellement une action cathodique. Les valeurs des efficacités inhibitrices estimées par les trois méthodes sont en bon accord. La valeur moyenne de ces efficacités en % a tendance à augmenter avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale, à des concentrations égales à 10⁻³ mol.L⁻¹ et 10⁻⁴ mol.L⁻¹ respectivement pour l'ATA et le DTA. La variation de l'efficacité inhibitrice moyenne en fonction de log c indique que l'adsorption de ces deux inhibiteurs suit le modèle de l'isotherme de Frumkin.

L'inhibition de la corrosion du cuivre dans des solutions chlorhydrique (HCl 0,5 mol.L⁻¹) de décapage par 5-(3-aminophényl)-tétrazole (APT) comme inhibiteur de corrosion a été étudiée par El-Sayed et al. [37] en utilisant la polarisation potentiodynamique, chronoampérométrie (CA), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), perte de poids et spectroscopie Raman. Les mesures électrochimiques ont montré que les courants cathodique, anodique, global et les taux de corrosion ont tendance à diminuer considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'APT. Cet effet augmente considérablement la résistance de surface, la polarisation et l'efficacité inhibitrice, comme il a été indiqué par les mesures de la CA et l'EIS. Les données de perte de poids ont révélé que l'augmentation de la concentration d'APT diminue le taux de corrosion du cuivre à un minimum et augmente l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum, même après 72 h d'immersion. La comparaison du spectre Raman obtenue sur la surface de cuivre après son immersion dans une solution de HCl contenant 10⁻³ mol.L⁻¹ APT pendant 72 heures au spectre obtenu pour l'APT solide seul a indiqué que les molécules APT inhibent la corrosion du cuivre par leur adsorption sur sa surface.

L'inhibition de la corrosion du cuivre par le N-phényl-1 ,4-phénylènediamine (PNDP) a été étudiée dans des solutions aqueuses désaéré, aéré, et oxygéné de HCl 0.50 mol.L⁻¹ en utilisant la polarisation potentiodynamique, la polarisation potentiostatique,

les courbes courant-temps, la spectroscopie d'impédance électrochimique, et la perte de masse. L'analyse de surface a été réalisée par microscope électronique (MEB) et les rayons X (EDX). Les mesures de polarisation potentiodynamique ont montré que les molécules du PNDP réduisent considérablement les courants cathodique, anodique, et la vitesse de corrosion dans l'ensemble de ces solutions. la polarisation Potentiostatique, les mesures de courant en fonction du temps ainsi que les examens au MEB et EDX de la surface du cuivre ont révélé que le PNDP supprime le courant de dissolution du cuivre et cela est dû à son adsorption sur la surface de cuivre sous forme de complexes de type Cu (I)- PNDP. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice calculées à partir de la polarisation, et à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et déduites également des expériences de perte de poids corroborent. Ces résultats montrent que le PNDP est un bon inhibiteur de type mixte [38].

L'inhibition de la corrosion du cuivre commercial au moyen d'isatine a été étudiée dans des solutions aérées de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la gamme de température allant de 25 à 55 °C par G. Quartarone et al. [39] en utilisant des tests de perte de poids, potentiométriedynamique, spectrophotométrie et la détermination de la capacité de double couche. L'efficacité d'inhibition atteint 94% dans la gamme de concentration de 1×10^{-4} à $7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'isatine. Les taux de corrosions estimés par les mesures de perte de poids ont été plus élevés que ceux déterminés par les tests potentiodynamiques, plus particulièrement à des concentrations élevées. Ceci est en accord avec d'autres travaux qui ont souligné que la méthode d'extrapolation des droites de Tafel est limitée dans le cas de la détermination des taux de corrosion. La cinétique de formation des ions cuivreux et cuivriques et les spectres UV-visible soutient l'hypothèse de formation d'un complexe entre le cuivre et l'isatine. L'adsorption de l'isatine sur le cuivre dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a également été étudiée.



Structure d'isatine

I.5. Conclusion

Le cuivre pur et ces alliages réagissent chimiquement ou électro chimiquement avec le milieu corrosif pour former un composé stable. Le composé ainsi formé est appelé produit de corrosion et la surface métallique deviennent corrodée.

Parmi les différentes méthodes de contrôle de la corrosion, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est très populaire. Les inhibiteurs sont souvent faciles à appliquer et offrent l'avantage d'application in-situ sans provoquer de perturbation importante du processus. Cependant, il ya plusieurs considérations lors du choix d'un inhibiteur:

Le coût d'inhibiteur peut être parfois très élevé lorsque la matière impliquée est coûteuse ou lorsque la quantité nécessaire est énorme.

La toxicité de l'inhibiteur peut provoquer des effets néfastes sur les êtres humains, et les autres espèces vivantes.

La disponibilité de l'inhibiteur déterminera le choix de celui-ci et si la disponibilité est faible, l'inhibiteur est souvent coûteux [40].

L'inhibition de la corrosion de cuivre par les composés organiques en milieu acide est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Plusieurs inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de leur chimisorption. Les inhibiteurs qui affectent directement la réaction anodique, qui est, le processus de dissolution du métal, sont appelés inhibiteurs anodiques. Ceux qui affectent la réaction cathodique sont appelés inhibiteurs cathodique. Certaines substances empêchent la corrosion en réduisant simultanément la vitesse des réactions anodiques et cathodiques impliqué dans le processus de corrosion et sont donc appelé inhibiteurs mixtes. Certains des inhibiteurs les plus efficaces inhibent la corrosion par la formation d'un complexe à la surface du métal.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans cette étude. Description des matériaux, de l'électrolyte, des échantillons préparés et des montages effectués. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, puis les procédés de synthèse et de caractérisation des inhibiteurs, ont été mises au point.

II.1. Les matériaux

Pour les essais de perte de poids, les échantillons de cuivre (99,9% Prolabo ou d'Aldrich) étaient constitués de plaques de surface définie. Pour les essais électrochimiques une électrode de cuivre ayant la forme d'une tige (Tacussel type Cu 12) a été utilisée.

II.2. Cellule, montage et électrolyte

L'étude de la corrosion peut être effectuée en utilisant une instrumentation électrochimique tel que le Potentiostat/Galvanostat, cette technique nécessite un dispositif appelé cellule électrochimique.

II.2.1. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'au moins une solution d'électrolyte. C'est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions (exemple la corrosion). Il ya deux types de cellules:

II.2.1.1. Cellule électrolytique: une source de courant externe (batterie) est requise pour effectuer des réactions de transfert d'électrons.

II.2.1.2. Cellule galvanique: produit de l'électricité à partir de réactions qui se produisent spontanément lorsque les électrodes sont connectées électriquement.

On mesure le potentiel d'une cellule à circuit ouvert en contrebalançant par une source externe de potentiel qui s'oppose à la réaction dans la cellule. Lorsqu'il n'y a pas de circulation de courant, la différence de potentiel externe est égale au potentiel de la cellule.

La figure II.1 présente la cellule électrochimique à trois électrodes, utilisée pour la caractérisation de la cinétique de l'électrode de travail (ET) dans un environnement approprié à une température souhaitable.

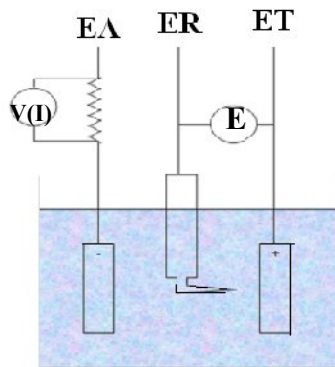


Figure II.1. Schéma représente le branchement de la cellule électrochimique

- EA: Électrode auxiliaire (ou contre électrode) de platine passe le courant à l'électrode de travail (échantillon) à étudier.
- ET: Électrode de travail de cuivre doit être soigneusement préparée avec une zone de contact exposé connu.
- ER: Électrode de référence au calomel saturé (ECS) placée à l'intérieur du capillaire de Luggin, ne transporte pas le courant de polarisation mais mesure le potentiel de l'électrode.
- Capillaire de Luggin: Il s'agit d'une sonde ou un tube rempli d'un électrolyte pour fournir un chemin conducteur ionique par le sel ionique soluble (KCl). L'objectif de l'utilisation du capillaire est de réduire le gradient de résistance ohmique à travers l'électrolyte entre les ET et EA [41].

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène réalisée en faisant barboter ce gaz pur dans une solution d'ion H^+ , au contact d'une lame de platine. L'équilibre électrochimique $H^+ + e^- \longleftrightarrow \frac{1}{2}H_2$ est réalisé à l'interface Pt / solution.

L'électrode à dihydrogène est dite normale (ENH) dans des conditions idéales telles que l'activité du proton dans la solution acide et la fugacité du dihydrogène dans la phase gazeuse au contact de cette solution soient égales à un ainsi que leurs coefficients d'activité et de fugacité respectifs.

Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine de potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V / ENH.

Les électrochimistes préfèrent le plus souvent utiliser des électrodes de référence dites secondaires, de mise en œuvre plus aisée. La plus classique de ces références est l'électrode au calomel $\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. Cette électrode est schématisée sur la Figure II.2.

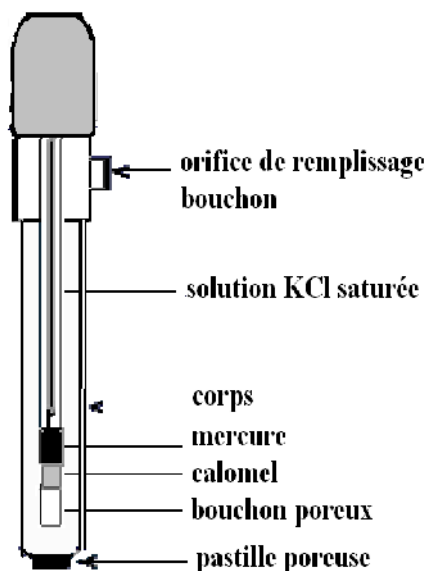


Figure II.2. Schéma d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à 0,241 V / ENH à 25 °C lorsque la solution de KCl est saturée (électrode au calomel saturée ou ECS) (figure II.3). Une tension d'électrode mesurée par rapport à la référence précédente est exprimée en V / ECS.

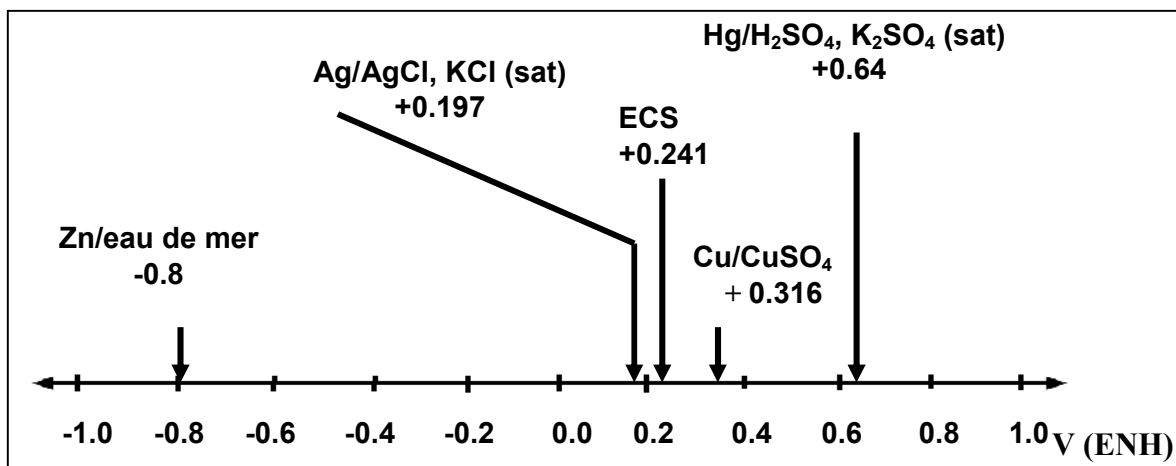


Figure II.3. Echelle pour la conversion des potentiels des différentes électrodes de référence par rapport à l'ENH.

II.2.2. Dispositif pour les mesures gravimétriques

Ou la détermination de la perte de masse, cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δp subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive à température constante. Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 mL. Un bain Marie (Kottermann Labortechnik) à été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée.

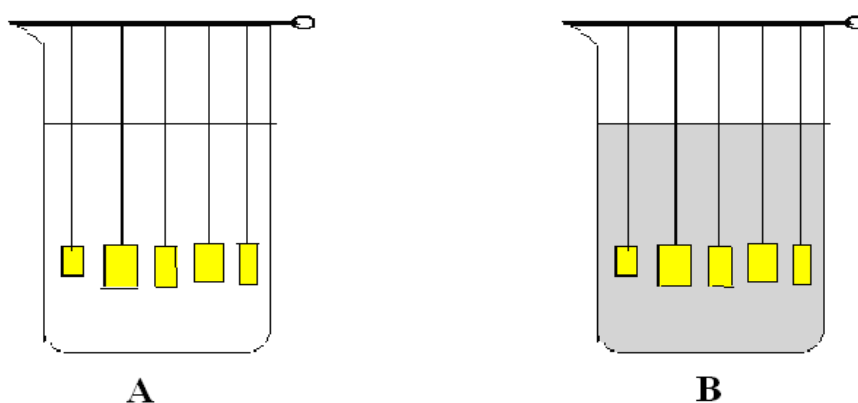


Figure II.4. Dispositif pour les mesures gravimétriques, A) sans inhibiteurs, B) avec inhibiteurs.

II.2.3. Montage pour les mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre Pyrex à trois électrodes (figure II.5), thermostatée et à double paroi (Tacussel type CEC/TH), avec une contre électrode en platine et une électrode au calomel saturée (ECS) (Tacussel XR 100) comme électrode de référence, positionnée à l'extérieur de la cellule. Le contact avec l'électrolyte est assuré à l'aide d'un capillaire de Luggin rempli d'une solution de KCl saturée. L'électrode de travail constituée de cuivre (Tacussel type Cu 12), ayant la forme d'une tige.

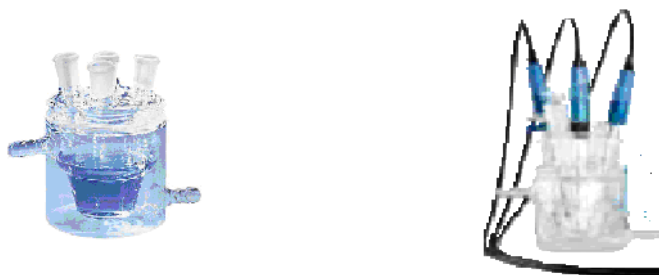


Figure II.5. La cellule électrochimique en verre pyrex a trois électrodes (Tacussel type CEC/TH).

Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat Radiometer (PGP201) (figure II.6), relié à un ordinateur PC (HP Vectra 5/75) qui permet l'acquisition des données (figure II.7). Ces données sont traitées grâce au logiciel VoltaMaser1. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, potentiodynamiques, sont enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mV min^{-1} , après 15 min d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion.



Figure II.6. Potentiostat Galvanostat PGP201.

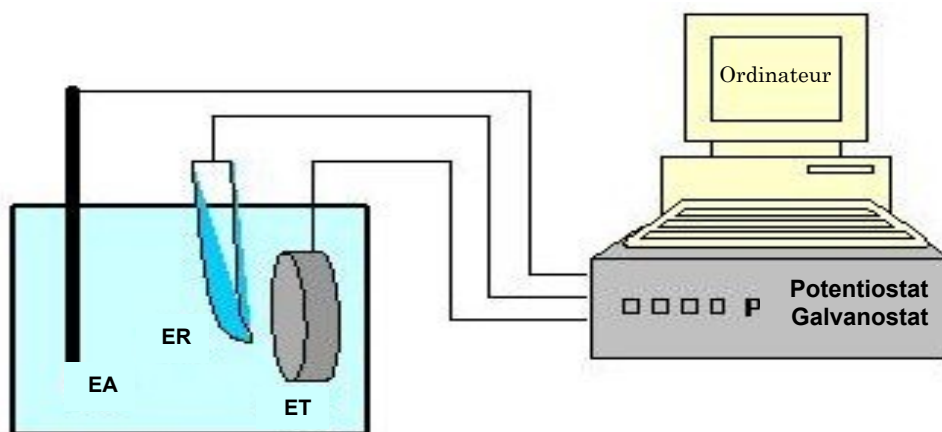


Figure II.7. Schéma représente le dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.2.4. Préparation des échantillons

Pour les essais de perte de poids, les échantillons de cuivre sont sous forme rectangulaire. Avant chaque essai, l'échantillon subit un polissage chimique (décapage à l'acide nitrique concentré pendant 15 sec) puis rincé à l'eau distillée, nettoyé et dégraissé dans l'éthanol, séché à l'air libre et finalement pesé.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage chimique, suivi d'un rinçage à l'eau distillée puis séché à l'air libre.

II.2.5. Electrolyte

Les solutions d'acide nitrique ont été préparées à partir de HNO_3 65% (Merck) et d'eau distillée, l'électrolyte est une solution composée d'une masse pesé de chacun des produits synthétisés (inhibiteurs), selon la concentration désirée, on solubilise les inhibiteurs dans le volume correspondant d'acide nitrique concentré puis en complète le volume par l'eau distillée.

II.3. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont des essais dits accélérés, ils sont en général classés en deux grandes catégories :

- Les méthodes stationnaires;
- Les méthodes non stationnaires (transitoires).

II.3.1. Méthodes transitoires

Les techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué: une impulsion, un balayage ou une modulation.

- Méthode impulsionnelle: la chronoampérométrie;
- La méthode à balayage en potentiels: la voltamétrie;
- La méthode par modulation: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.3.2. Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution.

II.3.2.1. Potentiel libre

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel en circuit ouvert, c'est le potentiel pris par une électrode au contact d'une solution d'électrolyte, si l'électrolyte est constitué par l'ion métallique, c'est un potentiel d'équilibre donné par la loi de Nernst. Si l'électrolyte ne contient pas l'ion du métal c'est un potentiel mixte, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte: corrosion passivation,...en plus elle permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire.

II.3.2.2. Courbe de polarisation

Les courbes intensité-potentiel stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, $I = f(E)$, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et une électrode de référence (figure II.8). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode. Un potentiostat est une source de courant qui au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égal à la valeur désirée par l'opérateur.

La densité de courant i est égale au courant mesuré I , divisé par la surface A de l'électrode de travail: $i = \frac{I}{A}$.

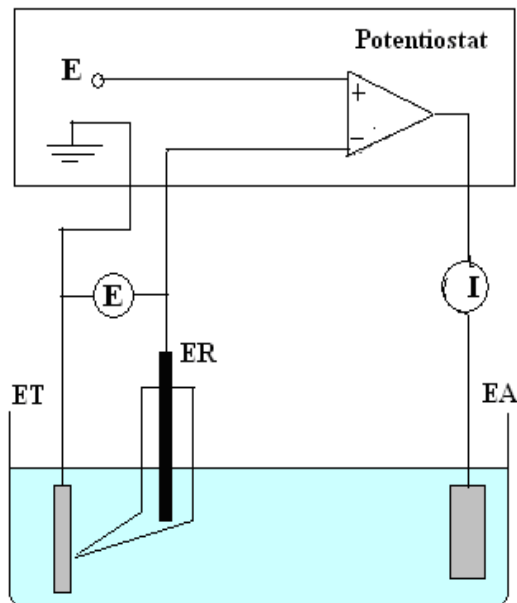


Figure II.8. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

Pour déterminer une courbe de polarisation galvanostatique, $E = f(I)$, on utilise une source de courant continu, appelée galvanostat, qui permet d'imposer un courant constant (figure II.9). On mesure l'écart de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Un voltmètre à haute impédance d'entrée, appelé électromètre ($\geq 10M\Omega$), évite

qu'un courant ne passe par l'électrode de référence et ne fausse ainsi sa valeur. Selon le mode de branchement électrique, le même instrument peut servir comme potentiostat ou comme galvanostat.

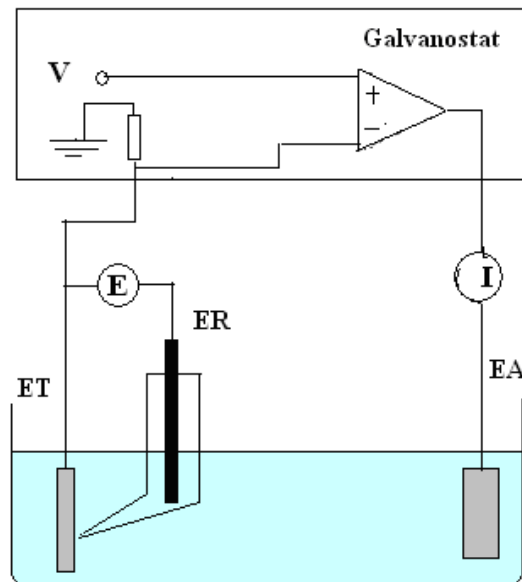


Figure II.9. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation galvanostatique.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion [42].

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

- ◆ Cinétique d'activation (ou transfert de charge) : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré $E = b \log I + a$ (loi de Tafel). L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion. La densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail. L'équation de Tafel donne une ligne droite dans les diagrammes potentiel-log de densité de courant (Figure II.10a), qui sont normalement utilisés dans la description des taux de réaction liée à la corrosion.

♦ Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L (figure II.10b). La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

♦ Cinétique mixte: grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L}$$

Où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte, I^* le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant du palier de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure (figure II.10.c) [43].

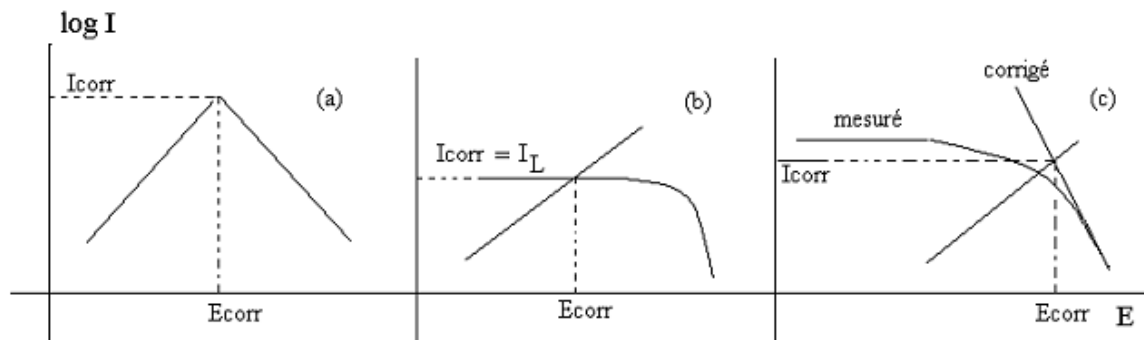


Figure II.10. Représentation schématique des courbes intensité-potential caractéristique d'une cinétique : d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c) [43].

La polarisation d'activation dans les réactions anodiques, est souvent dominante (sauf lorsque les effets de passivation se produisent). Inversement, dans les réactions cathodiques (processus de réduction), les deux types de polarisation doivent être pris en compte [44].

II.3.2.3. Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de la corrosion, consiste à faire un balayage de quelques millivolts (± 25 mV) ΔE autour du potentiel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. La résistance de polarisation R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe $I-E$ au potentiel de corrosion. Elle s'exprime en fonction des coefficients de Tafel [45] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2.3(b_a + |b_c|) \cdot I_{corr}}$$

Ou I_{corr} est le courant de corrosion, b_a et b_c sont les constants de Tafel anodique et cathodique respectivement.

II.4. Synthèse des produits

Les dithioacétals de cétène sont des équivalents de cétènes protégés (Figure II.11). Les premiers dithioacétals de cétène furent synthétisés par Freund en 1919 [46]. et représentent aujourd'hui une classe d'intermédiaires reconnus dans la synthèse organique.

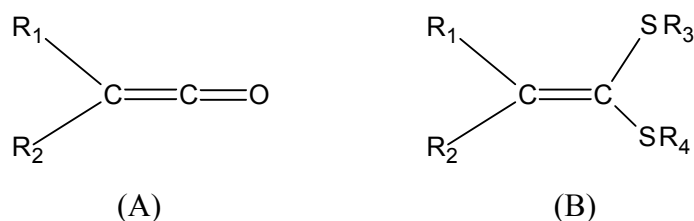


Figure II.11. Cétène (A), dithioacétal de cétène (B).

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des dithioacétals de cétènes existantes, celles qui mettent en jeu une réaction d'oléfination sont les plus répandues. Il en existe de nombreuses variantes en fonction de la base, du solvant et de l'agent méthyliant utilisé.

Compte tenu des structures recherchées, substituées par deux groupes électroattracteurs, nous avons essentiellement utilisé la méthode de préparation faisant appel à des méthylènes activés dans les substrats de départ. Dans notre cas nous avons choisi le cyanoacétate d'éthyle comme substrat de départ. La déprotonation du méthylène activé nécessite l'emploi d'une base de force variable comme le carbonate de potassium K_2CO_3 dans le DMF (N,N-diméthylformamide), les deux atomes de soufre sont introduits par l'intermédiaire du sulfure de carbone qui réagit comme électrophile vis-à-vis du carbanion. En raison de l'effet électroattracteur du groupe thioxo, l'acidité de l'hydrogène méthylénique est accrue, ce qui facilite la formation du thiolate et la déprotonation ultérieure de ce dernier. Nous avons utilisé un agent méthyliant di halogéné pour former un cycle. La méthode de synthèse est représentée sur la Figure II.12.

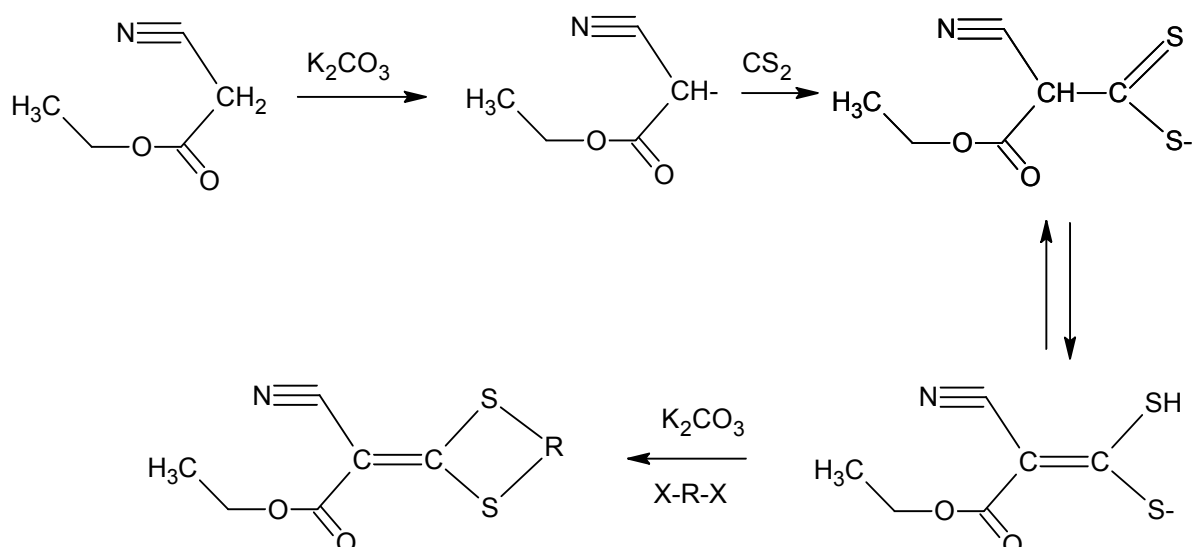


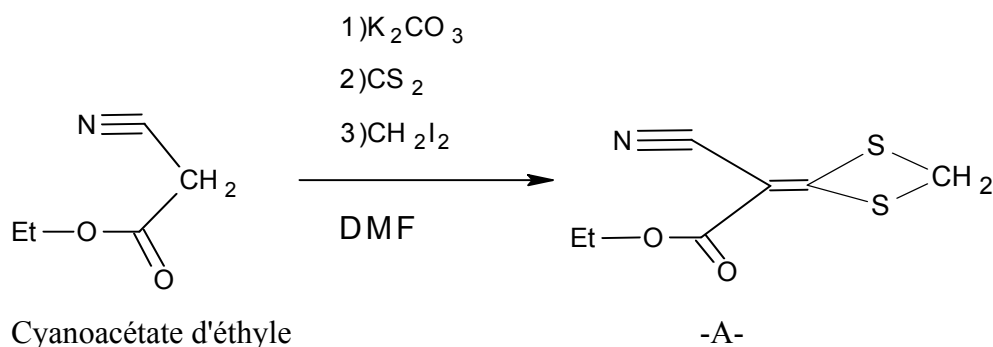
Figure II. 12. représentation de la méthode de synthèse.

II.4.1. Mode générale

Dans un ballon tricol balayé par un courant d'azote et mené d'une ampoule à brome, une suspension de K_2CO_3 (42 g; 0,3 mol) et du composé à méthylène activé (0,1 mol) dans 50 mL de DMF est agitée magnétiquement. Le sulfure de carbone (9 mL; 0,15 mol) est additionné en une seule fois, à la température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 10 min avant l'ajout du réactif diélectrophile (0,12 mol) réalisé goutte à goutte pendant 20 min. Après 7 heures d'agitation à la température ambiante 500 mL d'eau distillée glacée sont additionnés au mélange réactionnel, le précipité qui se forme est filtré, séché puis recristallisé dans l'éthanol. Pour la préparation des composés A, B et C le méthylène activé utilisé est le cyanoacétate d'éthyle et les diélectrophiles utilisés sont respectivement, le diiodométhane, le 1,3 dibromopropène et le 1,4 dibromobutane [8].

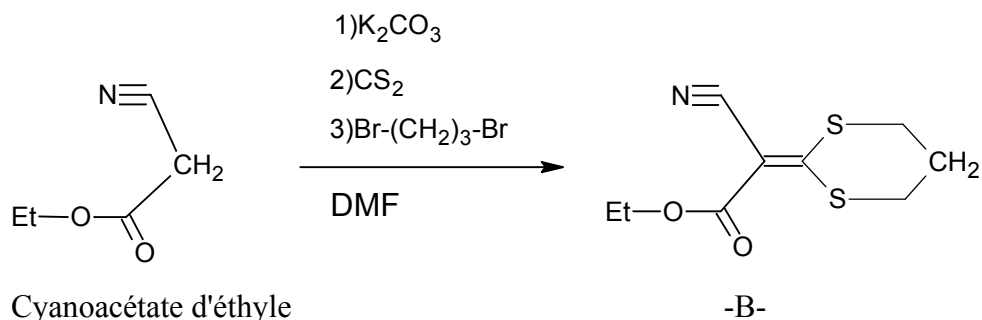
II.4.2. Préparation d'éthyle cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acétate (A)

On met 5,5 mL de cyanoacétate d'éthyle dans un ballon tricol avec 21 g de bicarbonate de potassium et 25 mL de DMF, puis on fait passer un courant d'azote pour chasser le dioxygène, on ajoute 4,5 mL de sulfure de carbone CS_2 (on observe que le produit de cette réaction est solide), après 10 min d'agitation on ajoute 5 mL de diiodométhane goutte à goutte pendant 20 min, après 4 heures d'agitation, addition d'eau distillée glacée, puis filtration sous vide, on obtient un précipité jaune orangé, après séchage à l'air libre, pour le purifier on le recristallise par addition d'éthanol et chauffage puis filtration de nouveau.



II.4.3. Préparation d'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (B)

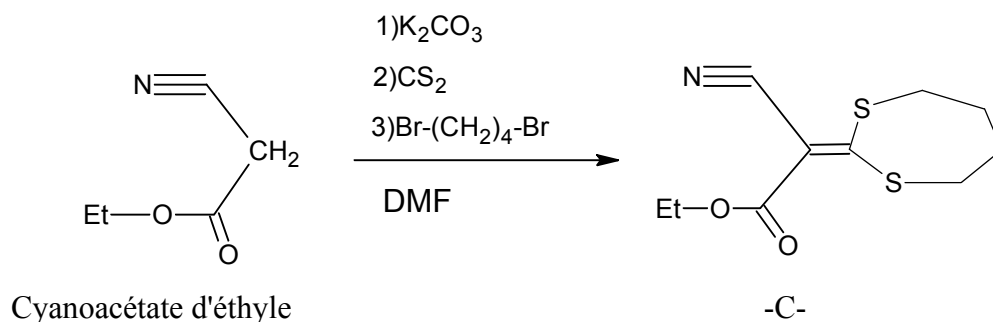
Dans un ballon tricol on met 5.5 mL de cyanoacétate d'éthyle avec 21 g de bicarbonate de potassium et 25 mL de DMF, après on fait passer un courant d'azote pour se débarrasser de l'oxygène, on ajoute 4,5 mL de sulfure de carbone CS₂ (on observe que le produit de cette réaction est solide), après 10 min d'agitation on ajoute 6,25 mL de dibromopropane goutte à goutte pendant 20 min. Après 4 heures d'agitation, on ajoute 250 mL d'eau distillée glacée. Le mélange final on le filtre sous vide, on obtient un précipité jaune, après séchage à l'air libre, pour le purifier on le fait recristalliser par ajout de l'éthanol et chauffage puis filtration de nouveau.



II.4.4. Préparation d'éthyle cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acétate (C)

Dans un ballon tricol on met 5,5 mL de cyanoacétate d'éthyle avec 21g de bicarbonate de potassium et 25 mL de DMF, après on fait passer un courant d'azote pour chasser le dioxygène, on ajoute 4,5 mL de sulfure de carbone CS₂ (on observe que le produit de cette réaction est solide). Après 10 min d'agitation on ajoute 13 mL de dibromobutane goutte à goutte pendant 20 min, après 4 heures d'agitation, on ajoute 250 mL d'eau distillée glacée.

Le mélange final on le fait filtrer sous vide, on obtient une huile dense. Pour le purifier on le recrystallise par ajout de l'éthanol et chauffage, après séchage a l'air libre puis sous papier filtre on obtient un précipité de couleur orange sous forme d'une pate molle.



II.5. Caractérisation des produits

II.5.1. Point de fusion

Le point de fusion est un moyen simple de vérifier la pureté d'un solide. Le point de fusion est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. La température de fusion varie très peu en fonction de la pression et on la considère généralement constante en fonction de la pression.

Pour la mesure du point de fusion des produits on a utilisé un appareil pour point de fusion à capillaire «Electrothermal Digital Melting Points Apparatus IA 9200» et les points de fusion n'ont pas été corrigés.

II.5.2. Caractérisation spectroscopique

Le rayonnement électromagnétique est un phénomène physique par lequel l'énergie se déplace sous forme d'ondes électromagnétiques. Le spectre électromagnétique est la décomposition du rayonnement électromagnétique selon ses différentes composantes en termes de longueur d'onde ou d'énergie des photons (Figure II.13). L'interaction du rayonnement avec un milieu matériel (solide, liquide ou gaz) va se traduire par quatre types de phénomène: Emission, Absorption, Diffusion et Réflexion/Réfraction. Ces phénomènes sont liés aux caractéristiques atomiques et moléculaires du milieu traversé et aux caractéristiques macroscopiques (géométriques) ou physiques (conductivité,...) de la matière.

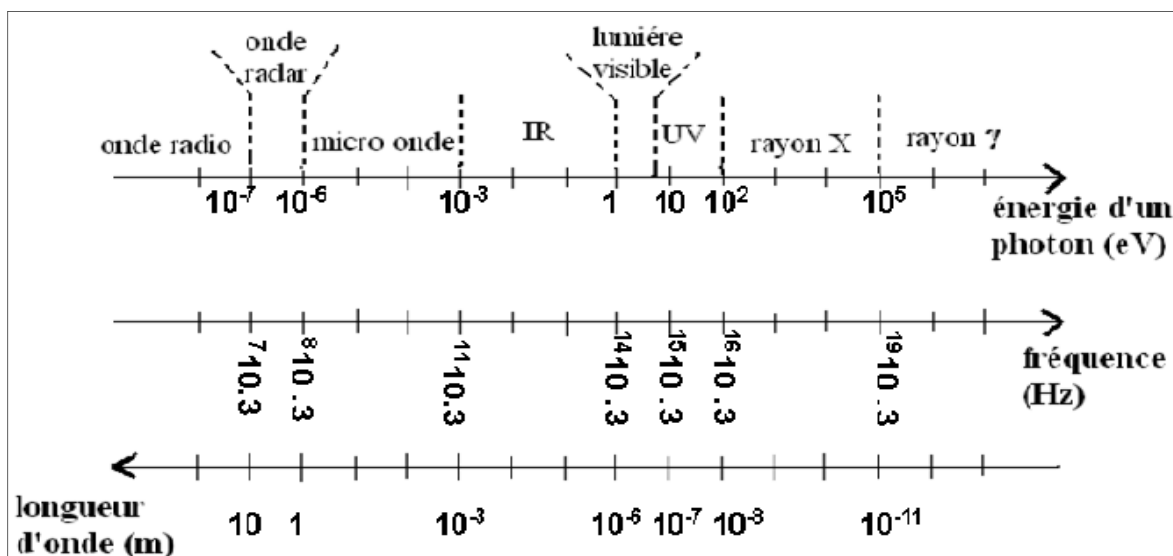


Figure II.13. Le spectre électromagnétique.

Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé

II.5.2.1. Spectroscopie IR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. De la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 Series. Les échantillons ont été examinés en pastilles avec le bromure de potassium.

II.5.2.2. Spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Avance DPX (Bruker) (^1H à 250 MHz et ^{13}C à 60 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne.

II.5.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Le domaine UV s'étale entre 10 et 400 nm mais la plupart des spectroscopes ont comme limites 190 à 400 nm. De plus, ces appareils permettent aussi d'accéder aux longueurs d'ondes visibles, entre 400 et 750 nm. La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. La spectroscopie UV-Visible correspond à des transitions électroniques.

Deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-Visible sont sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{max}) à λ_{max} donné. Notons que λ_{max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et ϵ_{max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde. Ces deux valeurs caractérisent un site de la molécule, site dont la structure possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Ce site s'appelle un chromophore.

La mesure d'un pic d'absorption entre 200 et 400 nm indique clairement la présence de molécules instaurées ou de groupes d'atomes tels les sulfures ou les halogènes. Ce genre de données complète parfaitement d'autres méthodes en particulier la spectrométrie IR et de masse, la résonance magnétique nucléaire, la solubilité et le point de fusion.

L'étude UV-visible a été effectuée dans le domaine de longueur d'onde de 200 à 800 nm, sur les trois produits (A, B et C) avec une concentration de $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau distillées, la concentration de l'acide nitrique (HNO_3) est de 0.005 mol.L^{-1} et celle de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$) est $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le spectrophotomètre utilisé est de type Heλios -Unicam Spectronic.

II.6. Solubilité des produits

La solubilité est la quantité maximale d'un soluté que l'on peut dissoudre dans une quantité de solvant à une température donnée. L'équilibre est atteint lorsque le soluté est saturé avec le solvant. Cette dernière (la solubilité) dépend de: La nature du solvant, la température et la pression en cas des gaz.

La détermination de la solubilité est basée sur la définition d'une solution saturée. Celle ci contient une quantité maximale de soluté qu'une masse donnée de solvant peut dissoudre. Par la suite, en refroidissant, il y aura précipitation.

Ainsi pour déterminer la solubilité de nos produits, une masse connue du produit est ajoutée à un volume connu de l'eau distillée, soit 100 mL après avoir chauffé et bien agité le produit pendant un temps suffisant pour le dissoudre entièrement. Laisser par la suite refroidir la solution a une température ambiante s'il ya précipitation on sépare le précipité par filtration le laisser sécher dans l'étuve puis on le pèse. On conclue que la solubilité est la quantité initialement introduite moins la quantité précipitée exprimée en g.L^{-1} . Si il n'ya pas de précipité après refroidissement on ajoute une autre quantité du produit à dissoudre jusqu'a obtention d'un précipité.

II.7. Conclusion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non.

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal, mais elle ne permet pas l'évaluation des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion et l'inhibition.

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température du réactif, dépend aussi de l'état de surface du métal. Il tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal dans l'électrolyte.

Un état stationnaire d'un système électrochimique est réalisé lorsque le courant et la tension d'électrode sont constants dans le temps, ce qui implique que les concentrations des espèces qui participent à la réaction d'électrode, les conditions de convection de la solution, la température de la cellule électrochimique, la surface active de l'électrode soient invariantes.

L'étude des courbes intensité/potentiel donnent des informations sur les potentiels de réaction et sur les cinétiques. On peut distinguer deux types de phénomènes limitant la vitesse:

- transport des espèces entre solution et électrode;
- processus se déroulant sur ou au voisinage immédiat de l'électrode qui se décompose en: i) transferts de charge, ii) réactions chimiques associées, iii) phénomènes de surface (adsorption...)

Le phénomène limitant est le plus lent.

Les composés synthétisés ont la structure générale d'un dithioacétal de cétène cyclique substitué par deux groupements électroattracteurs, Ces composés sont aisément synthétisés, avec une large diversité de structures moléculaires selon le méthylène activé et l'agent méthylant utilisé.

CHAPITRE III

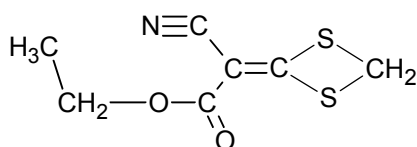
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. Résultats et discussions

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L⁻¹ des trois inhibiteurs synthétisés au laboratoire à savoir l'éthyle cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acétate (A), l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (B) et l'éthyle cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acétate (C) sera évalué en utilisant la mesure de perte de masse, le tracé des courbes intensité-potentiel et la résistance de polarisation.

III.1. Caractérisation des inhibiteurs

III.1.1. Produit A (éthyle cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acétate)



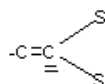
- Point de fusion : 117 °C.

- RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm / TMS)

1,3 (t, 3H, CH₂-CH₃); 4,2 (s, 2H, CH₂-S); 4,3 (q, 2H, CH₃-CH₂-O)

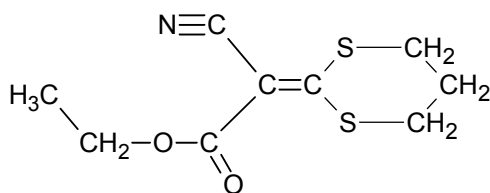
- RMN ¹³C (250 MHz, CDCl₃, δ ppm / TMS)

14,8 (s, CH₂-O); 25 (s, CH₂-S); 62 (s, CH₃-CH₂); 90 (s, N≡C-); 113 (s, C=C-S); 164 (s, C=C-CO); 180 (s, CO₂-Et).



- La spectroscopie I.R. confirme la présence des groupements électroattracteurs cyano et ester. Les vibrations correspondantes sont observées respectivement vers 2202,6 et 1685,7 cm⁻¹.

III.1.2. Produit B (éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate)



- Point de fusion : 95 °C.

- RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm / TMS)

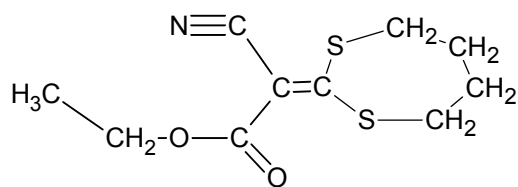
1,3 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 2,3 (m, 2H, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 3,1 (td, 4H, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 4,2 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$).

- RMN ^{13}C (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm / TMS)

14,5 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 23 (s, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 29 (s, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 62 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 96 (s, CN); 116 (s, $\text{C}=\text{C}-\text{S}$); 164 (s, $\text{C}=\text{C}-\text{CO}$); 180 (s, CO_2Et).

- La spectroscopie I.R. confirme la présence des groupements électroattracteurs cyano et ester. Les vibrations correspondantes sont observées respectivement vers 2202,6 et 1693,4 cm^{-1} .

III.1.3. Produit C (éthyle cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acétate)



- Point de fusion : 90 °C.

- RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm / TMS)

1,3 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 2,1 (m, 4H, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 3,1 (md, 4H, $2\text{(-CH}_2\text{-S)}$); 4,2 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$).

- RMN ^{13}C (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm / TMS)

14 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 29,5 (d, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 36 (d, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 62 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 98 (s, CN); 116 (s, $\text{C}=\text{C}-\text{S}$); 164 (s, $\text{C}=\text{C}-\text{CO}$); 180 (s, CO_2Et).

- La spectroscopie I.R. confirme la présence des groupements électroattracteurs cyano et ester. Les vibrations correspondantes sont observées respectivement vers 2210,3 et 1701,1 cm^{-1} .

(Les spectres correspondant sont présentés dans l'annexe)

III.1.4. Solubilité des produits

La solubilité des produits était de $0,843 \text{ g.L}^{-1}$ pour le produit A, $0,574 \text{ g.L}^{-1}$ pour le produit B et pour le produit C le moins soluble elle est de $0,111 \text{ g.L}^{-1}$.

III.2. Etude gravimétrique

➤ Influence du temps d'immersion

Des expériences sur des plaques de cuivre immergées dans des solutions d'acide nitrique de concentration 3 mol.L^{-1} , sans et avec addition de différents inhibiteurs de concentration $10^{-3} \text{ mole.L}^{-1}$, dans des conditions de température 25 °C et pendant des durées variées ont été réalisées.

On remarque (figure III.1) que la perte de masse est considérable avec le temps dans la solution qui contient HNO_3 seul tandis qu'elle est très faible voir même négligeable dans les solutions qui contiennent les inhibiteurs. Après trois heures et trente minutes la perte de masse est de $100,3 \text{ mg / cm}^2$ pour la solution d'acide seul, tandis qu'elle ne dépasse pas $6.10^{-3} \text{ mg / cm}^2$ pour les solutions qui contiennent les inhibiteurs.

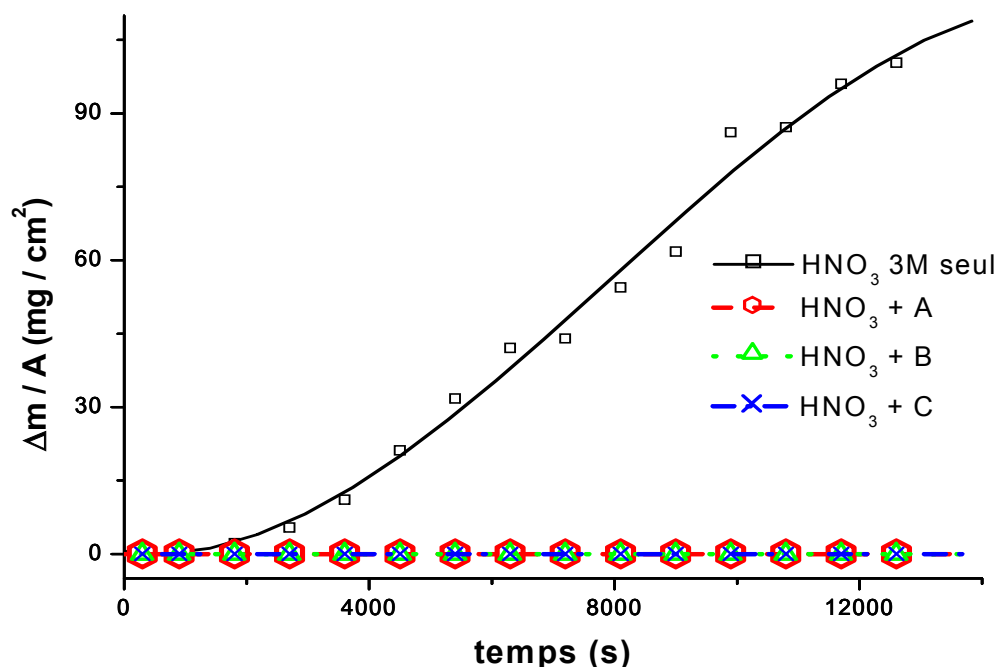


Figure III.1. Perte de masse en fonction du temps des plaques de cuivre plongées dans des solutions de HNO_3 , 3 mol.L^{-1} seul et avec $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ des différents inhibiteurs (A, B et C) à 25 °C .

Au cours du temps la perte de masse se diffère dans les solutions qui contiennent les différents inhibiteurs (figure III.2), ce qui montre que l'efficacité inhibitrice de ces trois produits n'est pas la même. On remarque que B et C sont plus efficaces que A avec une faible différence entre ces deux premiers.

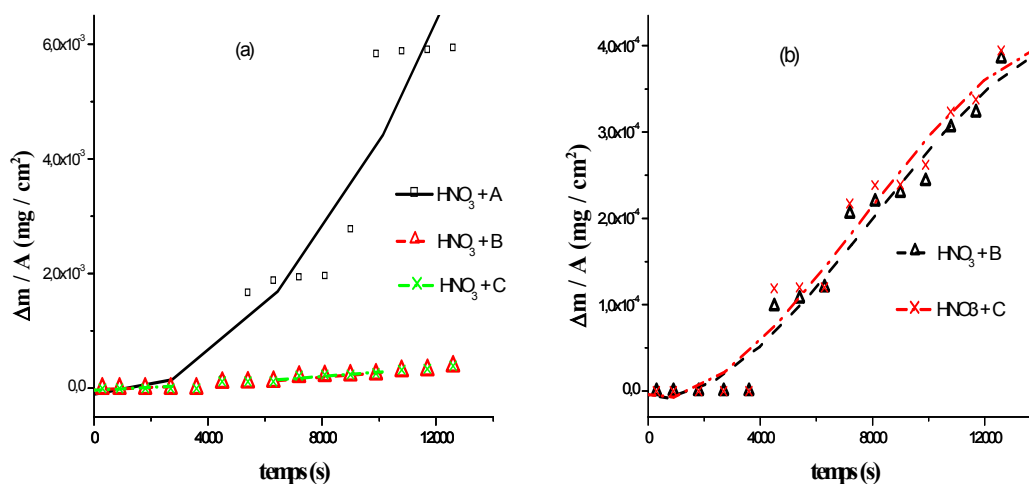


Figure III.2. Perte de masse en fonction du temps des plaques de cuivre plongées dans des solutions de HNO_3 , 3 mol.L^{-1} avec $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de A, B et C (a) et de B et C (b) à 25°C .

Pour voir l'effet des différents inhibiteurs pendant des durées d'immersion plus prolongées, on a réalisé des essais sur des plaques de cuivre plongé dans les solutions d'acide nitrique de concentration 3 mol.L^{-1} avec addition de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de chaque inhibiteur (A, B et C) (figure III.3).

On remarque que lors des premières 24 heures la perte de masse dans la solution qui contient A est plus grande que celle qui contient B et C. Dans ce cas le produit C est le meilleur inhibiteur avec les plus faibles valeurs de la perte de masse.

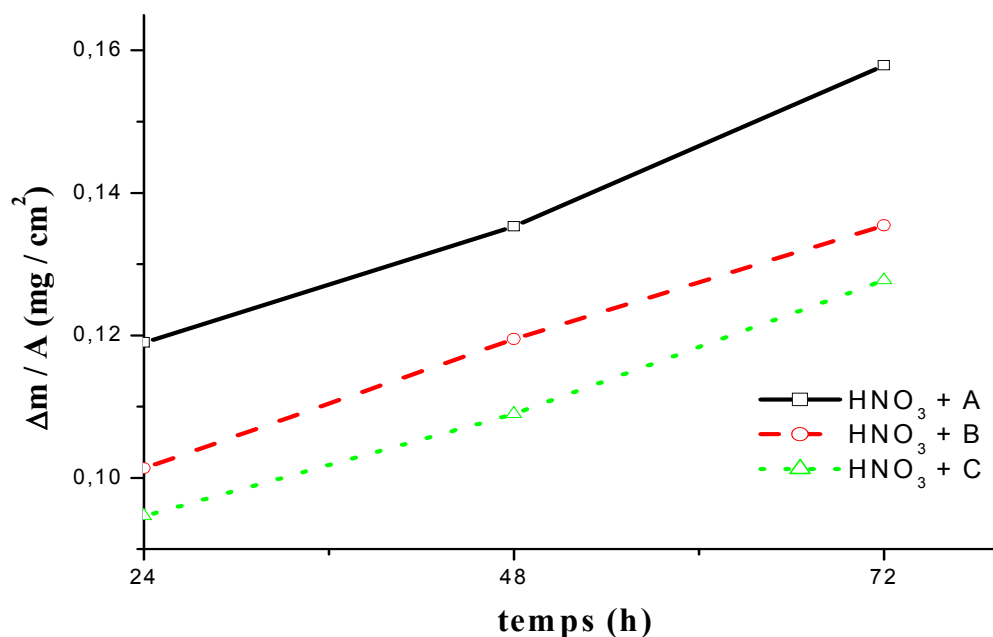


Figure III.3. Perte de masse en fonction du temps des plaques de cuivre plongées dans des solutions de HNO_3 , 3 mol.L^{-1} avec $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ des différents inhibiteurs (A, B et C) pendant 72 h.

III.3. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail sont les méthodes stationnaires.

III.3.1. Potentiel libre

La figure III.4 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps, pour des solutions de HNO_3 3 mol.L^{-1} seul et avec addition de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de chaque inhibiteur A, B et C à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'électrode avec formation de produits de corrosion. La stabilité du potentiel libre à une valeur de 56 mV est atteinte après 15 min d'immersion. Pour les essais réalisés en

présence d'inhibiteur, on observe une diminution du potentiel, pour le produit A, après 15 min la valeur était de 35 mV et pour les produits B et C la valeur était de 19 mV.

Ce qui permet de conclure que ces trois composés déplacent le potentiel libre vers des valeurs moins positives qu'en présence d'acide nitrique seul.

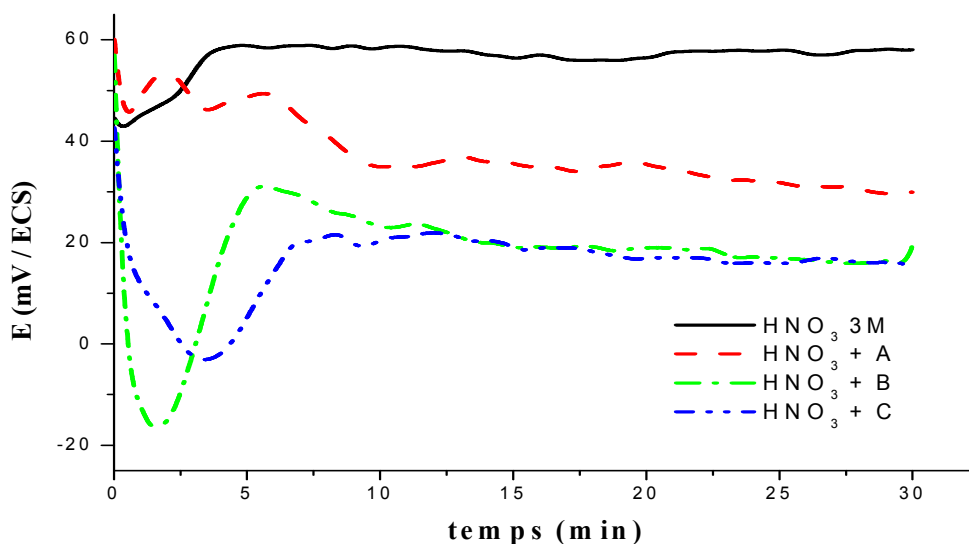


Figure III.4. Suivi du potentiel libre de cuivre immergé dans des solutions de HNO_3 3 mol.L⁻¹ seul et avec 10^{-3} mol.L⁻¹ des inhibiteurs A, B et C à 25 °C.

III.3.2. Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiodynamique, après 15 min d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte, le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. Les courbes de polarisation en absence et en présence des trois inhibiteurs (A, B et C), à une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹, en milieu HNO_3 3 mol.L⁻¹ à 25 °C sont représentés sur la figure III.5. La représentation de Tafel de la caractéristique stationnaire consiste à porter le logarithme décimal de la valeur absolue de la densité de courant en fonction de la tension.

On remarque que l'addition des composés étudiés (A, B et C) diminue les densités de courant anodique et cathodique, ce qui indique que les produits testés peuvent être considérés comme des inhibiteurs mixtes.

Dans la branche cathodique, sans inhibiteur, on note un mécanisme diffusionnel caractérisé par un palier diffusionnel qui demeure avec l'ajout du produit A, mais il

disparaît complètement avec l'ajout du produit C et disparaît dans le domaine du potentiel plus négatif que -0,1 V pour le produit B.

Dans la branche anodique, en remarque que l'ajout de produit B provoque la plus grande diminution de la densité du courant ce qui indique qu'il est le plus efficace comme inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L^{-1} , suivi par le produit C. Le produit A est le moins efficace.

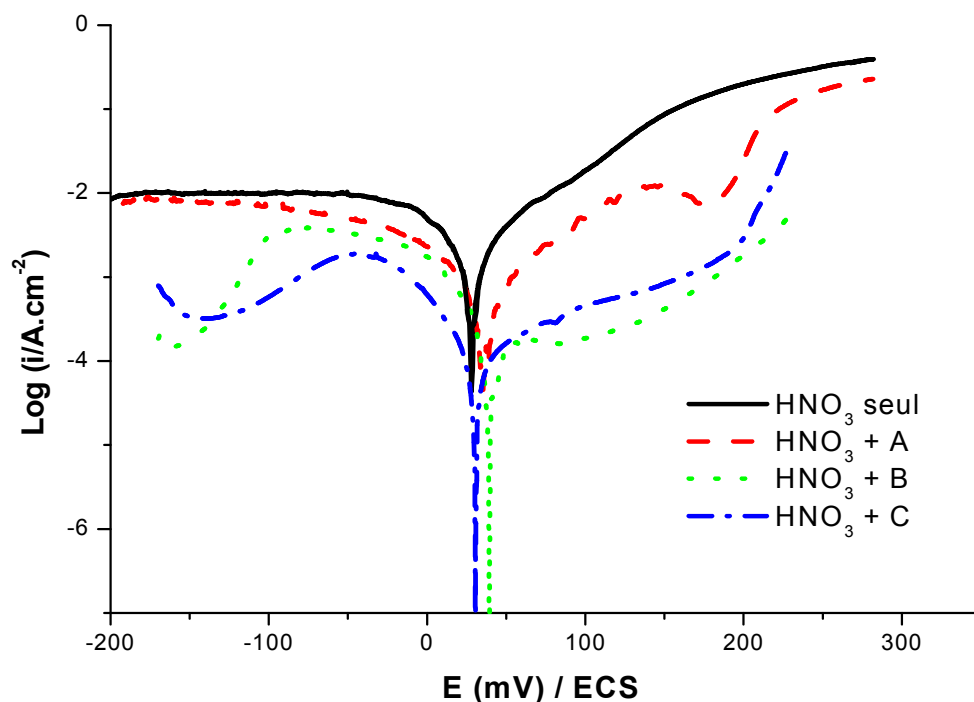
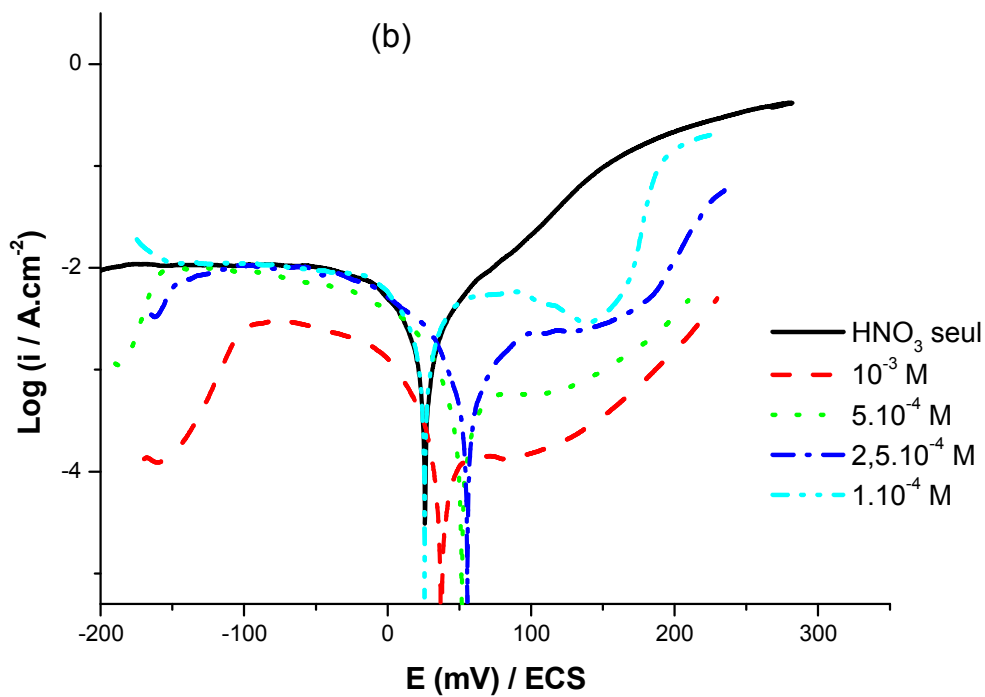
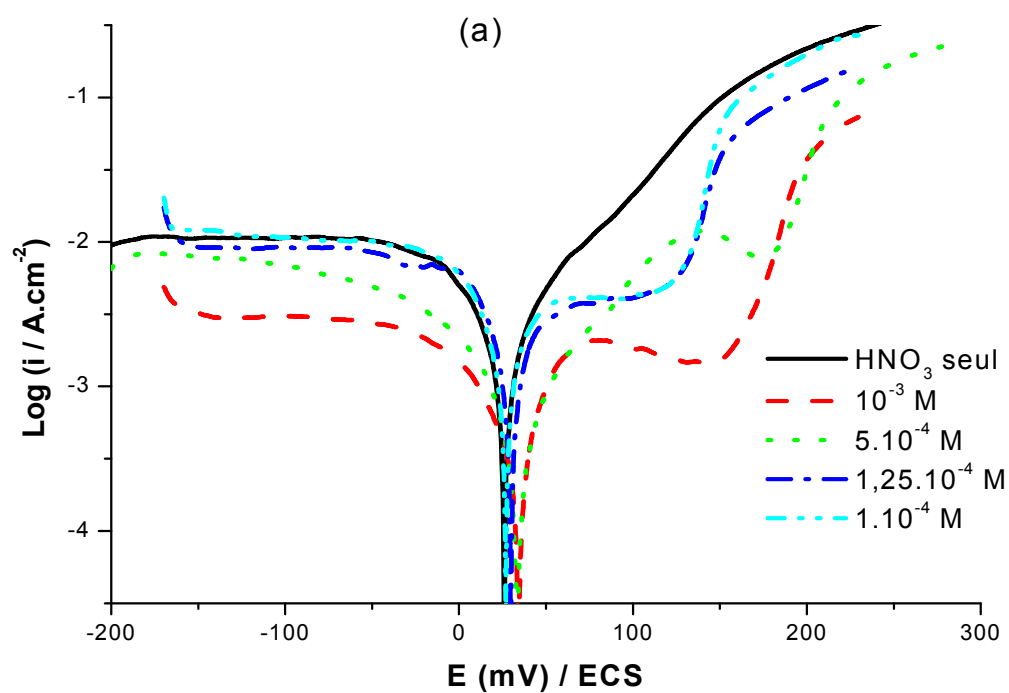


Figure III.5. Courbe de polarisation du cuivre dans HNO_3 , 3 mol.L^{-1} sans et avec adition de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ des inhibiteurs A, B et C à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.3.2.1. Effet de la concentration

La figure III.6 présente les courbes de polarisation du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L^{-1} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en absence et en présence de différentes concentrations de A (a), B (b) et C (c) comprises entre $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'évolution des courbes $\text{Log } |i| = f(E)$ en fonction de la concentration des différents inhibiteurs est presque identique, à de fortes concentrations en remarque un abaissement remarquable des courants cathodiques et anodiques, qui diminue progressivement avec la dilution.



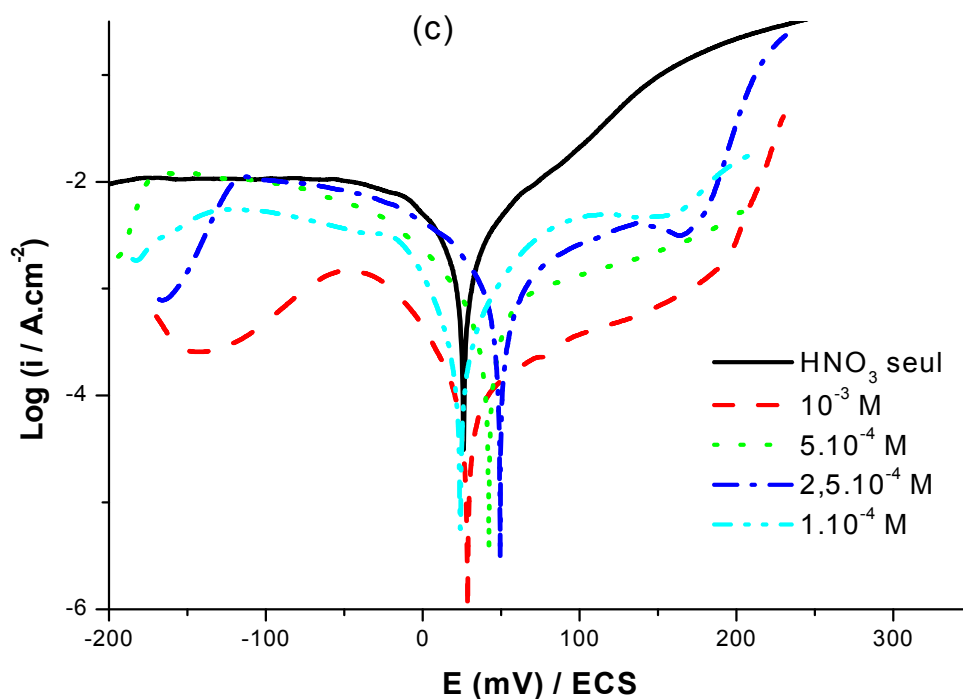


Figure III.6. Courbe de polarisation du cuivre dans HNO₃ 3 mol.L⁻¹ sans et avec addition de différentes concentrations de: A (a), B (b) et C (c).

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodique et cathodique (B_a et B_c), la résistance de polarisation (R_p) et l'efficacité d'inhibition (EI %) pour différent concentration du A, B et C à 25 °C sont reportés dans le Tableau III.1.

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit

$$EI \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \times 100$$

Ou I_{corr} et I_{corr}^{inh} sont les valeurs de densité de courant du cuivre immergé en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau III.1. Paramètre électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de cuivre dans HNO_3 , 3 mol.L^{-1} sans et avec addition de différentes concentrations de A, B et C, à 25°C

inhibiteur	Concentration ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm^2)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	B_a (mV)	$-B_c$ (mV)	V_{corr} (mm/an)	EI%
HNO_3 seul		30	1,992	6,7	85	193	24,0	
A	10	29	0,650	27,9	78	100	7,6	67,3
	5	36	0,874	17,6	98	139	10,2	56,1
	2,5	32	1,120	5,4	137	33	13,1	43,8
	1,25	28	1,304	4,4	160	34	15,2	34,5
	1	29	1,375	4,3	41	30	16,0	31,0
	0,5	31	1,976	5,2	131	117	23,1	0,8
B	10	53,	0,221	18,6	132	24	2,6	88,9
	5	57	0,343	10,3	31	25	4,0	82,8
	2,5	48	0,489	22,4	246	47	5,7	75,5
	1,25	28	1,493	2,8	31	28	17,4	25,0
	1	34	1,545	4,1	40	42	18,0	22,4
	0.5	28	1,793	6,3	68	53	20,9	10,0
C	10	30	0,225	73,6	220	64	2,7	88,7
	5	26	0,362	27,9	55	38	4,2	81,8
	2,5	44	0,539	22,0	120	66	6,3	72,9
	1,25	28	0,658	13,8	52	42	7,7	67,0
	1	37	0,665	9,1	42	32	7,8	66,6
	0,5	25	1,885	27,4	192	258	22,0	5,4

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que le produit B possède la valeur la plus grande de l'efficacité inhibitrice (88,9 %) et peut être considéré le meilleur inhibiteur. Le produit A est le moins efficace comme inhibiteur puisque il montre la plus faible valeur d'efficacité inhibitrice (67,3 %). L'efficacité inhibitrice du B (88,9 %) dépasse légèrement celle de C (88,7 %) on peut dire qu'ils sont comparables.

III.3.2.2. Effet de la température

La température a un effet important sur les phénomènes de corrosion, en général la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [47].

Pour voir l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur de nos composés étudiés sur la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L^{-1} , nous avons

effectué une étude dans l'intervalle de température de 25 à 50 °C, les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.7 et III.8.

On remarque que dans le cas de cuivre dans HNO_3 3 mol.L⁻¹ seul l'augmentation de la température de 25 °C à 50 °C a provoqué une augmentation de la densité de courant plus importante dans la branche cathodique que celle dans la branche anodique.

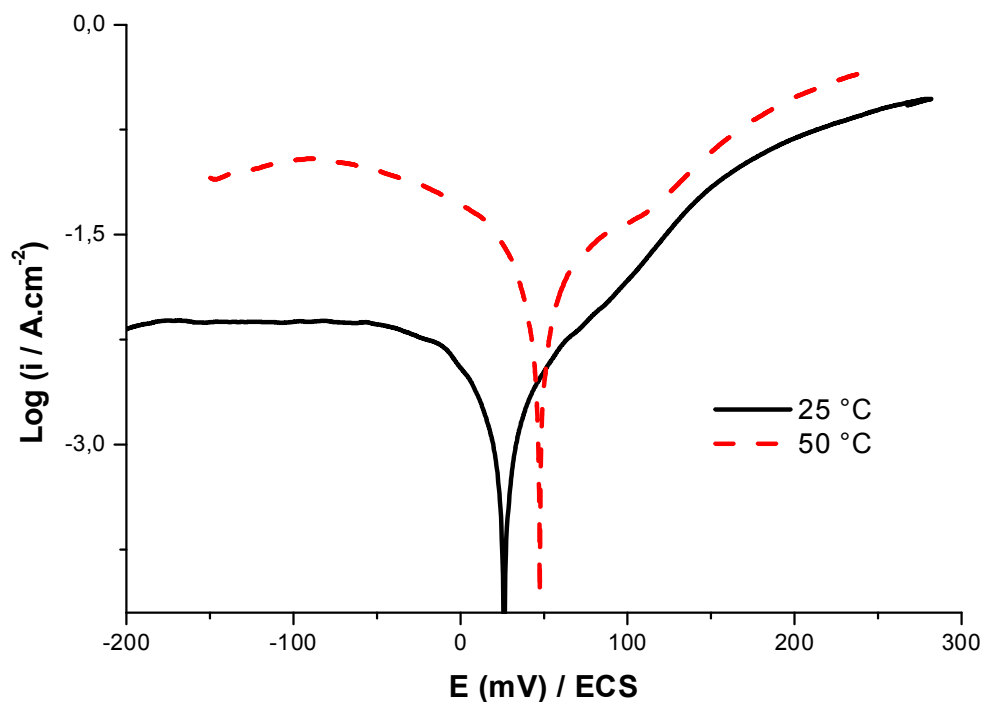


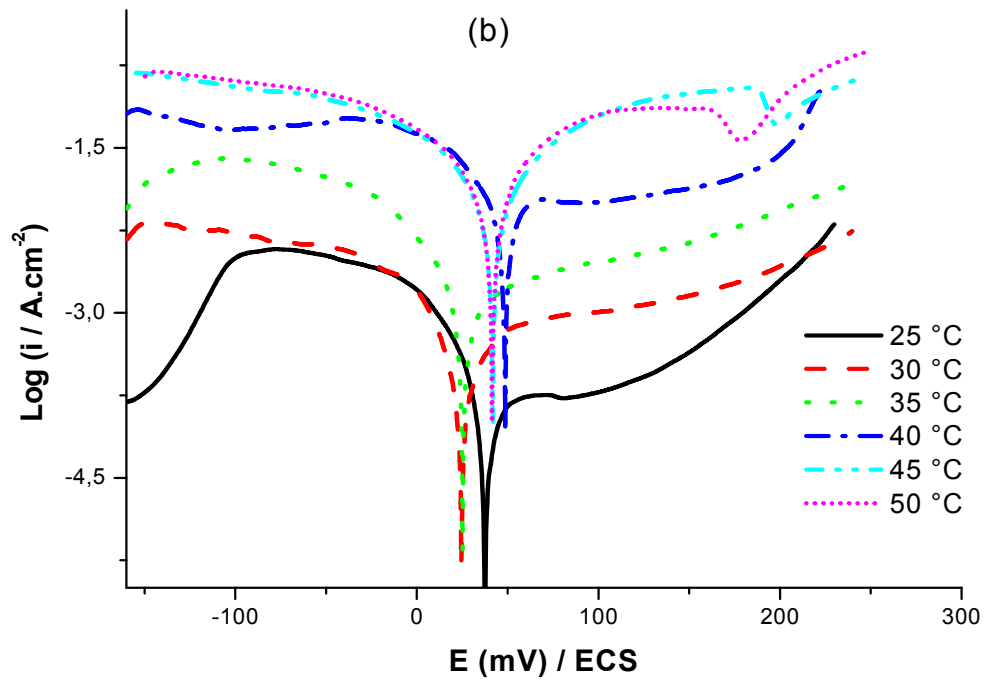
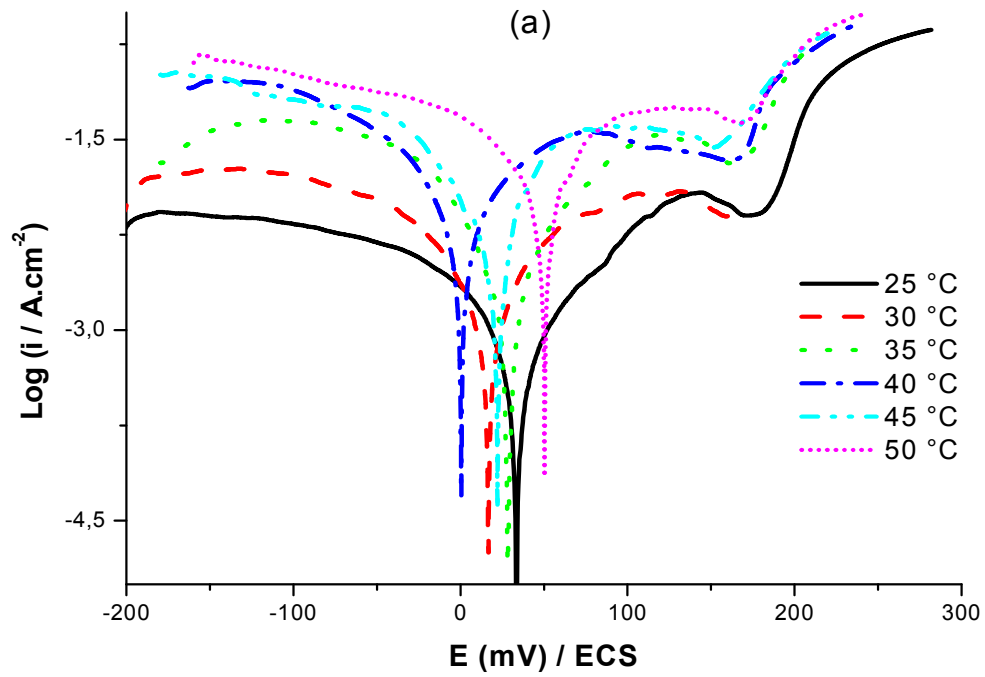
Figure III.7. Courbe de polarisation du cuivre dans HNO_3 , 3 mol.L⁻¹ à 25 °C et à 50 °C.

Dans le cas de cuivre dans HNO_3 3 mol.L⁻¹ avec addition de 10⁻³ mol.L⁻¹ des différents inhibiteurs, les densités du courant anodique et cathodique augmentent avec l'accroissement de la température.

L'examen de ces figures nous a permis de dégager les remarques suivantes:

- L'augmentation des densités de courant anodique et cathodique avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion du cuivre avec ce paramètre.
- Les courbes de la partie cathodique sont presque parallèles, indiquant que les réactions de réduction des espèces présentes dans le milieu, à la

surface du cuivre se fait selon le même mécanisme dans tout le domaine de température étudié.



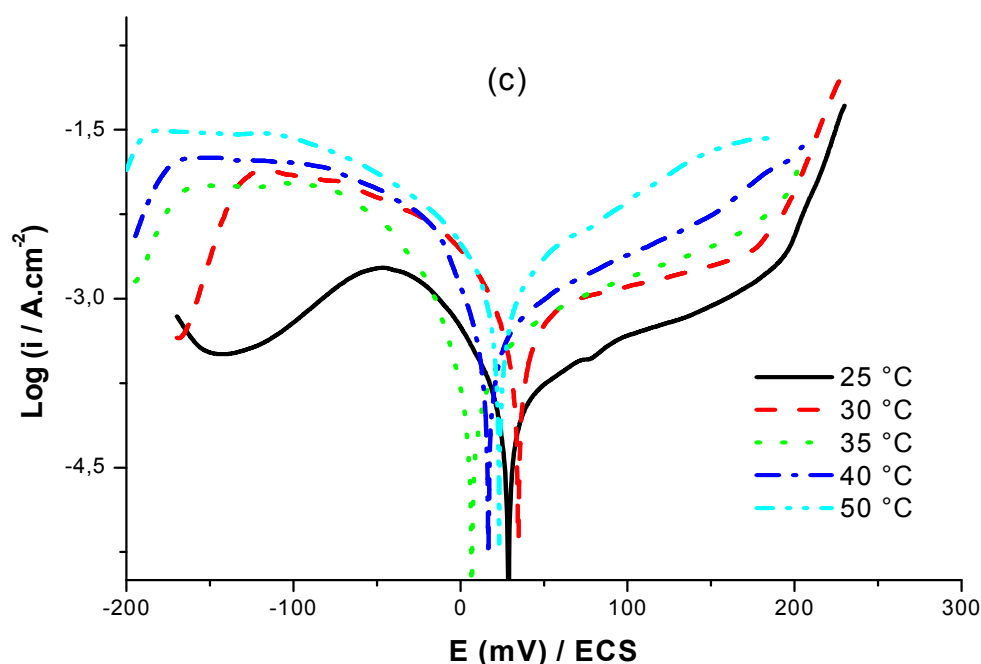


Figure III.8. Courbe de polarisation du cuivre dans HNO_3 , 3 mol.L^{-1} avec addition de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ des inhibiteurs A (a), B (b), et C (c) à différentes températures.

III.3.2.3. Résistance de polarisation

Compte tenu de l'importance du temps d'immersion, nous avons tracé les courbes de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps d'immersion (figure III.9).

Le choix de la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ des trois composés A, B et C est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale.

La résistance de polarisation en fonction du temps du cuivre dans HNO_3 3 mol.L^{-1} seul est de $98,7 \Omega.\text{cm}^2$ puis elle diminue avec le temps, après deux heures elle prend la valeur de $30,9 \Omega.\text{cm}^2$. Au contraire avec l'ajout des inhibiteurs la résistance de polarisation augmente avec le temps. Les résultats montrent que le produit (A) a la plus faible résistance de polarisation ($383,66 \Omega.\text{cm}^2$) ce qui indique qu'il est le moins efficace comme inhibiteur de la corrosion du cuivre, après deux heures elle est de $1160 \Omega.\text{cm}^2$, suivie par le produit (C) avec une valeur de la résistance de $772,14 \Omega.\text{cm}^2$ qui devient $1280 \Omega.\text{cm}^2$ après deux heures, le produit (B) est le meilleur inhibiteur, selon les résultats de la résistance de polarisation avec une valeur de $895,55 \Omega.\text{cm}^2$ et après deux heures d'immersion elle atteint la valeur de $1460 \Omega.\text{cm}^2$.

L'efficacité inhibitrice est déterminée à partir des valeurs de la résistance de polarisation R_p pour une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ de différents inhibiteurs, par la relation suivante:

$$EI\% = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) * 100$$

où R_p^0 et R_p représentent respectivement les résistances de polarisation en absence et en présence d'inhibiteurs.

Les résultats obtenus sont: pour le produit A le moins efficace l'efficacité est de 74.24 %, ensuite il vient du produit C avec une efficacité de 87.23 % et celle du produit B est de 88.98 % c'est le meilleur inhibiteur. Ce classement des inhibiteurs selon leurs pouvoirs protecteurs est en bon accord avec celui obtenu en utilisant les valeurs de la densité de courant (voir tableau III.1 dessus).

Le changement de R_p est vraisemblablement dû au déplacement des molécules d'eau par l'adsorption des anions de l'acide sur la surface du cuivre, ce qui modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption des molécules organiques (sous forme de cations) sur la surface métallique diminuant la vitesse des réactions de dissolution [48].

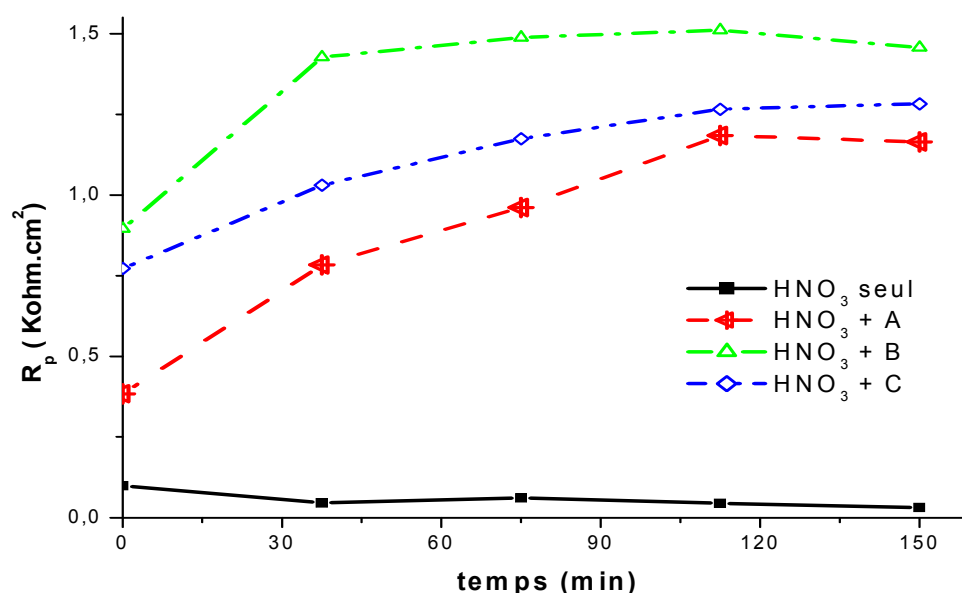


Figure III.9. Résistance de polarisation du cuivre dans HNO₃ 3 mol.L⁻¹ sans et avec addition de 10^{-3} mol.L⁻¹ de différents inhibiteurs A, B et C.

III.4. Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer l'hypothèse que l'action des inhibiteurs A, B et C est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relevé des courbes de polarisation, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption.

Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R). Différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (tableau III.2).

Tableau III.2. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorptions (Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin) des trois produits (A, B et C)

Isotherme d'adsorption	Coefficient de corrélation R		
	Produit A	Produit B	Produit C
Langmuir	0,999	0,949	0,984
Freundlich	0,755	0,937	0,707
Temkin	0,965	0,948	0,826
Frumkin	0,991	0,985	0,972

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation 1 :

$$\theta_i = \frac{b_L C_i}{1 + b_L C_i} \quad (1)$$

C_i concentration de l'espèce i , θ_i taux de recouvrement de la surface par l'espèce i et b_L coefficient d'adsorption.

θ_i représente la fraction de sites occupés de la surface :

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

N_i nombre de sites occupés par l'espèce adsorbée et N_0 nombre total de sites par unité de surface. Après réarrangement, l'équation (1) devient :

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = \log C_i + \log b_L \quad (2)$$

Avec

$$\log b_L = -1,74 - \frac{\Delta G_{ad}^0}{2,3RT} \quad (3)$$

Et donc l'isotherme d'adsorption de Langmuir se présente graphiquement comme une fonction linéaire de type $y = a x + k$ où $x = \log C_i$, $y = \log \theta_i / (1 - \theta_i)$, $k = \log b_L$ et $a = 1$ (pente de 45°).

D'après Damaskin [49] le taux de recouvrement θ_i peut être déterminé par la formule:

$$\theta_i = 1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^0}$$

Où I_{corr}^0 et I_{corr} sont respectivement le courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur, si l'on suppose qu'en présence d'inhibiteur le mécanisme des réactions électrochimiques n'est pas fondamentalement modifié.

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de chaque inhibiteur doit être préalablement déterminé.

Le tableau suivant représente les paramètres de Langmuir.

Tableau III.2. Calcul des paramètres de Langmuir des inhibiteurs A, B et C en milieu HNO₃ 3 mol.L⁻¹ à 25 °C

inhibiteur	C (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	$\theta = 1 - (I_{corr} / I_{corr}^0)$	$\theta / (1-\theta)$
A	1,000	0,7	2,1
	0,500	0,6	1,3
	0,250	0,4	0,8
	0,125	0,3	0,5
	0,100	0,3	0,4
B	1,000	0,9	8,0
	0,500	0,8	4,8
	0,250	0,7	3,1
	0,125	0,2	0,3
	0,100	0,2	0,3
C	1,000	0,9	7,9
	0,500	0,8	4,5
	0,250	0,7	2,7
	0,125	0,7	2,0
	0,100	0,7	2,0

Le tracé de l'isotherme d'adsorption de Langmuir obtenu à partir de l'équation 2 et des valeurs données dans le tableau III.2, est reporté sur la figure III.10.

La courbe log [$\theta / (1-\theta)$] en fonction de log C des composés A, B et C est linéaire, cela montre qu'ils suivent l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

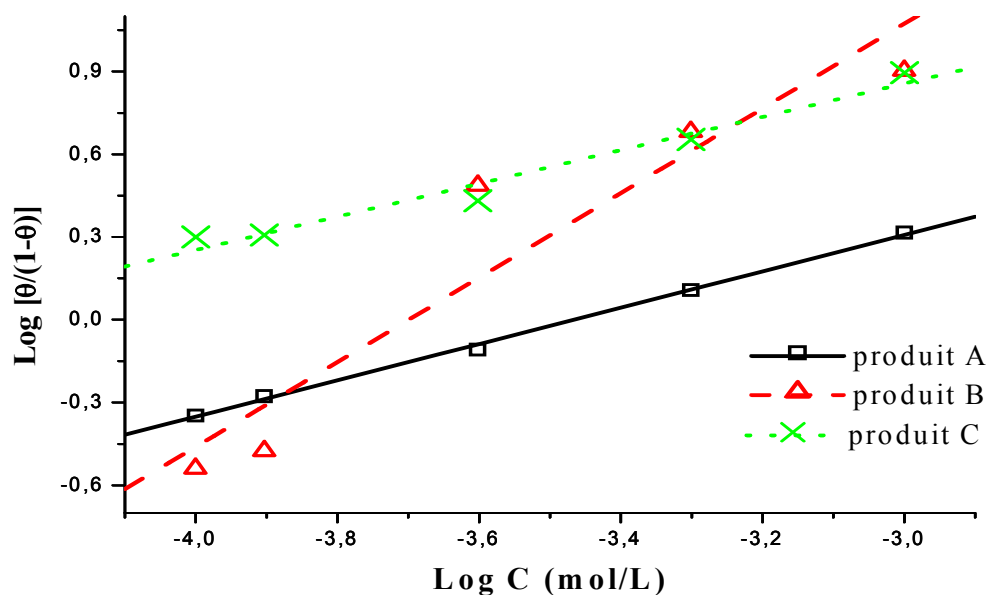


Figure III.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans HNO₃ 3 M en présence des différents inhibiteurs à 25 °C.

La détermination de l'enthalpie libre d'adsorption standard, ΔG_{ad}^0 à partir des données électrochimiques. Elle est reliée au taux de recouvrement par l'équation 3. Le tableau III.3 regroupe les grandeurs thermodynamiques $\log b_L$ et ΔG_{ad}^0 , obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption standard (ΔG_{ad}^0) indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur le cuivre. Généralement, les valeurs de ΔG_{ad}^0 , voisines de -20 kJ mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) [50]. Les valeurs du coefficient d'adsorption b_L des inhibiteurs A, B et C sont dans l'ordre croissant suivant $b_L (A) < b_L (C) < b_L (B)$, cela est en bon accord avec le classement des inhibiteurs selon les mesures gravimétriques et électrochimiques. On conclut que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement du coefficient d'adsorption.

Tableau III.3. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) des inhibiteurs sur le cuivre

inhibiteur	Log b_L	ΔG_{ads}^0 (Kj.mol ⁻¹)
A	2,28132	-10,0
B	5,67283	-18,4
C	2,66412	-10.9

III.5. Spectrophotométrie UV-Visible

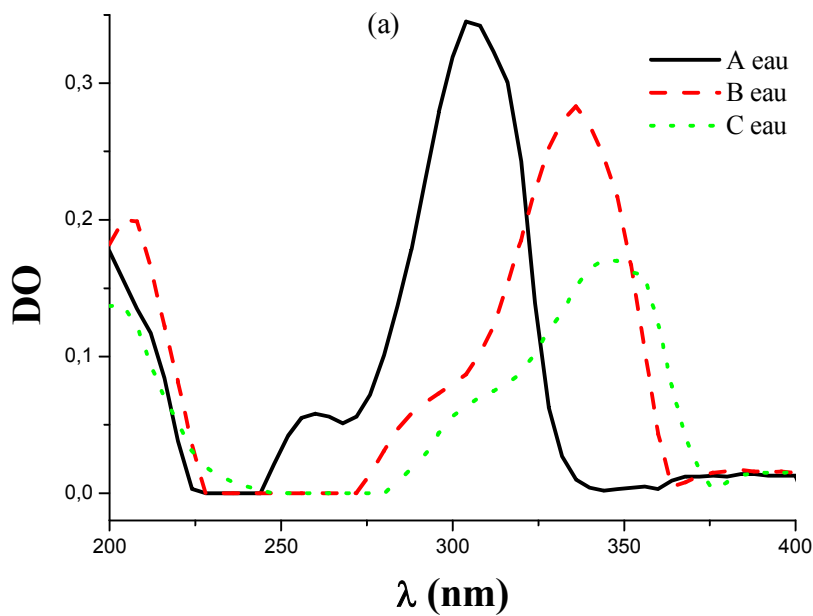
L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à des groupements insaturés covalent appelés chromophores (C=C, C=O, C-S, C≡N...).

Les spectres UV-visible de ces dithioacétals de cétène examinés en milieu acide nitrique avec ajout d'ions cuivre (II) (figure.III.11.c) nous permettent de constater que l'addition de Cu^{2+} provoque une apparition d'une nouvelle bande d'absorbance à environ 224 nm. Ce résultat met en évidence la formation de complexes de type Cu(II) – dithioacétal de cétène en solution.

Ce résultat nous permet également de proposer un mécanisme d'inhibition basé sur l'oxydation du cuivre en Cu (I) ou en Cu (II) suivi par la formation d'un

complexe de coordination entre les atomes du soufre, de l'oxygène et de l'azote et les ions du cuivre à la surface métallique; ce qui explique les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 estimées pour l'adsorption de ces trois composés.

Ainsi, les molécules des inhibiteurs étudiés pourraient en premier lieu, être adsorbées physiquement 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.



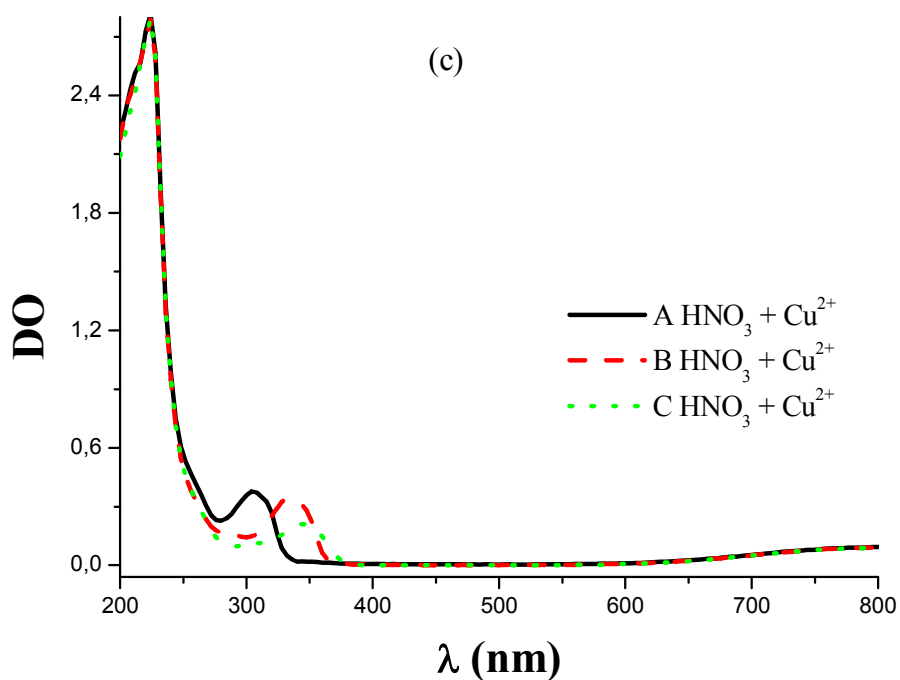
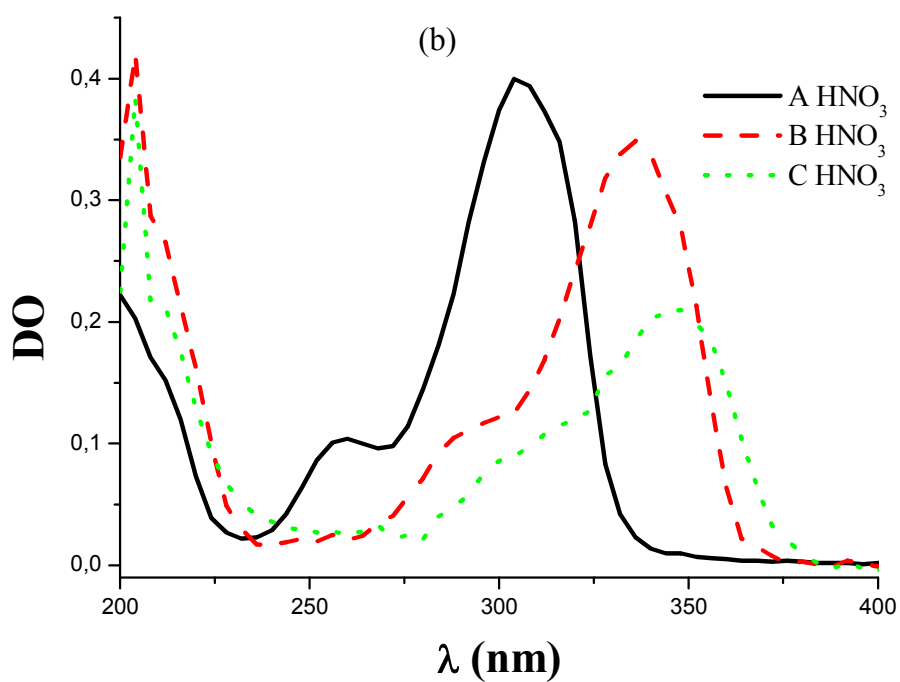


Figure III.11. Les spectres UV-Visible des produits A, B et C dan l'eau distillée (a), l'acide nitrique (b) et l'acide nitrique plus sulfate de cuivre pentahydraté (c).

III.5. Conclusion

D'après les mesures gravimétriques et électrochimiques les trois produits possèdent un caractère inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L⁻¹.

Les résultats obtenus par gravimétrie ont permis de déduire que les trois produits à savoir l'éthyle cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acétate (A), l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (B) et l'éthyle cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acétate (C) ont un pouvoir protecteur satisfaisant pour le cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L⁻¹. En présence des trois produits dans le milieu avec une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ à 25 °C, pendant trois heures et demi d'immersion des plaques du cuivre on ne remarque aucun changement significatif de la masse.

Les courbes de polarisation potentiodynamique et le tracé de la résistance de polarisation en fonction du temps ont permis de classer les produits selon leur pouvoir inhibiteur, le produit B avec la plus grande valeur de la résistance de polarisation est le meilleur inhibiteur avec une efficacité de 89 %, puis vient le produit C avec une efficacité de 87 % et le produit A de plus faible valeur de la résistance de polarisation est le moins efficace de ces trois produits; son efficacité est de 74 %.

Ces trois inhibiteurs sont de type mixte, ils s'adsorbent à la surface du cuivre suivant l'isotherme de Langmuir. Les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption confirment qu'ils s'adsorbent spontanément sur la surface du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L⁻¹.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'effet inhibiteur de trois composés appartenant à la famille des dithioacétals de cétène, synthétisés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques (RMN, IR), à savoir l'éthyle cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acétate (A), éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (B) et éthyle cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acétate (C), sur la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 mol.L^{-1} a été quantifié par gravimétrie et à l'aide des méthodes électrochimiques.

Les résultats obtenus, par le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, montrent que l'efficacité de B et C sont proches celle de B est de (88,9 %) pour une concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, celle de C est de 88,7 % pour la même concentration, celle de A à la même concentration ne dépasse pas 67,3 %. Les courants cathodiques et anodiques diminuent en présence des trois composés, ce qui permet de les considérer comme inhibiteurs mixtes. Cette diminution est plus importante dans le cas du composé B.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption de ces composés et la variation linéaire du logarithme de $\theta/(1-\theta)$ avec le logarithme de leur concentration montrent que ces inhibiteurs sont physisorbés spontanément sur la surface du métal, en suivant une isotherme de Langmuir.

Les courbes de la résistance de polarisation indiquent que l'efficacité de l'inhibiteur s'améliore avec la durée de l'immersion, mais l'écart d'efficacité existant entre les trois composés reste inchangé.

Pour la suite de l'étude, il conviendrait de poursuivre les essais sur la synthèse de nouveaux composés organiques, afin d'élargir la série des composés déjà obtenus. Il est envisagé également d'étendre l'utilisation de ces inhibiteurs à d'autres métaux notamment l'acier et l'aluminium. La complémentarité des méthodes électrochimiques, en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimiques, et les techniques de surface reste un outil à favoriser. Elle permettra une bonne compréhension du mode d'action de ces inhibiteurs.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages 17, Rue Hamelin 75016 PARIS
dans: www.copperbenelux.org.
- [2] M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot, *Revue des sciences de l'eau*, 8 (1995) 57-75.
- [3] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer Science+Business Media, LLC 2010.
- [4] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion (une approche scientifique et technique)*, Presses Polytechniques et universitaires, Romandes 2004.
- [5] H.E. Waldrip, *Corrosion* 4 (1948) 61.
- [6] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: Nations Association of Corrosion Engineers, 1973, p.28-41.
- [7] NACE Glossary of Corrosion-Related Terms, NACE Corrosion Engineer's Reference Book, NACE International Third Edition, 2002.
- [8] A. Fiala, thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat D'état en Chimie, Faculté des sciences, Département de Chimie Université Mentouri Constantine, 2007.
- [9] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [10] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion*, Romand (2004) 696.
- [11] Christian Fiaude, *Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques M160*.
- [12] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 75.
- [13] www.Copperbenelux.org

- [14] www.Eurocopper.org
- [15] London Metal Exchange, 2010.
- [16] Philip A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, 2010 by Taylor and Francis Group, LLC p27.
- [17] E.Bardal, Corrosion and protection, Springer 2004.
- [18] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biaï, B. Fargette, P. Naudot, Propriétés du cuivre et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, P26.
- [19] Jacques Le Coarer, Chimie: Le minimum à savoir, EDP Sciences, 2003.
- [20] A. Pintar, J. Batista, J. Levec et T. Kajiuchi, Applied Catalysis, B: Environmental, 11, 81-98. (1996).
- [21] A. C. A. de Vooy, R. A. van Santen et J. A. R. van Veen, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 154, 203-215. (2000).
- [22] F. Moran, Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux, Techniques de l'Ingénieur, Cor 1000.
- [23] Desai, M. N.; Rana, S. S., Inhibition of the corrosion of the copper in nitric acid, Anticorros. Methods Mater. 20 (1973) 2, p. 8.
- [24] A. Fiala a, A. Chibani, A. Darchen, A. Boulkamh, K. Djebbar, Applied Surface Science 253 (2007) 9347–9356.
- [25] K.F. Khaled, Sahar A. Fadl-Allah, B. Hammouti, Materials Chemistry and Physics 117 (2009) 148–155.
- [26] L. H. Madkour, M. A. Elmorsi, and M. M. Ghoneim Monatshefte für Chemie 126:1087-1095 (1995).
- [27] M. M. El-Naggar, Corrosion Science, Volume 42, Issue 5, 1 May 2000, Pages 773-784.
- [28] Lahcène Larabi, Omar Benali, Yahia Harek, Portugaliae Electrochimica Acta 24 (2006) 337-346.
- [29] K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine , S. El Issami, Materials Letters 62 (2008) 3325–3327.
- [30] K.F. Khaled, Mohammed A. Amin, Corrosion Science 51 (2009) 2098–2106.

- [31] K.F. Khaled, *Corrosion Science* 52 (2010) 3225–3234.
- [32] K.F. Khaled *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4345–4352.
- [33] Y. Abed, M. Kissi, B. Hammouti, M. Taleb b, S. Kertit, *Progress in Organic Coatings* 50 (2004) 144–147.
- [34] M. Mihit, S. El Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Ait Addi, R. Salghi, S. Kertit, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2389–2395.
- [35] M. Mihit, K. Laarej, H. Abou El Makarim, L. Bazzi, R. Salghi, B. Hammouti, *Arabian Journal of Chemistry* (2010) 3,55–60
- [36] Souad El Issami, Lahcen Bazzi, Mustapha Hilali, Rachid Salghi, Sekkou Kertit, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Volume 27, Issue 4, July-August 2002, Pages 63-72.
- [37] El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, *Corrosion Science* 50 (2008) 3439–3445.
- [38] E.M. Sherif, Su-Moon Park, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4665–4673.
- [39] G. Quartarone, T. Bellomi, A. Zingales, *Corrosion Science* 45 (2003) 715–733.
- [40] Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman, *Materials Letters* 62 (2008) 113–116.
- [41] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers Boston 2004.
- [42] D. Landolt, *corrosion et chimie de surfaces des métaux*, presses Polytechniques et Universitaire Romands, Lausanne, 1997.
- [43] B. Assouli, Thèse présenté pour obtenir le grade de docteur, Université Ibn Toafail, Kenitra Maroc et L’institut National Des Sciences Appliquées (Lyon-France) 2002.
- [44] E. Bardal, *Corrosion and Protection*, Springer-Verlag London Limited 2004.
- [45] D. Devilliers, M. Chemla, *Transfert de charge dans les systèmes inorganiques*, Techniques de l’Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques K 830.
- [46] Freund E., *Chem. Ber.* 1919, 52, 542.

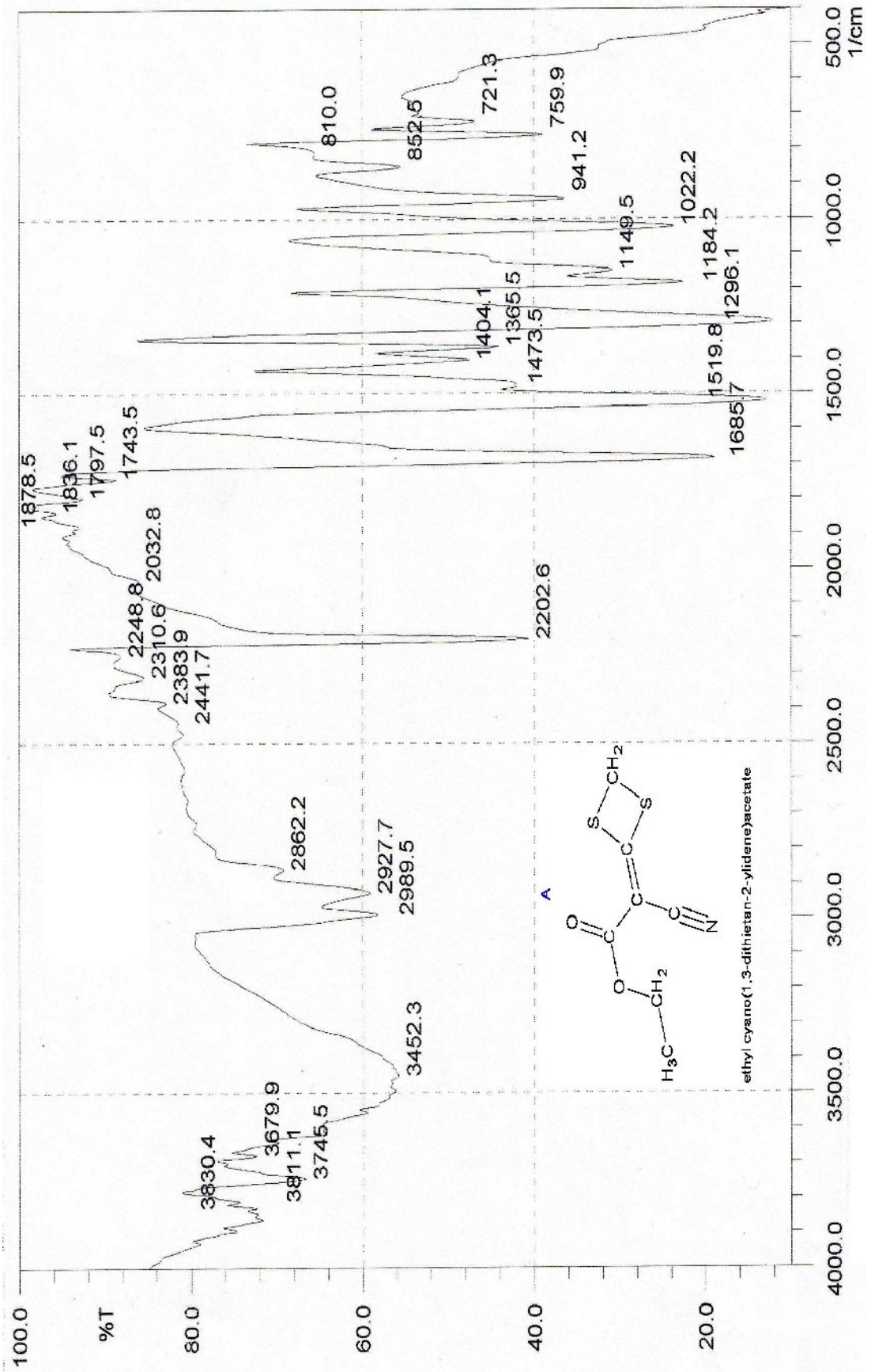
[47] F. Bentiss, Habilitation à diriger des recherches, présentée à L'université des Sciences Et Technologies De Lille, 2006.

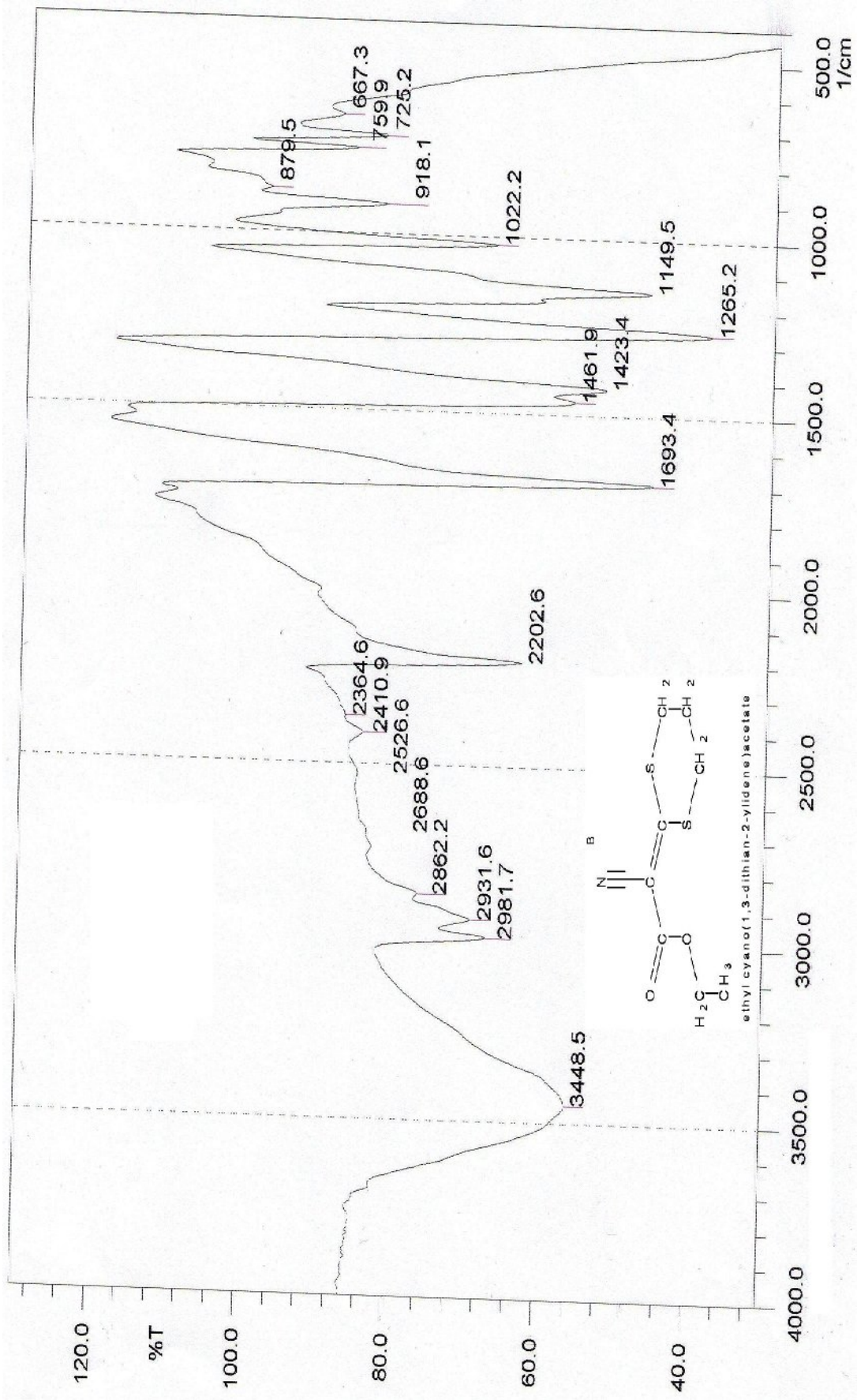
[48] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, J. Electrochem. Soc. 142, 1478 (1995).

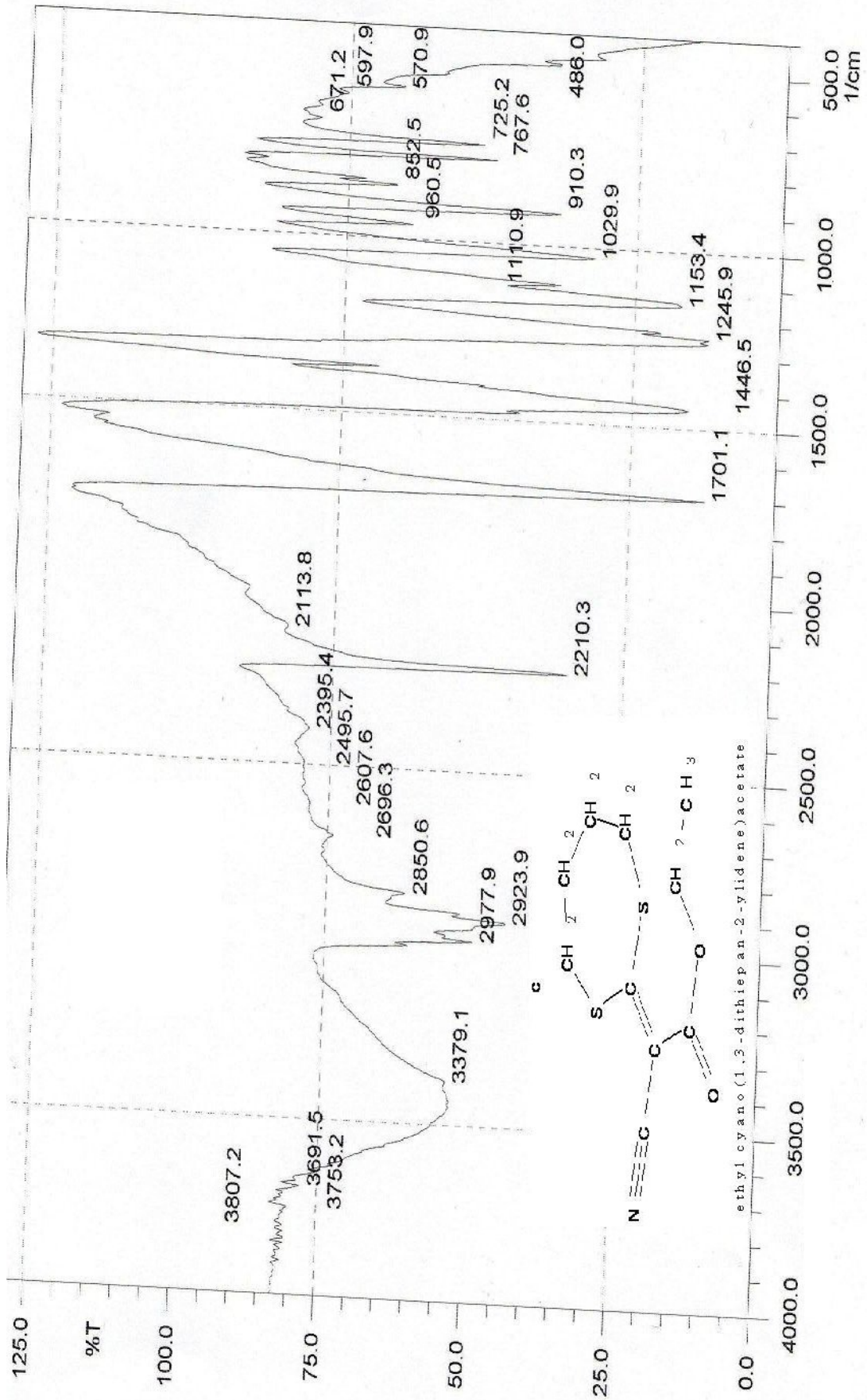
[49] B. B. Damaskin, Adsorption of organic compounds on electrodes, Plenum Press, New York, 1971.

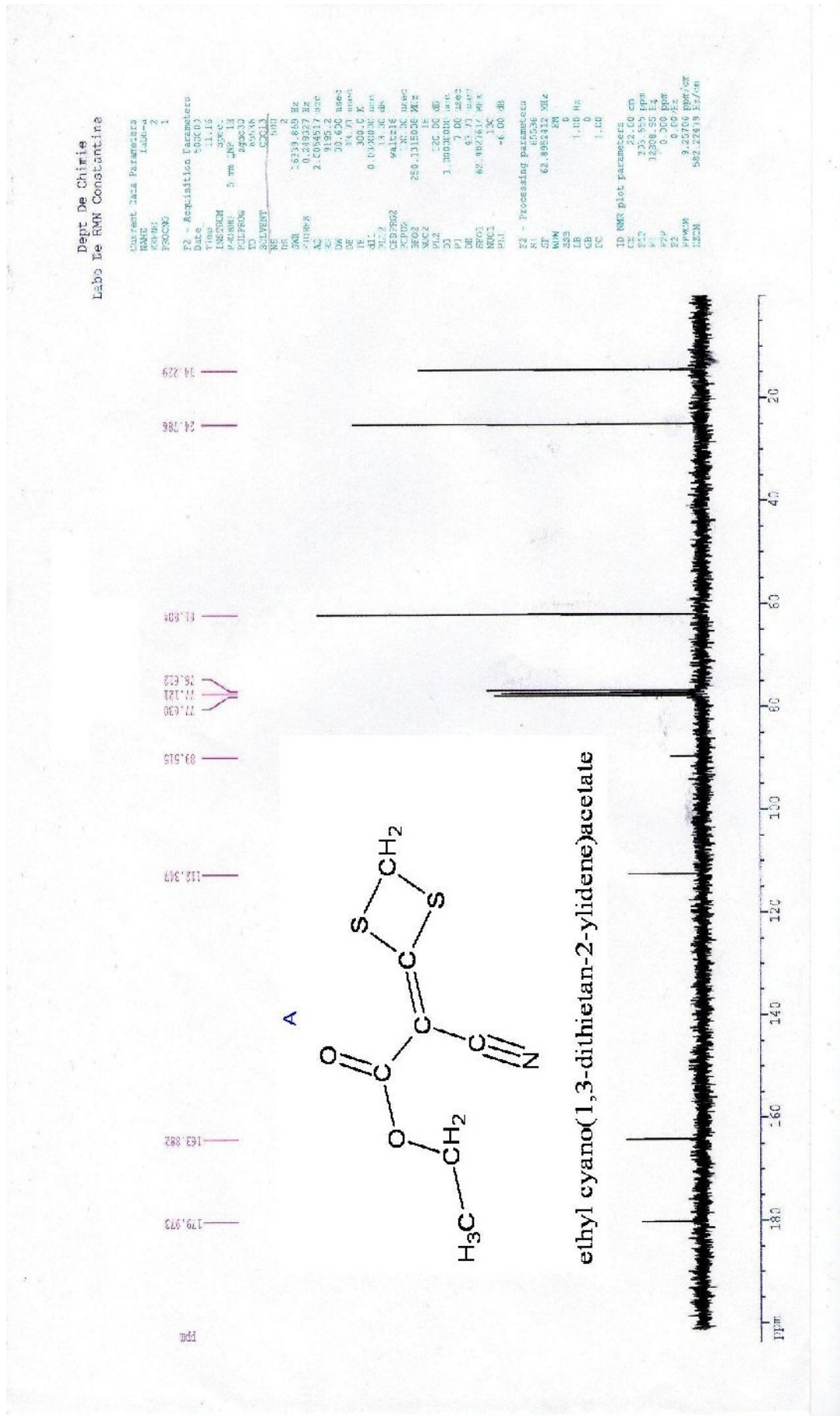
[50] Laamari My Rachid, Benzakour Jaouad, Berrekhis Fatima, Derja Ahmed, Villemin Didier, Les Technologies de Laboratoire - 2010, Volume 5, N°20.

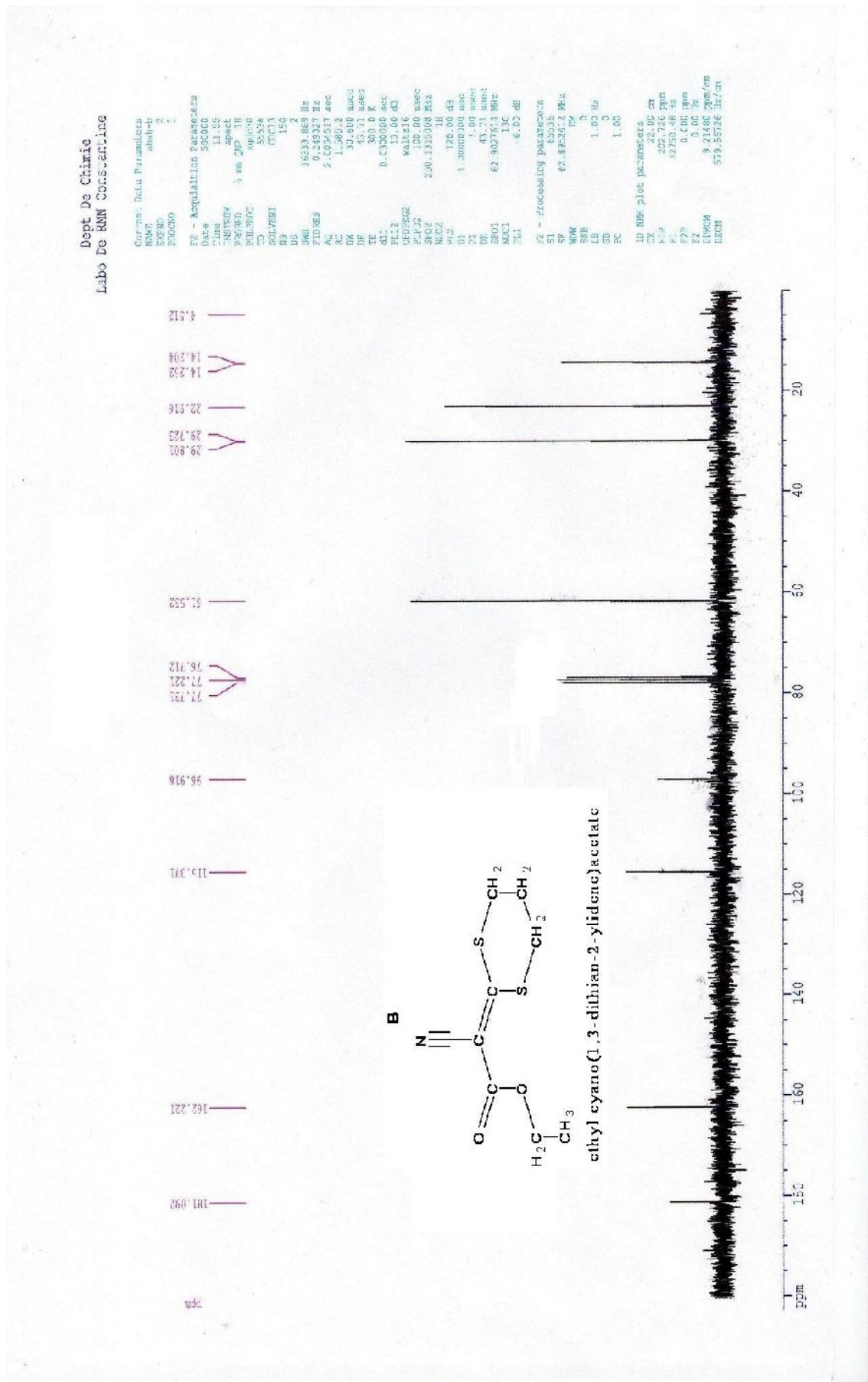
ANNEXE

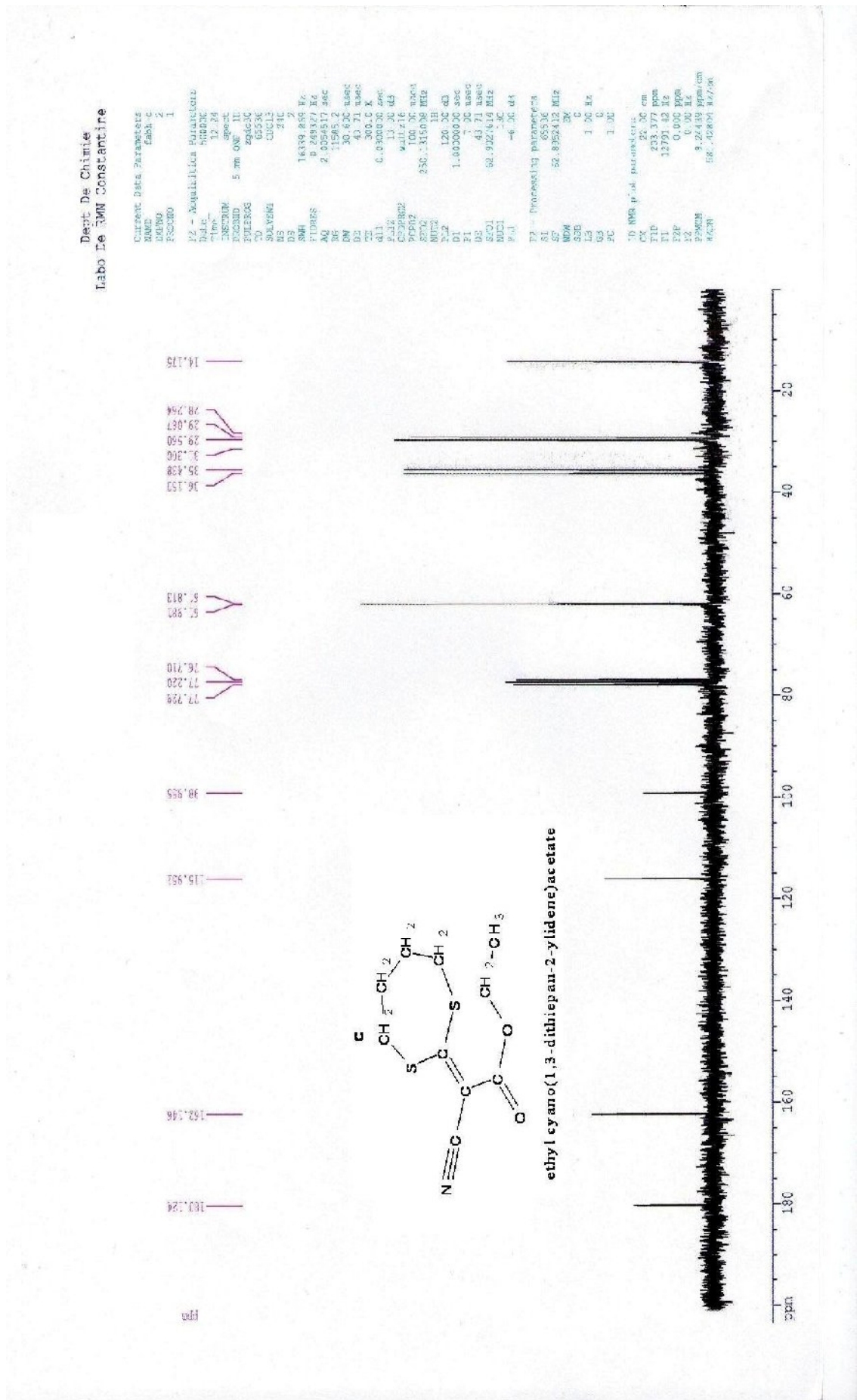


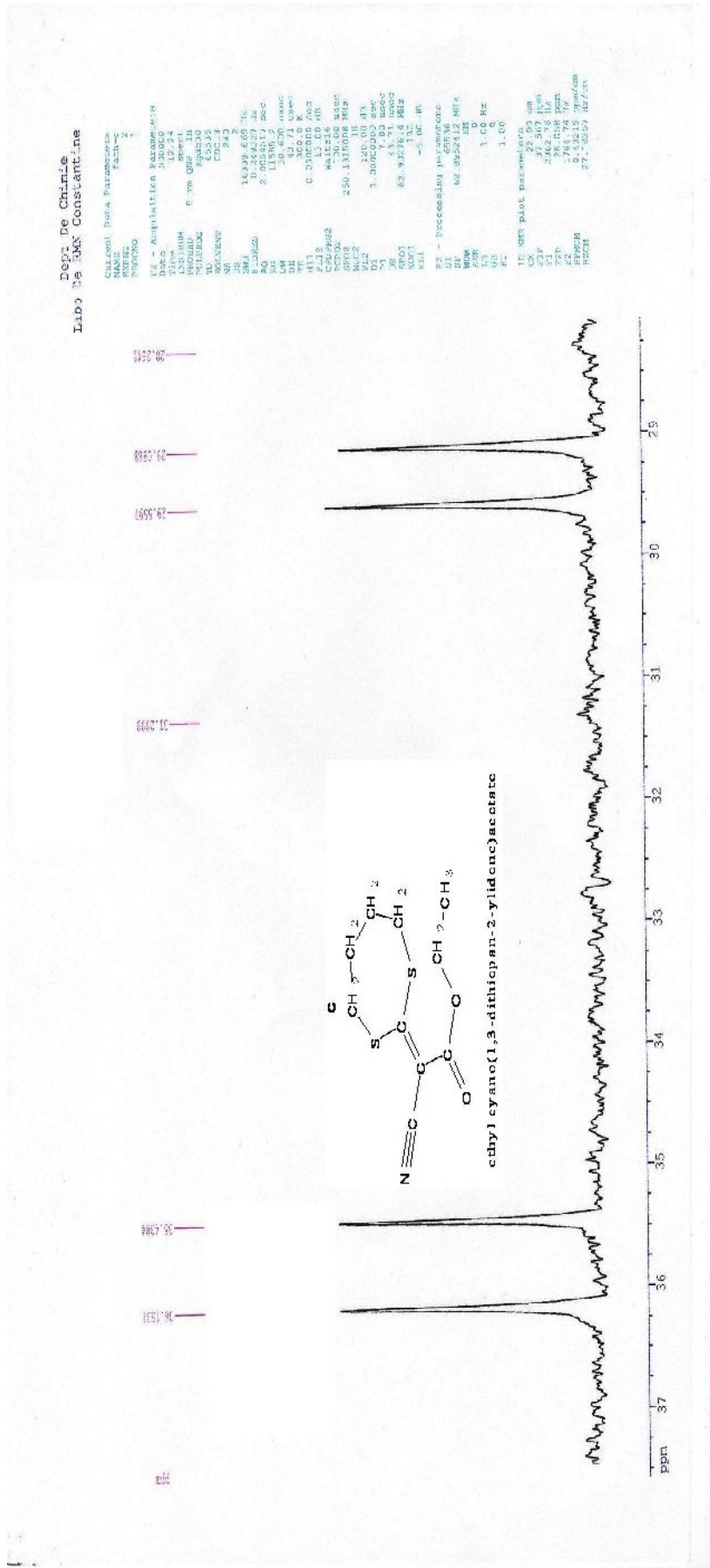


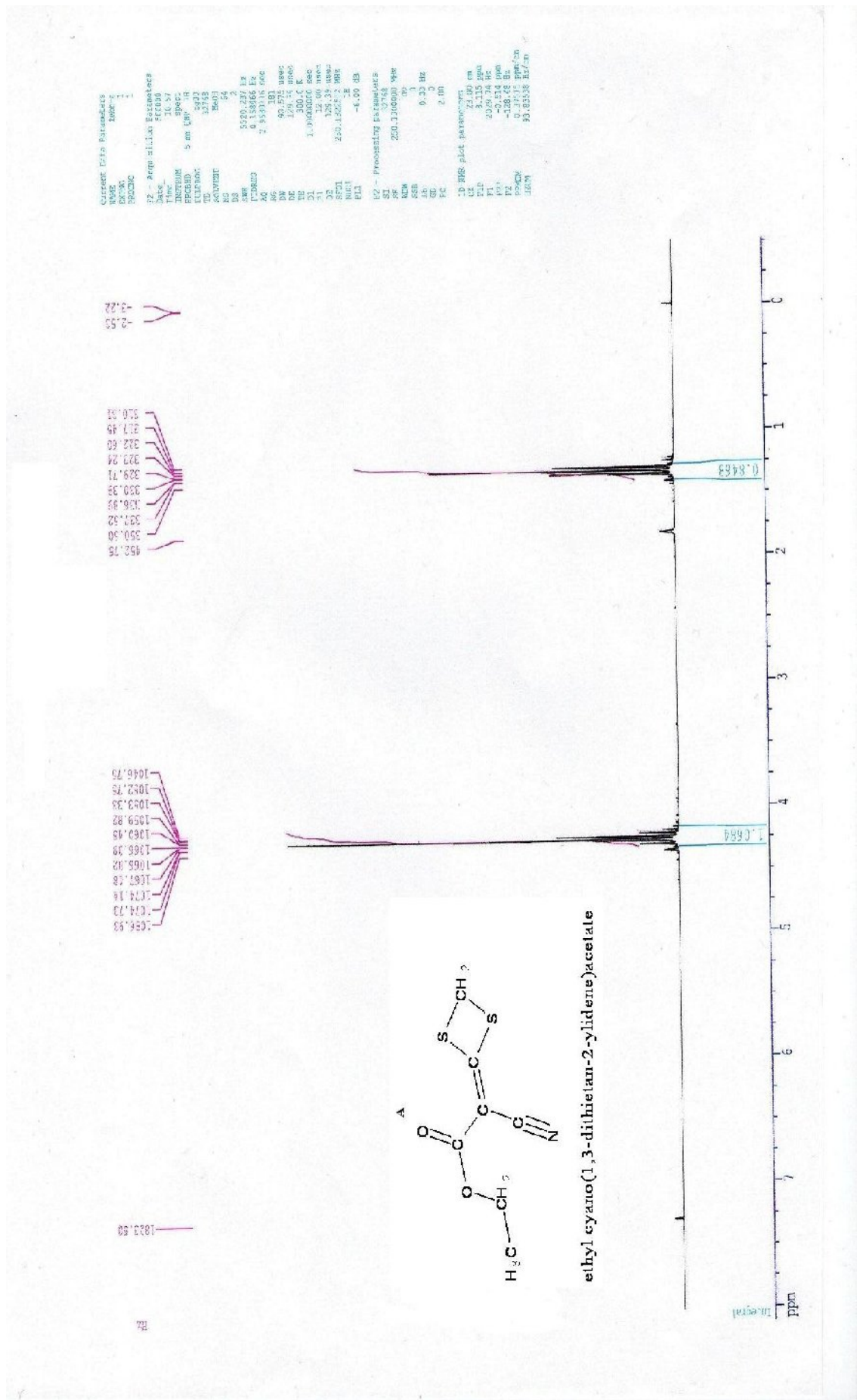


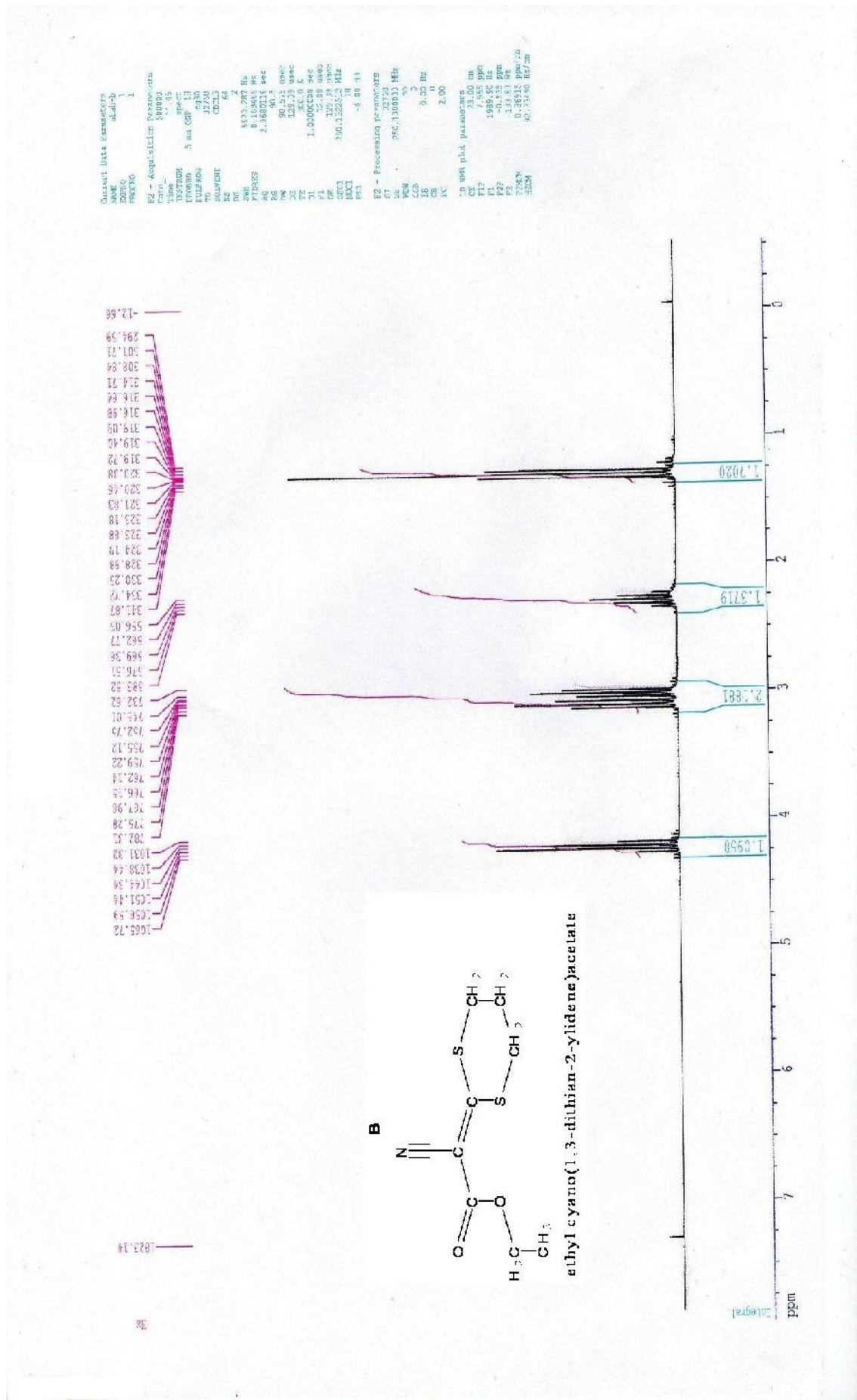


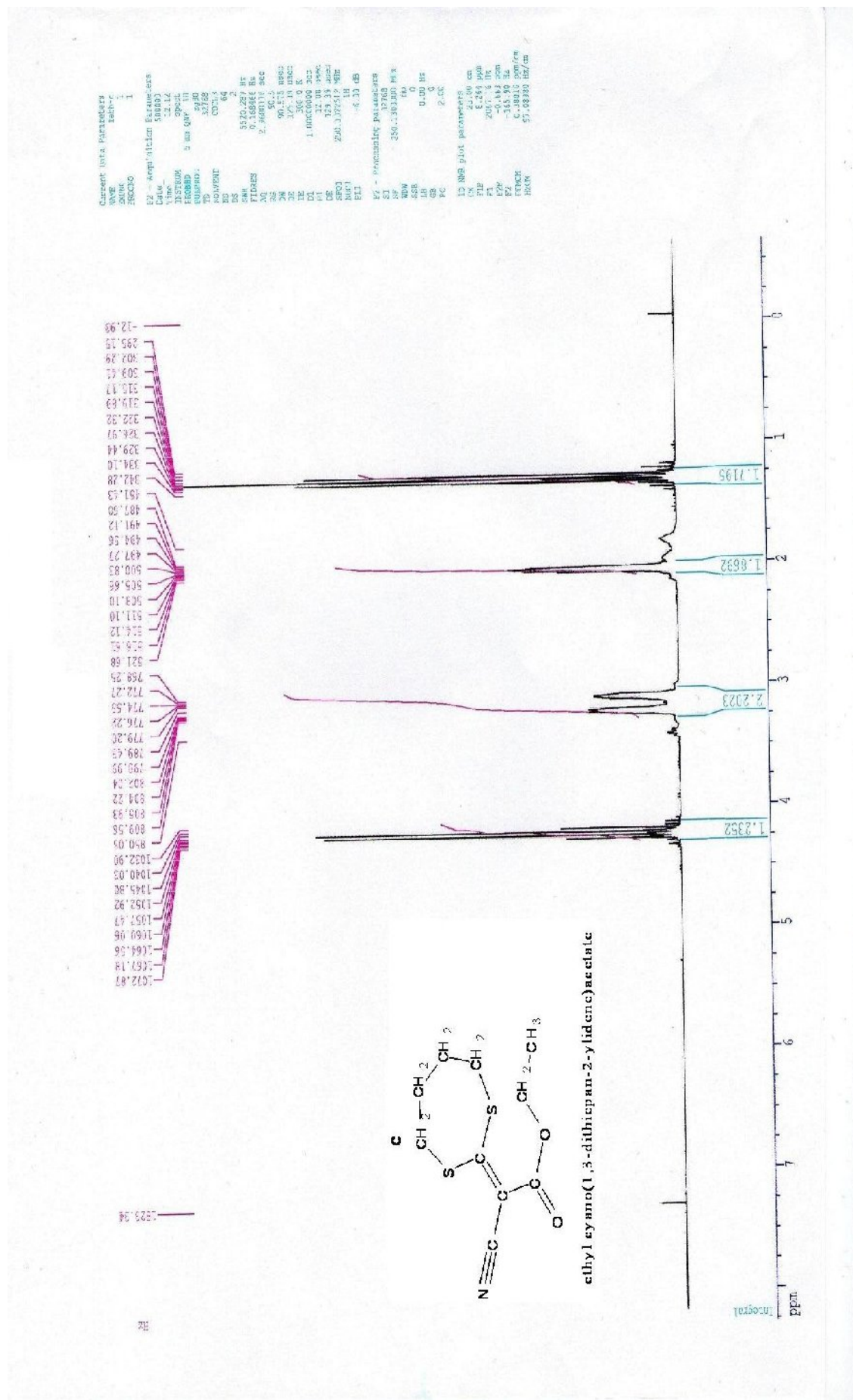


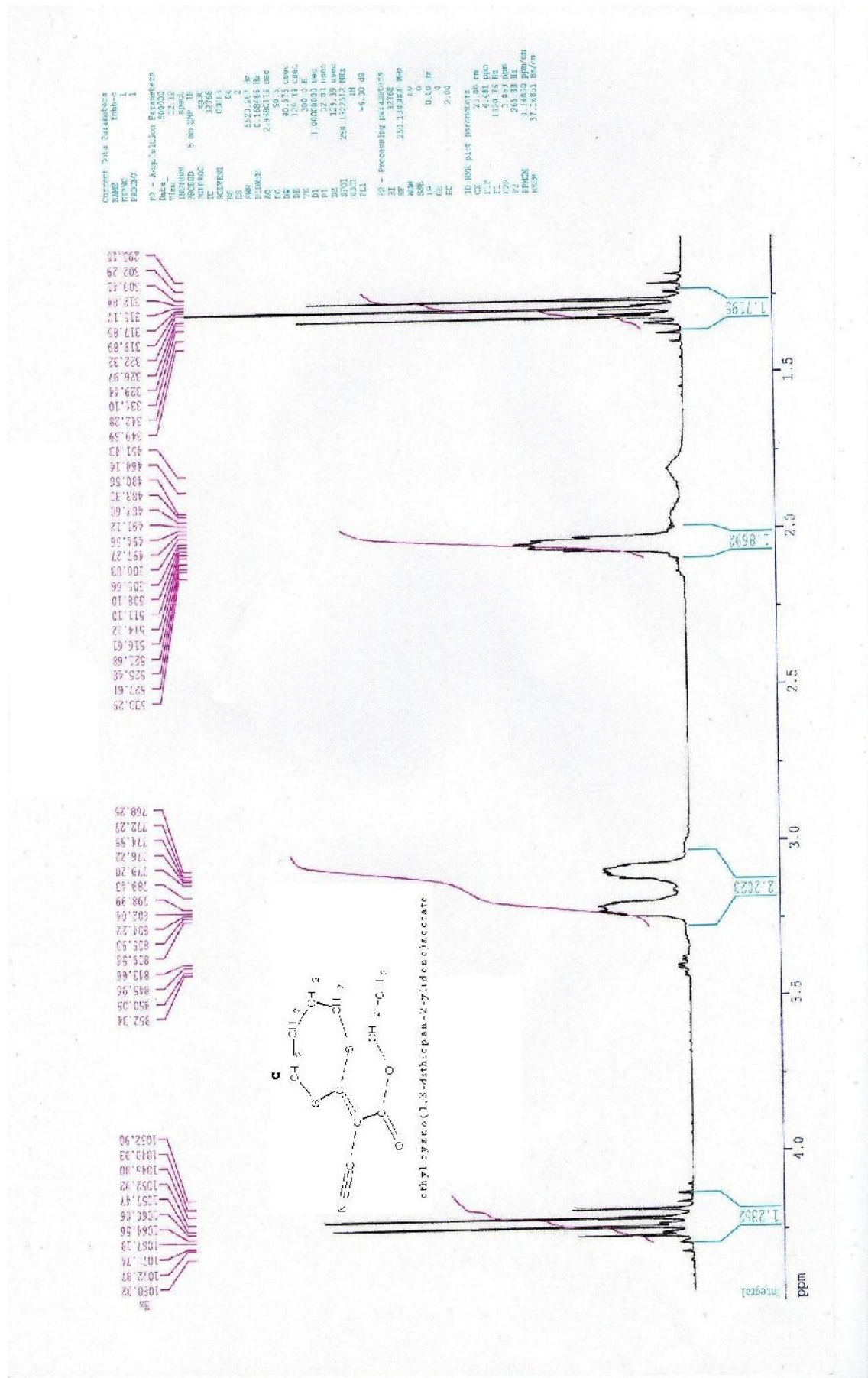












Résumé

Résumé

L'étude de pouvoir inhibiteur de trois nouveaux composés organiques synthétisés au laboratoire, de la famille de dithioacétal de cétène cyclique, a été réalisée en utilisant des techniques gravimétriques et électrochimiques stationnaires: potentiel libre, courbes de polarisations potentiostatiques et la résistance de polarisation.

Les mesures gravimétriques confirment que les trois composés nommés: éthyle cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acétate (A), éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (B) et éthyle cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acétate (C), inhibent la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 3 mol.L⁻¹. Les résultats de polarisation indiquent que le produit B est le meilleur inhibiteur et le produit A est le moins efficace comme inhibiteur. Ainsi les trois inhibiteurs testés sont de type mixte affectant les processus cathodiques et anodiques et s'adsorbent à la surface du cuivre dans HNO₃ 3 mol.L⁻¹ suivant l'isotherme de Langmuir.

Mots clés : Cuivre, Acide, Corrosion, Inhibition, Dithioacétal de cétène.

Summary

The study of inhibitory capacity of three new organic compounds synthesized in the laboratory, of the family of cyclic ketene dithioacetal was performed using gravimetric and stationary electrochemical techniques: free potential, potentiostatic polarization curves and polarization resistance.

Gravimetric measurements confirms that the three compounds named: ethyl cyano (1,3-dithietan-2-ylidene) acetate (A), ethyl cyano (1,3-dithiane-2-ylidene) acetate (B) and ethyl cyano (1,3-dithiepan-2-ylidene) acetate (C), inhibit corrosion of copper in nitric acid 3 mol L^{-1} . The results of polarization indicate that product B is the best inhibitor and product A is less effective as inhibitor. Thus the three inhibitors tested are mixed-type affecting cathodic and anodic processes and adsorbed on the surface of copper in HNO_3 3 mol L^{-1} following the Langmuir isotherm.

Keywords: Acid, Corrosion, Inhibition, Copper, Ketene dithioacetal.