

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI -1-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :...../

Série :...../

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences en Chimie

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN
MILIEU ACIDE PAR DES COMPOSES DE TYPE DITHIOACETAL DE
CETENE

OPTION :

Chimie analytique et physique

Par : **BOUKHEDENA Wafia**

Soutenue le: **11/10/2018**

Devant le jury composé de :

Président :	BOULKAMH Abdelaziz	Professeur	Université Mentouri -1-Constantine
Rapporteur :	FIALA AbdelAli	MCA	Université Mentouri -1-Constantine
Examineur :	BENAHMED Merzoug	Professeur	Université Larbi Tébessi - Tébessa
Examineur :	KABOUB Lakhmici	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif
Examineur :	ISSADI Saifi	MCA	Université Ferhat Abbas - Sétif

Année : 2018

• *Remerciements*

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Docteur **FIALA AbdelAli** pour son énorme aide et pour son soutien, ses précieux conseils, sa patience et pour sa disponibilité.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **BOULKAMH Abdelaziz** pour avoir accepté de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie également : Professeur **BENAHMED Merzoug**, Professeur **KABOUB Lakhmici** et Docteur **ISSADI Saifi** qui ont accepté d'examiner mon travail et de faire partie de mon jury de thèse.

Enfin, je remercie tout le personnel technique et administratif du département Sciences de la Matière de l'Université Mentouri -1-Constantine.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'aboutissement de ce travail.

Que toutes ces personnes trouvent ici ma profonde gratitude et reconnaissance.

• *Résumé*

Ce travail est consacré à la synthèse et à l'évaluation du pouvoir inhibiteur d'une série de composés organiques hétérocycliques de la famille dithioacétal de cétène telles que PDDY, ECDYA et DYMN. Leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux S9Mn28K en milieu acide chlorhydrique 1M ont été examinées à différentes concentrations par les mesures de pertes de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les mesures gravimétriques ont montré que les composés étudiés possèdent un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M. Les courbes de polarisation ont révélé que ces composés agissent essentiellement comme inhibiteurs mixtes et s'adsorbent sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques tels que la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie d'activation, la constante d'équilibre d'adsorption, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre standard d'adsorption ont été calculés et interprétés. L'étude de la morphologie de la surface de cet acier par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré la présence d'une couche protectrice et adhérente sur la surface métallique qui limite la pénétration de l'électrolyte. L'étude théorique conduite à l'aide du logiciel DFT/B3LYP/6-31G(d,p) a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés: Acier, Milieu acide, Corrosion, Inhibition, Ketene dithioacetal.

• *Abstract*

This work is devoted to the synthesis and evaluation of the inhibitory power of a category of heterocyclic organic compounds of the ketene dithioacetal family such as PDDY, ECDYA and DYMN. The inhibition ability of these synthesized compounds towards mild steel S9Mn28K corrosion in 1M HCl was examined at various concentrations and temperatures, using weight loss measurements, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. Gravimetric measurements showed that the studied compounds have a corrosion inhibiting character of mild steel in 1M HCl. The polarization curves revealed that these examined compounds are efficient mixed type corrosion inhibitors and their inhibition efficiencies increase with increasing concentration. The adsorption of these inhibitors on the metal surface obeys to the Langmuir isotherm. Thermodynamic parameters, such as: activation energy value, enthalpy and entropy of activation, adsorption constant, enthalpy, entropy and standard free energy adsorption were calculated and interpreted. The study of the surface morphology of S9Mn28K mild steel by scanning electron microscopy (SEM) showed the presence of a protective and adherent layer on the metal surface, which limits the penetration of the electrolyte. The theoretical study conducted using the DFT / B3LYP / 6-31G (d, p) software showed a good agreement with the experimental results.

Key words: Steel, Acidic medium, Corrosion, Inhibition, Ketene dithioacetal.

• *ملخص*

الهدف الأساسي من هذا العمل هو تحضير وتقييم الفعالية لسلسلة من المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة من عائلة كيتين ديثيوإيستال: PDDY ، ECDYA و DYMN . تم فحص الخصائص المثبطة لهذه المركبات بتركيز مختلفة على ظاهرة تآكل الفولاذ من نوع S9Mn28K في محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيز 1.0 مولاري باستخدام قياسات فقدان الوزن، منحنيات الاستقطاب ومطيافية الممانعة الكهروكيميائية. أظهرت القياسات التجريبية أن المركبات المدروسة تتميز بخصائصها المثبطة لتآكل الفولاذ وبأنها من المثبطات المزدوجة التأثير. كشفت منحنيات الاستقطاب أن هذه المركبات تعمل كمثبطات وفقاً لقانون لانجموير. تم أيضاً حساب معاملات الديناميكا الحرارية المتمثلة في طاقة التنشيط، حرارة التنشيط، عشوائية التنشيط، ثابتة الإدمصاص، حرارة الإدمصاص، عشوائية الإدمصاص، وطاقة الإدمصاص الحرة. كما سمحت تقنية المسح المجهر الإلكتروني بالتوصل إلى نتيجة أن العمل التثبيطي لهذه المركبات يتم عبر إنشائها لطبقة عازلة على سطح الفولاذ. أجريت أيضاً دراسة نظرية باستخدام برنامج DFT / B3LYP / 6-31G (d, p) أدت إلى نتائج جيدة تطابقت مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الصلب، الوسط الحمضي، التآكل، التثبيط، الكيتين ديثيوإيستال.

• *Sommaire*

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

Chapitre I : Généralités et recherche bibliographiques

I.1 Introduction	6
I.2 Notions sur la synthèse de dithioacétals de cétène	6
I.3 Généralités et rappels bibliographiques sur la corrosion et les inhibiteurs	7
I.3.1 Phénomène de la corrosion	7
I.3.2 Principaux facteurs responsables de la corrosion	8
I.3.3 Type de corrosion	8
I.3.4 Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	8
I.3.4.1 Définitions	8
I.3.4.2 Propriétés	9
I.3.4.3 Domaines d'utilisation	9
I.3.4.4 Classes d'inhibiteurs	9
I.3.4.5 Types d'adsorption	13
I.3.4.6 Isothermes d'adsorption	14
I.4 Composés hétérocycliques utilisés comme inhibiteurs avec les métaux dans les milieux acides	16
Références bibliographiques	29

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

II.1 Introduction	34
II.2 Méthodes d'analyse physicochimiques	34
II.2.1 Spectroscopie d'absorption infra rouge IR	34
II.2.2 Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H)	35
II.2.3 La spectroscopie de masse	35
II.2.4 Diffraction des rayons X	35
II.2.5 Point de fusion	36
II.3 Méthode gravimétrique	36
II.4 Techniques électrochimiques	36
II.4.1 Techniques stationnaires	37
II.4.4.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	37
II.4.4.2 Courbes de polarisation	38
II.4.2 Techniques non stationnaires	40
II.4.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	40
II.4.2.2 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	40
II.4.2.3 Interprétation des diagrammes de Nyquist	41
II.5 Méthodes d'analyse de la surface - Microscope Electronique à Balayage (MEB)	44
II.6 Description du matériel et dispositifs expérimentaux	45
II.6.1 Matériau utilisé	45
II.6.2 Préparation des plaques	45
II.6.3 Préparation de la solution corrosive	45
II.6.4 Formulation inhibitrice	45
II.6.5 Dispositifs expérimentaux	46
II.6.5.1 Appareillage électrochimique	46
II.6.5.2 Cellule électrochimique à trois électrodes	46
II.7 Mesures de perte de masse (la gravimétrie)	48
Références bibliographiques	49

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les dithioacétals de cétène cyclique en milieu acide

III.1 Introduction	51
III.2 Préparation des substrats	51
III.2.1 Principe de préparation	51
III.2.2 Synthèse et caractérisation des produits	52
III.2.2.1 Synthèse du 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY)	52
III.2.2.2 Synthèse de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA)	55
III.2.2.3 Synthèse du 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (DYMN)	61
III.3 Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les dithioacétals en milieu acide	64
III.3.1 Les mesures de la perte de poids (gravimétrie)	64
III.3.2 Etude électrochimique	67
III.3.2.1 Potentiel en circuit ouvert	67
III.3.2.2 Les courbes de polarisation	68
III.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)	73
III.3.2.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	73
III.3.2.3.2 Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)	78
III.3.3 Isotherme d'adsorption	81
III.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	85
III.4 Etude théorique	87
III.5 Conclusion	92
Références bibliographiques	93

Chapitre VI : Etude thermodynamique

IV.1 Introduction	98
IV.2 Etude de l'effet de la température par les mesures de la perte de poids	98
IV.3 Etude de l'effet de la température par les mesures potentiostatiques	101
IV.4 Etude de l'effet de la température par spectroscopie d'impédance électrochimique	106
IV.5 Détermination des énergies d'activation	111
IV.6 Isotherme d'adsorption	114
IV.7 Paramètres thermodynamiques d'adsorption	116
IV.8 Conclusion	119
Références bibliographiques	121

Chapitre V : Etude comparative du pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate dans deux milieux acides différents

V.1 Introduction	123
V.2 Etude gravimétrique	123
V.2.1 Effet de la concentration du composé ECDYA	123
V.2.2 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion	126
V.3 Influence de la nature de l'acide	126
V.3.1 Etude gravimétrique	126
V.3.2 Courbes de polarisation	128
V.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	129
V.3.4 Isotherme d'adsorption	131
V.3.5 Etude topographique par MEB	132

V.4 Conclusion	133
Références bibliographiques	135
Conclusion générale et perspectives	136
Annexe 1	139
Annexe 2	149

• *Liste des figures*

Chapitre I : Généralités et recherche bibliographiques

Fig. I.1 Cétène (a), dithioacétal (b), dithioacétal de cétène (c).	6
Fig. I.2 Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	10
Fig. I.3 Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	12

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

Fig. II.1 Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	38
Fig. II.2 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	39
Fig. II.3 Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique	39
Fig. II.4 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent	41
Fig. II.5 Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent	42
Fig. II.6 Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent	43
Fig. II.7 Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent	43
Fig. II.8 Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent	44
Fig. II.9 Structure moléculaire des trois molécules	46
Fig. II.10 Dispositif de mesures électrochimiques	46
Fig. II.11 Cellule électrochimique à trois électrodes	47
Fig. II.12 Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques	47
Fig. II.13 Schéma du dispositif expérimental de la perte de masse	48

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les dithioacétals de cétène cyclique en milieu acide

Fig. III.1 Méthode générale de synthèse des composés organiques	52
Fig. III.2 Réaction de la synthèse du PDDY	53
Fig. III.3 Spectre infrarouge du PDDY	53
Fig. III.4 Spectre RMN1H du PDDY	54
Fig. III.5 Spectre de masse du PDDY	54
Fig. III.6 Réaction de la synthèse de l'ECDYA	55
Fig. III.7 Spectre infrarouge de l'ECDYA	56
Fig. III.8 Spectre RMN1H de l'ECDYA	56
Fig. III.9 Spectre de masse de l'ECDYA	57
Fig. III.10. Représentation ORTEP-3 de l'ECDYA (Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 50% de densité électronique)	58
Fig. III.11. Maille cristalline de l'ECDYA	61
Fig. III.12 Réaction de la synthèse du DYMN	61
Fig. III.13 Spectre infrarouge du DYMN	62
Fig. III.14 RMN1H du DYMN	63
Fig. III.15 Spectre de masse du DYMN	63
Fig. III.16 Evolution de la vitesse de corrosion V_{CorrG} et de l'efficacité inhibitrice IEG	

à partir des mesures de la perte de poids	65
Fig. III.17 Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier S9Mn28K immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs	68
Fig. III.18 Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations du PDDY à 20°C	69
Fig. III.19 Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations du ECDYA à 20°C	70
Fig. III.20 Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations du DYMN à 20°C	70
Fig. III.21 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du PDDY dans HCl à 20°C déterminée par gravimétrie et par des courbes de polarisation	72
Fig. III.22 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du ECDYA dans HCl à 20°C déterminée par gravimétrie et par des courbes de polarisation	73
Fig. III.23 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du DYMN dans HCl à 20°C déterminée par gravimétrie et par des courbes de polarisation	73
Fig. III.24 Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur PDDY à différentes concentrations à 20°C	74
Fig. III.25 Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur EDDYA à différentes concentrations à 20°C	74
Fig. III.26 Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur DYMN à différentes concentrations à 20°C	75
Fig. III.27 Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du PDDY	77
Fig. III.28 Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du ECDYA	78
Fig. III.29 Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du DYMN	78
Fig. III.30 Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance	79
Fig. III.31 Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier S9Mn28K	79
Fig. III.32 Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par : (a) perte de poids, (b) courbes de polarisation, (c) diagrammes d'impédance	81
Fig. III.33 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C	83
Fig. III.34 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C	83
Fig. III.35 Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C	83
Fig. III.36 Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C	83
Fig. III.37 Micrographie (MEB) de la surface de l'acier doux S9Mn28K à température ambiante : avant l'immersion (a), après 3heures d'immersion dans HCl 1M (b), après 3heures d'immersion dans HCl 1M en présence de 10 ⁻³ M de PDDY (c), ECDYA (d) et DYMN (e)	86
Figure III.38 Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN	89
Figure III.39 Structure moléculaire optimisée avec les valeurs des charges de Mulliken des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p)	90
Figure III.40 Transfert d'électron entre l'inhibiteur et la surface de l'acier	91

Chapitre VI : Etude thermodynamique

Fig. IV.1 Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures	100
Fig. IV.2 Evolution de l'efficacité inhibitrice IE (%) en fonction de la concentration des trois inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures	101
Fig. IV.3 Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 10 ⁻³ M des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN	102
Fig. IV.4 Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de 1×10 ⁻³ M PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures	107
Fig. IV.5 Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN	111
Fig. IV.6 Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN	113
Fig. IV.7 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures	115
Fig. IV.8 Evolution de ΔG_{ads}° en fonction de la température	118
Fig. IV.9 Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température des trois inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN	119

Chapitre V : Etude comparative du pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate dans deux milieux acides différents

Fig. V.1 Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K dans H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec addition d'ECDYA à différentes températures	125
Fig. V.2 Evolution du taux d'inhibition de l'ECDYA dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes températures	125
Fig. V.3 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acier S9Mn28K dans H ₂ SO ₄ 0,5 M et HCl 1M à 20°C	127
Fig. V.4 Courbes de polarisation de l'acier S9Mn28K dans H ₂ SO ₄ 0.5M et HCl 1M contenant différentes concentrations du composé ECDYA	128
Fig. V.5 Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5M et HCl 1M contenant différentes concentrations du composé ECDYA	130
Fig. V.6 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5M et HCl 1M contenant différentes concentrations du composé ECDYA	131
Fig. V.7 Micrographie (MEB) de la surface de l'acier à température ambiante : avant l'immersion (a), après 5heures d'immersion dans H ₂ SO ₄ (b), après 5heurs d'immersion dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de10 ⁻³ M de ECDYA(c)	126

• *Liste des tableaux*

Chapitre I : Généralités et recherche bibliographiques

Tableau I.1 Exemple des inhibiteurs organiques les plus utilisés pour la protection de l'acier en milieu acide	28
--	----

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

Tableau II.1 Composition chimique de l'acier S9Mn28K	45
--	----

Chapitre III : Synthèse, caractérisation et étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les dithioacétals de cétène cyclique en milieu acide

Tableau III.1 Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé ECDYA	59
Tableau III.2 Quelques distances (Å) et angles de liaisons (°) de l'ECDYA	60
Tableau III.3 Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteurs	65
Tableau III.4 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence du PDDY	66
Tableau III.5. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de l'ECDYA	67
Tableau III.6 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence du DYMN	67
Tableau III.7 Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteurs	71
Tableau III.8 Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs	76
Tableau III.9 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier à 20°C l'HCl 1M obtenus en utilisant le CPE	80
Tableau III.10 Coefficients de corrélation R^2 obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 20°C	82
Tableau III.11 Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs dans HCl 1M à 20°C	84
Tableau III.12 Paramètres chimiques quantiques des molécules PDDY, ECDYA et DYMN calculés en utilisant l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	87

Chapitre VI : Etude thermodynamique

Tableau IV.1 Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs à différentes températures, obtenus par les mesures de la perte de poids	99
Tableau IV.2 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de PDDY obtenus par les mesures potentiostatiques	103
Tableau IV.3 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de ECDYA obtenus par les mesures potentiostatiques	104
Tableau IV.4 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de DYMN obtenus par les mesures potentiostatiques	105
Tableau IV.5 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de	

l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de PDDY obtenus par EIS	108
Tableau IV.6 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de ECDYA obtenus par EIS	109
Tableau IV.7 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de DYMN obtenus par EIS	110
Tableau IV.8 paramètres d'activation (E_a , ΔH_a et ΔS_a) du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN	114
Tableau IV.9 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de PDDY, ECDYA et DYMN dans HCl 1M à différentes températures	116

Chapitre V : Etude comparative du pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate dans deux milieux acides différents

Tableau V.1 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d' ECDYA pour la corrosion de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0.5M 293, 303, 313 et 323K	124
Tableau V.2 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans H ₂ SO ₄ 0,5M en présence d'ECDYA	126
Tableau V.3 Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations du composé ECDYA dans H ₂ SO ₄ 0,5 M et HCl 1M à 20°C	127
Tableau V.4 Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du composé ECDYA pour la corrosion de l'acier S9Mn28K dans H ₂ SO ₄ 0,5 M et HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation à 20°C	129
Tableau V.5 Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du composé ECDYA pour la corrosion de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5 M et HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique à 20°C	130
Tableau V.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption du produit ECDYA dans H ₂ SO ₄ 0,5 M et dans HCl 1M à 20°C	131

Introduction Générale

• *Introduction générale*

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie. Leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composants électroniques ou les coques de certains bateaux. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont également et en grande majorité constitués d'alliages d'aciers. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives qui les rendent vulnérables face à la corrosion.

L'étude de l'inhibition de la corrosion acide de ces matériaux constitue donc un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc...). Pour enlever ces dépôts indésirables (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Au cours des deux dernières décennies, le domaine de la corrosion a connu une très large expansion qui s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables. En matière de protection, les inhibiteurs organiques constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion des métaux en milieu agressif. Les études effectuées dans ce domaine montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend entre autre de la nature et de la charge superficielle du métal, du type agressif de l'électrolyte et de la structure chimique des inhibiteurs [1,2]. Cette adsorption produit un film uniforme qui protège la surface métallique contre le milieu agressif et par conséquent réduit le degré de la corrosion [3]. En général, l'adsorption dépend de la nature et de l'état de la surface métallique, du type du milieu corrosif, des propriétés physicochimiques de l'inhibiteur et aussi d'autres conditions [4,5]. Les composés contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme l'oxygène (O), l'azote (N) et le soufre (S), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion des métaux et en particulier de l'acier en milieu acide. Leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux et recherches [6-8].

Les thiols ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait aussi l'objet de plusieurs travaux de recherche [9-23]. En particulier, le thiophénol présente un caractère d'inhibition anodique grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre [21]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π de la double liaison et les orbitales d du métal qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire [11,24-26]. Une étude récente et originale a été menée par Fiala sur le pouvoir inhibiteur de la famille du dithioacétal de cétène sur la corrosion du cuivre dans le milieu acide nitrique [27]. Ces dérivés sont caractérisés par la possession de plusieurs sites actifs, ce qui engendre un effet inhibiteur plus important de la dissolution du métal (cuivre). Les résultats obtenus par les courbes de polarisation dans l'investigation [27], ont montré que ces composés étudiés agissent comme inhibiteurs cathodiques.

De ce fait, notre travail de thèse a pour objectif principal l'étude du pouvoir inhibiteur d'une série de composés organiques de la famille du dithioacétal de cétène sur la corrosion de l'acier au carbone S9Mn28K en milieu acide chlorhydrique (1M). Nous avons employé des techniques électrochimiques dans l'étude du phénomène de la corrosion de cet acier au carbone à savoir la gravimétrie qui est une méthode de mesure directe et les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et transitoires (impédance électrochimique). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion. Nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation parmi lesquelles nous citons essentiellement : la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de masse, résonance magnétique nucléaire de proton (RMN ^1H) et l'infra rouge (IR).

Ce manuscrit est organisé et structuré en cinq chapitres :

Les deux premiers chapitres sont consacrés à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion, sur les différentes méthodes de caractérisation physicochimique et de surface, sur les techniques électrochimiques de mises en œuvre ainsi que sur les conditions expérimentales adoptées pour la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre a été réservé à la synthèse et à l'étude expérimentale de l'inhibition de trois composés que nous avons nommé respectivement : 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY), Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA) et 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (DYMN) de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl (1M) avec pour objectifs l'étude de l'effet de la concentration, de l'influence du temps

d'immersion sur la vitesse de corrosion, de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que de la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié l'effet de la température sur l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier par les trois composés, en milieu acide chlorhydrique.

Le dernier et cinquième chapitre présente une étude comparative du pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA) dans les deux milieux acides différents : l'acide sulfurique (0.5M) et l'acide chlorhydrique (1M).

Enfin nous avons clôturé cette étude par une conclusion générale et deux annexes.

• **Références bibliographiques**

- [1] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR1005 v1, (1990).
- [2] D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux , 3^e édition, Vol.12, (2003).
- [3] G. AVCI, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, Materials Chemistry and Physics, Vol. 112, (1), pp. 234-238, (2008).
- [4] E.S. MERESHT, T.S. FARAHANI, J.NESHATI , 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution, Corrosion Science, Vol. 54, pp. 36-44, (2012).
- [5] M.GOPIRAMAN, N.SELVAKUMARAN, D .KESAVAN, R.KARVEMBU, Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamothioyl)benzamide on mild steel in acidic medium, Progress in Organic Coatings, Vol. 73, (1), pp. 104-11, (2012).
- [6] M.LEBRINI, F.BENTISS, H.VEZIN, M.LAGRENÉE, The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure–activity correlation, Corrosion Science, Vol. 48,(5), pp. 1279-1291, (2006).
- [7] K.C.EMREGUL, A.A. AKSUT, The behavior of aluminum in alkaline media, Corrosion Science, Vol. 42, (12), pp. 2051-2067, (2000).
- [8] F. XU , J. DUAN , S. ZHANG , B. HOU, The inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solutions by triazole derivative, Materials Letters, Vol. 62, (25), pp. 4072-4074, (2008).
- [9] S. RENGAMANI, S. MURALIDHARAN, M. ANBU KULANDAINATHAN, S. VENKATAKRISHNA IYER, Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 24,(4), pp. 355-360, (1994).
- [10] G. BANERJEE, S.N. MALHOTRA, Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from HCl Solutions by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy, CORROSION, Vol. 48,(1), pp. 10-15, (1992).
- [11] G. SCHMITT, K. BEDBUR, Investigations on structural and electronic effects in acid inhibitors by AC impedance, Vol. 36,(6), pp. 273-278, (1985).
- [12] G. SCHMITT, Application of Inhibitors for Acid Media: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors, British Corrosion Journal, Vol. 19,(4), pp. 165-176, (2013).
- [13] M.S. ABDEL AAL, A.A ABDEL WAHAB, A.E SAIED, A Study of the Inhibiting Action of Benzene Thiols and Related Compounds on the Corrosion of Zinc in Acidic Media, CORROSION, Vol. 37,(10), pp. 557-563, (1981).
- [14] R. L. LEROY, Chelate Inhibitors for Zinc and Galvanized Products, CORROSION, Vol. 34, (3), pp. 98-110, (1978).
- [15] J. VOSTA, J. ELIASEK, P. KNIZEK, A Quantum-chemical Study of the Corrosion Inhibition of Iron by Means of Aniline Derivatives in Hydrochloric Acid, CORROSION, Vol. 32, (5), pp. 183-187, (1976).
- [16] J. VOSTA, J. ELIASEK, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, Corrosion Science, Vol. 11, (4), pp. 223-229, (1971).
- [17] W. J. LORENZ, H. D. HERMANN, N. WUTHRICH, F. HILBERT, The Formation of Monolayer Metal Films on Electrodes, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 121, (9), pp. 1167-1177, (1974).
- [18] L.I. ANTROPOV, A correlation between kinetics of corrosion and the mechanism of inhibition by organic compounds, Corrosion Science, Vol. 7, (9), pp. 607-620, (1967).
- [19] P. F. COX, R. L. EVERY, O. L. RIGGS JR. Study of Aromatic Amine Inhibitors by Nuclear Magnetic Resonance, CORROSION, Vol. 20, (9), pp. 299-302, (1964).

- [20] N. HACKERMAN, Recent Advances in Understanding Of Organic Inhibitors, CORROSION, Vol. 18, (9), pp. 332-337, (1962).
- [21] OLEN L. RIGGS, R. L EVERY, Study of Organic Inhibitors For Hydrochloric Acid Attack on Iron, CORROSION, Vol. 18, (7), pp. 262-267, (1962).
- [22] E. BLONGREN, J. O.M. BOCKRIS, The Adsorption of Aromatic Amines at the Interface: Mercury-Aqueous Acid Solution, The journal of physical Chemistry, Vol. 63, (9), pp. 1475-1484, (1959).
- [23] H. KAESCHE, N. HACKERMAN, Corrosion Inhibition by Organic Amines, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 105, (4), pp. 191-198, (1958).
- [24] E. KHAMIS, The Effect of Temperature on the Acidic Dissolution of Steel in the Presence of Inhibitors, CORROSION, Vol. 46, (6), pp. 476-484, (1990).
- [25] D.P. SCHWEINSBERG, G.A GEORGE, A. K. NANAYAKKARA, D.A. STEINERT, The protective action of epoxy resins and curing agents inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel, Corrosion Science, Vol. 28, (1), pp. 33-42, (1988).
- [26] L. TANG, G. MU, G. LIU, The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid, Corrosion Science, Vol. 45, (10), pp. 2251-2262, (2003).
- [27] A.FIALA, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse doctorat d'état en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie , Université Frères Mentouri Constantine, (2007).

Chapitre I
Généralités et recherche
bibliographique

Chapitre I

Généralités et recherche bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre est consacré dans une première partie à un rappel bibliographique comportant des définitions, des notions sur les composés de dithioacétals de cétène, leur utilité en tant qu'inhibiteurs de corrosion. La seconde partie représente une présentation générale des inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques aux matériaux métalliques.

I.2 Notions sur la synthèse de dithioacétals de cétène

Les dithioacétals de cétène sont des équivalents de cétènes protégés (Figure I.1). Les premiers dithioacétals de cétène furent synthétisés par Freund en 1919 [1] et représentent aujourd'hui une classe d'intermédiaires reconnus dans la synthèse organique. Leur structure générale est de la forme suivante :

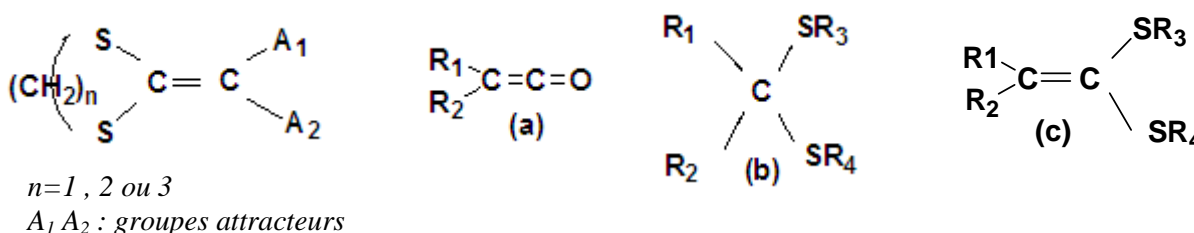


Fig. I.1 Cétène (a), dithioacétal (b), dithioacétal de cétène (c).

Les composés gem-dithioalkyl comportent deux familles qui se distinguent par la nature du carbone porteur des deux groupements thiol : les dithioacétals et les dithioacétals de cétène (figure. I.1, (b) et (c)). Les dithioacétals de cétène sont préparés, le plus souvent à partir d'un groupement à fonction carbonyle, pour des applications de protection d'aldéhydes ou de cétones [2-6]. Les gem- dithioacétals de cétène sont aisément préparés à partir de cétones, d'aldéhydes ou de méthylènes activés [7-12]. Ces composés sont généralement utilisés en synthèse organique comme intermédiaires réactionnels. Le groupement dithioalkyle, qui exerce un effet électro donneur sur la double liaison $C=C$, est associé à deux groupes électro attracteurs.

De nombreux travaux consacrés aux inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acides [13,14] portent sur la recherche de nouvelles molécules de forte polarisabilité et

possédant au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre et le phosphore. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température du fait que les molécules organiques sont souvent instables à chaud. Une étude récente et originale a été menée par Fiala en 2007 [15] sur le pouvoir inhibiteur d'une série de composés organiques de la famille du dithioacétal de cétène sur la corrosion du cuivre dans le milieu acide nitrique. L'auteur a mis accent sur l'étude du comportement à la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique par une série de composés organiques de la famille du dithioacétal de cétène qui a été synthétisée, en l'occurrence le méthyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate, le méthyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate, le 3-[bis (methylthio) methylene] pentane-2,4-dione, le 3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione et le 3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione. L'étude a été réalisée par des méthodes gravimétriques, microgravimétriques et électrochimiques dans une plage de température allant de 25 à 55 °C. Les résultats obtenus par les courbes de polarisation ont montré que ces composés agissaient comme des inhibiteurs cathodiques et que le composé 3-[bis (methylthio) methylene] pentane-2,4-dione a été le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteignait 98% à 10^{-3} M. Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montraient aussi que ces dithioacétals de cétène sont physisorbés sur la surface métallique.

I.3 Généralités et rappels bibliographiques sur la corrosion et les inhibiteurs

I.3.1 Phénomène de la corrosion

La corrosion est la dégradation du métal par action du milieu environnement. Plusieurs définitions peuvent être adoptées, retenons les plus référenciées et normalisées:

1. La norme ISO 8044 définit la corrosion d'un métal comme une interaction physicochimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [16].
2. NACE (National Association of Corrosion Engineers) définit la corrosion comme étant la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), ou un environnement liquide (eau de mer par exemple) ou bien un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique

(bactéries se déposant dans les tuyères industrielles, chimiques ou pétrochimiques d'extraction pétrolière) [17].

I.3.2 Principaux facteurs responsables de la corrosion

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance et la nature de la corrosion sont :

- La présence d'eau liquide.
- La présence des espèces réductibles dissoutes dans l'eau.
- La présence d'ions chlorure.
- Les paramètres physiques (température, pression).
- Les conditions hydrodynamiques.
- La présence volontaire ou non des espèces chimiques inhibitrices.
- La présence des gaz dissouts tels que le bioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène.

I.3.3 Type de corrosion

Le phénomène de corrosion peut être classé en plusieurs types:

a. Corrosion chimique

C'est le résultat d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide à haute température.

b. Corrosion biologique

Elle correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par les bactéries.

c. Corrosion par érosion

La corrosion par érosion de matériaux métalliques est provoquée par des mouvements de liquide qui détruisent leurs couches de passivation et accélèrent donc ponctuellement le processus de corrosion lié à la circulation du fluide à des vitesses élevées.

d. Corrosion électrochimique

Ce type de corrosion est très important, dans tous les cas c'est l'oxydation d'un métal M à l'état d'ion Mn^+ et la réduction d'une espèce oxydée (Ox) en espèces réduites (Red).

I.3.4 Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

Dans la littérature spécialisée en corrosion, il existe une diversité d'informations sur les inhibiteurs de corrosion mises en lumière par les chercheurs dans ce domaine.

I.3.4.1 Définitions

Le mot *inhiber* est dérivé du latin «*inhibere*» qui signifie arrêter et retenir. Le mot *inhibition* est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [18]. Plusieurs définitions ont été adoptées :

- **Définition 1**

Selon NACE, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [17].

- **Définition 2**

D'après la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité. Celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [16].

I.3.4.2 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 il ne doit pas influencer 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, filetage.

I.3.4.3 Domaines d'utilisation

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour des usages industriels [19]. Les inhibiteurs de corrosion ont plusieurs domaines traditionnels d'application tels que :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières,.....).
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

Pendant toutes les étapes de ces applications, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

I.3.4.4 Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés habituellement en fonction de leur domaine d'application, de leur composition chimique, de la nature électrochimique du processus, ou du mécanisme d'action inter faciale. Cependant, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un

même inhibiteur peut présenter à la fois des propriétés spécifiques à chaque groupe de classement. On distingue selon la nature des produits, les inhibiteurs organiques ou minéraux, selon leur mécanisme d'action électrochimique, les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes). On peut aussi classer les inhibiteurs en fonction de leur domaine d'application et en fonction de leur mécanisme d'action interfaciale (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

a) Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

• Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous produits de l'industrie pétrolière [20]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal présentés sur la figure I.2, sont :

- le radical amine : (-NH₂)
- le radical mercapto: (-SH)
- le radical hydroxyle : (-OH)
- le radical carboxyle : (-COOH)

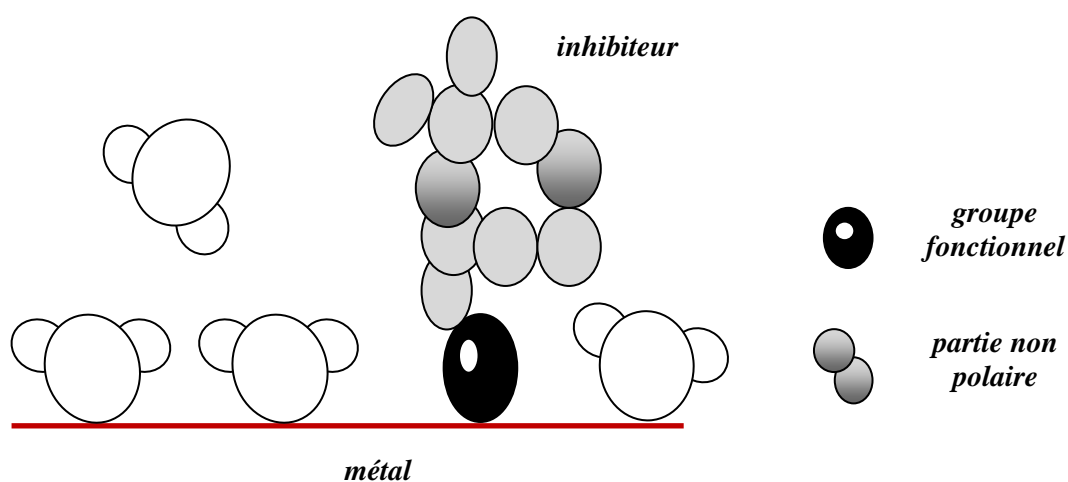


Fig. I.2 Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

- **Inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir 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.

- b) **Selon les mécanismes d'action électrochimique**

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles. On peut distinguer :

- **Inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Leur mode d'action consiste à diminuer la densité du courant partiel anodique et déplacer le potentiel de corrosion dans le sens positif (figure I.3). Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte et elle fonctionne comme anode favorisant ainsi une combinaison dangereuse. Une petite anode et une grande cathode conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux.

- **Inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la densité du courant de réduction du solvant et par un déplacement du potentiel de corrosion dans le sens négatif (figure I.3). Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes formant des films adhérents et compacts.

- **Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus anodique et cathodique. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [21,22].

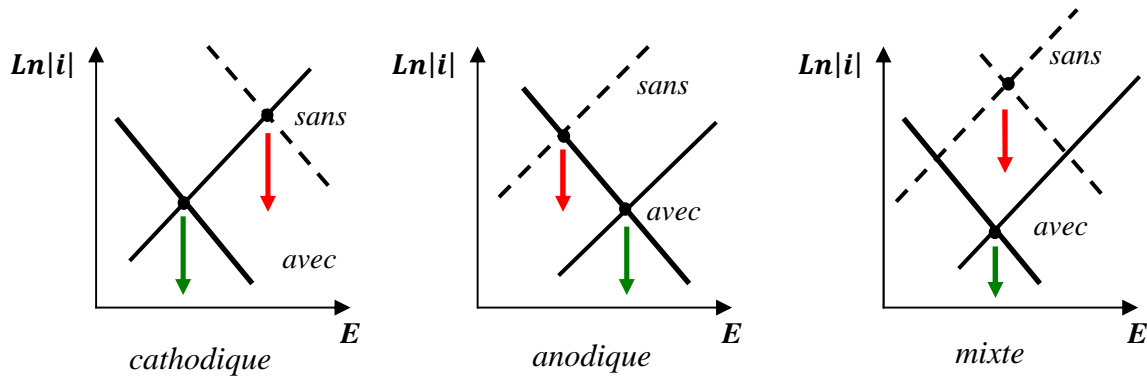


Fig. I.3 Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

c) **Selon le domaine d'application**

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application :

- **En milieu aqueux**

Les inhibiteurs pour milieu acide sont employés entre autre pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage ou du détartrage. Les inhibiteurs pour milieux neutres / alcalins servent surtout à protéger les conduites des circuits de refroidissement.

- **En milieu organique**

De grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants des moteurs, dans l'essence et dans les peintures telles que les pigments inorganiques ou les tanins. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.

- **Inhibiteurs pour les phases gazeuses**

Ces inhibiteurs sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (instrument de précision, composants, machines, etc...). Il s'agit, le plus souvent, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

d) Selon leur mode d'action inter-faciale

• **Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

Les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ce type d'inhibiteurs est caractéristique des milieux acides car, dans ce cas, il n'y a pas de couche d'oxydes à la surface de l'acier. L'inhibiteur s'adsorbe donc directement sur la surface métallique par physisorption ou chimisorption, mettant en jeu dans le premier cas des liaisons électrostatiques et dans le deuxième cas des liaisons covalentes. L'inhibiteur forme ainsi une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'acier qui a un effet isolant vis-à-vis des espèces agressives.

• **Inhibiteurs de passivation**

Les inhibiteurs agissant par passivation sont les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passifs par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

I.3.4.5 Types d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux types d'interaction qui sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique. Il s'agit de la physisorption (formation de liaisons électrostatiques) et la chimisorption (formation de liaisons covalentes). Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal ainsi que la structure chimique de l'inhibiteur et du type du milieu [23].

a. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles. Ce modèle d'adsorption conserve l'identité des molécules adsorbées. Trois types de forces sont à distinguer :

1. Les forces de dispersion (Van der Waals, London) qui sont toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'intérieur une fixation suffisante à la surface du métal.
2. Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
3. Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

La physisorption est caractérisée par [24,25] :

1. L'absence de contact direct entre l'inhibiteur et la surface métallique.
2. Une liaison inhibiteur-métal assurée par l'interaction électrostatique entre les centres actifs de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargé.

3. Une énergie d'activation du processus faible, le processus est indépendant de la température.
4. Une adsorption ne dépend pas de la nature du métal, mais elle dépend seulement de la charge portée par le métal.

La force électrostatique se produit entre le métal chargé positivement ou négativement et des ions présents en solution qui proviennent de la dissociation des inhibiteurs organiques ou de leur protonation. La charge de surface du métal φ est due au champ électrique qui existe à l'interface métal/solution. Elle est définie par la position du potentiel de corrosion (E_{corr}) par rapport au potentiel de charge nulle du métal (E_{PCN}). Si φ ($\varphi = E_{corr} - E_{PCN}$) est positif, le métal est chargé positivement et les anions s'adsorbent et si φ est négatif le métal est chargé négativement et ce sont les cations qui s'adsorbent.

b. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption 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 stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices telles que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguent des autres par leur grande électronégativité). 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.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur. En effet, plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et par conséquent l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [26].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$. Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

I.3.4.6 Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par les isothermes d'adsorption. L'allure de ces dernières, à une température donnée, dépend de la nature de l'inhibiteur et du milieu corrosif. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés. Les quatre modèles couramment

utilisés sont : les isothermes de Langmuir, de Temkin, de Frumkin et de Freundlich. Une description succincte de ces isothermes avec les conditions nécessaires à leur validité est présentée ci-dessous.

a) Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, et comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [27]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$:

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

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (I.2)$$

Dans cette équation, θ désigne la fraction de sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface et k_{ads} le coefficient d'adsorption.

b) Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ . Les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est [28]:

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (I.3)$$

Dans la relation (I.3) a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

c) Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme est donné par la relation suivante [29] :

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(-2a\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (I.4)$$

d) Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de la formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et dans le cas où les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif à des concentrations relativement

élevées dans l'eau et dans l'eau usée [30]. L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

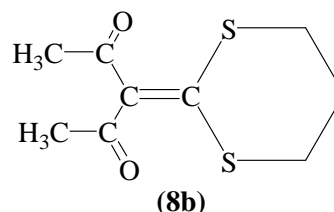
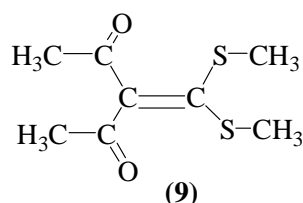
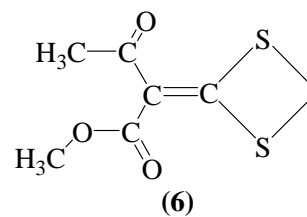
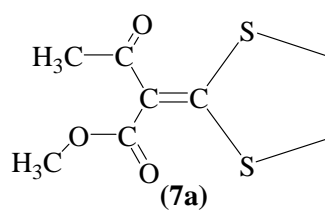
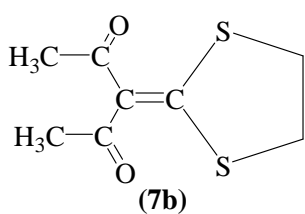
$$\log \theta = \log K_{ads} + a \cdot \log C_{inh} \quad (I.5)$$

Dans cette relation, a est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

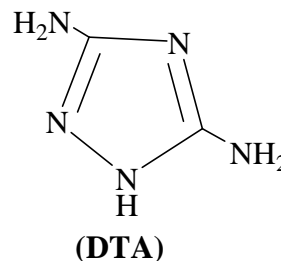
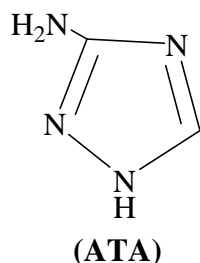
I.4 Composés hétérocycliques utilisés comme inhibiteurs avec les métaux dans les milieux acides

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide [13,14]. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [31,32]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [33,34].

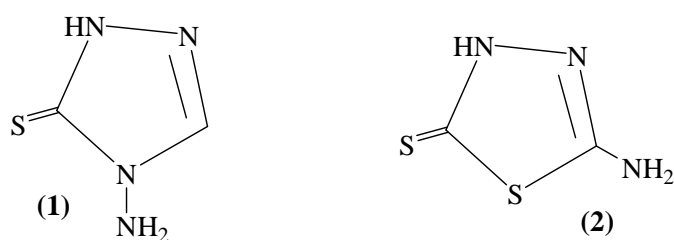
Un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons particulièrement ceux consacrés au domaine de la protection des métaux contre la corrosion. A. Fiala et collaborateurs [15] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de composés organiques de la famille du dithioacétal de cétène vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans le milieu acide nitrique à savoir le méthyle 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (6), le méthyle 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (7a), le 3-[bis (methylthio) methylene] pentane-2,4-dione (9), le 3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione (8b) et le 3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione (7b). L'étude a été réalisée par des méthodes gravimétriques, micro gravimétriques et électrochimiques dans une plage de température allant de 25 à 55 °C. Les résultats obtenus par les courbes de polarisation ont montré que ces composés agissaient comme des inhibiteurs cathodiques et que le composé (9) est le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteignait 98% à 10⁻³ M. Il s'est avéré que l'adsorption des molécules de ces produits sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Langmuir en milieu HNO₃ 3M et elle obéit à l'isotherme de Temkin en milieu HNO₃ 3M contenant de l'alcool à 10 %. Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montraient aussi que ces dithioacétals de cétène sont physisorbés sur la surface métallique.



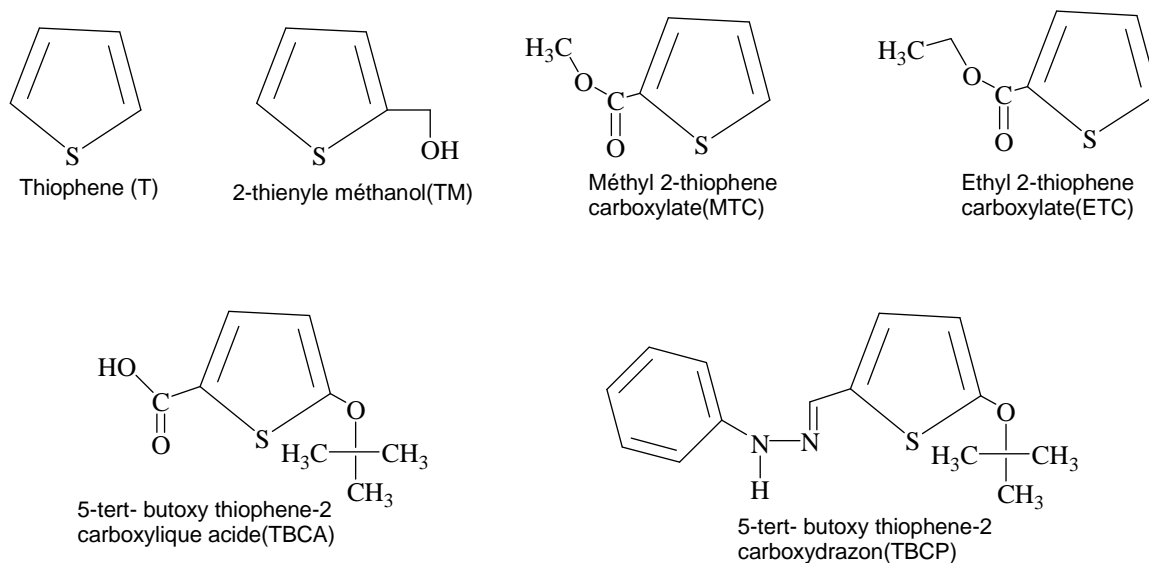
El Issami Souad et ses collaborateurs [35] ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5 M par des composés organiques de type triazole à 20 °C. Les méthodes utilisées sont le tracé des courbes intensité-potentiel, la mesure de la résistance de polarisation et la gravimétrie. Les 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 en milieu HCl 0.5 M. L'examen des courbes de polarisation sans et avec addition de l'ATA ou du DTA révèle que ces deux composés ont une action cathodique. Les valeurs des efficacités inhibitrices estimées par les trois méthodes sont en bon accord. La valeur moyenne de ces efficacités (IE %) a tendance à augmenter avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale à des concentrations égales à 10^{-3} et 10^{-4} M 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'effet du 4-amino-5-thio-1,2,4-triazoline (1) et du 2-amino-5-thio-1,3,4-thiadiazole (2) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 3 M a été étudié par Osman et coll. [36]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (2) augmente notablement son efficacité inhibitrice.

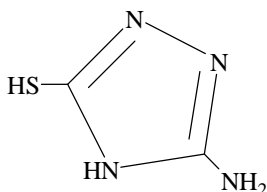


L'étude de l'influence du thiophène et ses dérivés sur l'inhibition de corrosion de l'acier dans la solution d' H_2SO_4 0.5M a montré que le phenylhydrazone 5- tert-butoxythiophene-2-carbaldéhyde (TBCP) est le meilleur inhibiteur [37]. L'efficacité avec la concentration atteint 87% à 5×10^{-3} M. L'étude de la polarisation potentiodynamique indique clairement qu'il agit comme inhibiteur cathodique. Notons aussi que son efficacité n'est pas affectée par l'élévation de la température et le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de type langmuir.



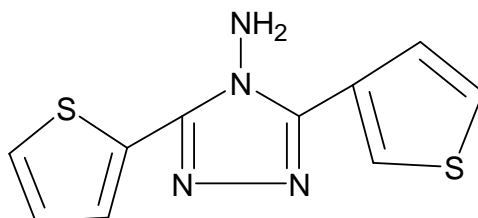
Les propriétés inhibitrices à la corrosion du cuivre en milieu acide chlorhydrique 0.5 M par 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) ont été étudiée par Et-Sayed et ses collaborateurs en utilisant des techniques et des mesures électrochimiques de perte de poids [38]. Les mesures électrochimiques, après diverses périodes d'immersion entre 0.24 et 48 h, ont prouvé que la présence d'ATT et l'augmentation de sa concentration diminuent de manière significative les courants cathodiques et anodiques de corrosion. Les mesures de perte de masse, après différentes périodes d'immersion comprises entre 6 à 48 h, indiquent d'une part, que la

dissolution du cuivre diminue, et d'autre part, que le coefficient d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'ATT.



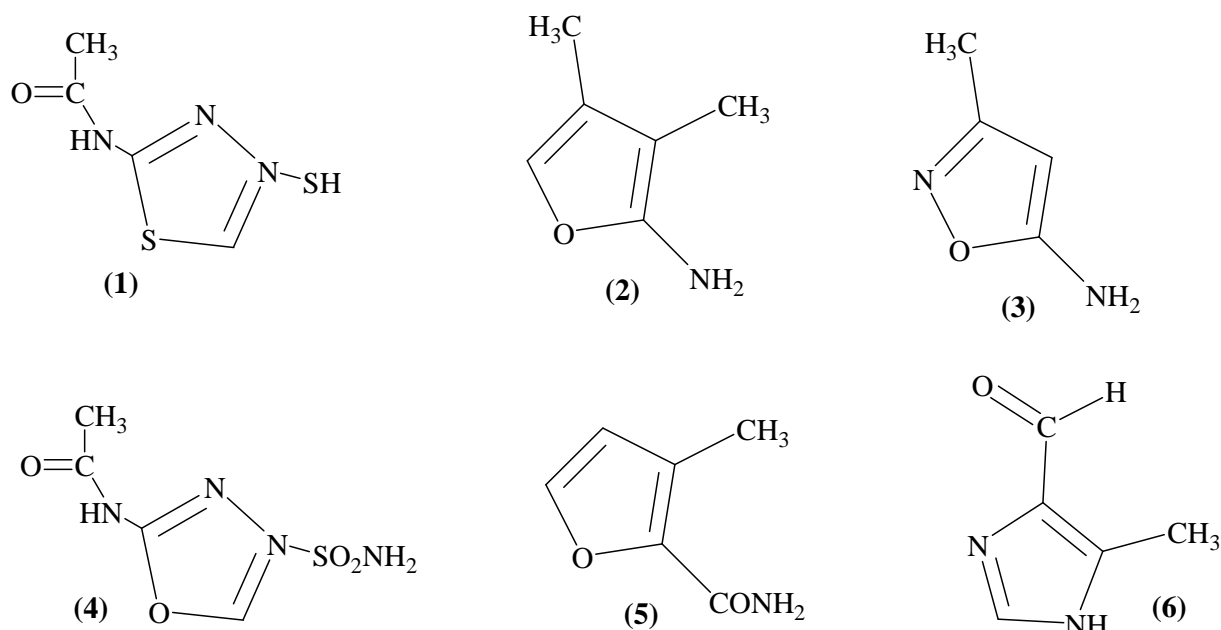
(ATT)

L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazol (AT) sur la corrosion de l'acier dans les solutions acides HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M à été étudié par Bentiss et coll [39] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et est considéré comme substance non toxique.

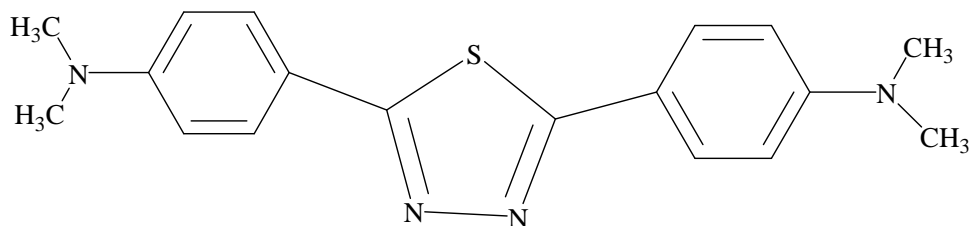


(AT)

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (1), le 3,4-diméthyle-5-aminoiso-oxazole (2), le 3-méthyle-5-aminoiso-oxazole (3), le 2-acétylamino-5-sulphamoyal-1,3,4-oxadiazole (4), le 4-méthyle-5-oxazole-carboxamide (5) et le 4-méthyle-5-imidazole-carbaldehyde (6), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à 20°C et en milieu sulfurique de 20 à 60°C [40]. Parmi ces composés, le 4-méthyle-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.

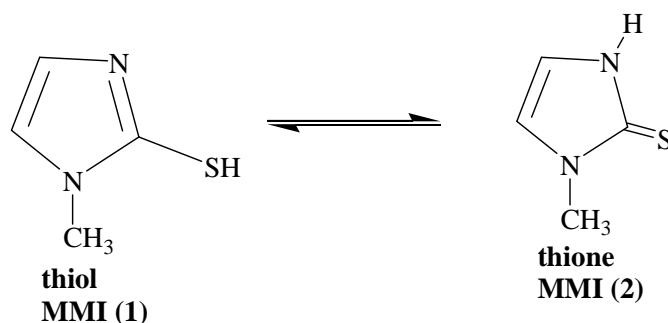


Bentiss et al. [41] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4- thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4- thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.

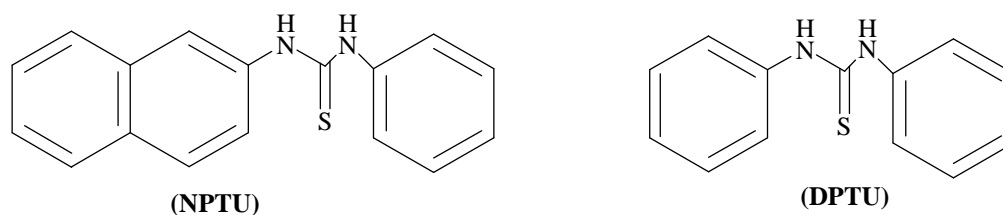


Benali et coll. ont étudié l'influence du 2-Mercapto 1-méthyl imidazole (**MMI**) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans deux milieux ; H_2SO_4 0.5M et HClO_4 1M [42,43] et du cuivre dans H_2SO_4 0.5M et HCl 1M [44,45]. Ils ont calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution à partir des isothermes d'adsorption. Le pouvoir inhibiteur du MMI a été étudié par la méthode de mesure

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



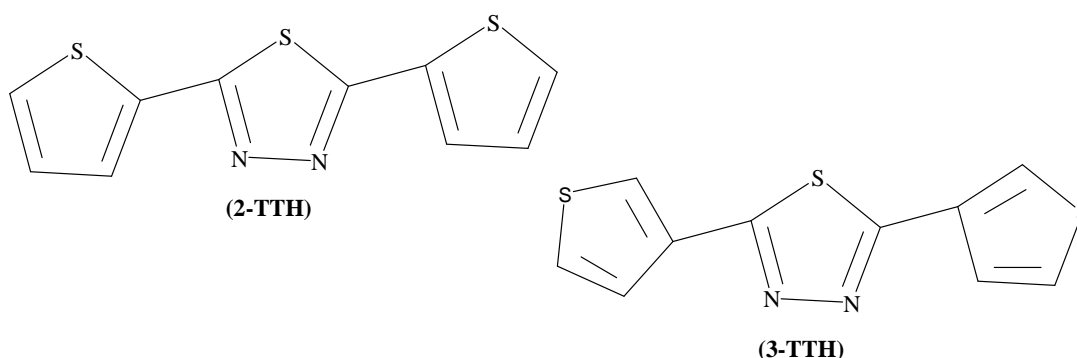
Les mêmes chercheurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux composés [46-48] : N- naphthyl N'-phenylthiourée (NPTU) et le N, N'-diphenylthiourée (DPTU) vis-à-vis de la corrosion d'un acier laminé à froid dans le H_2SO_4 0.5M et le HClO_4 1M par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.



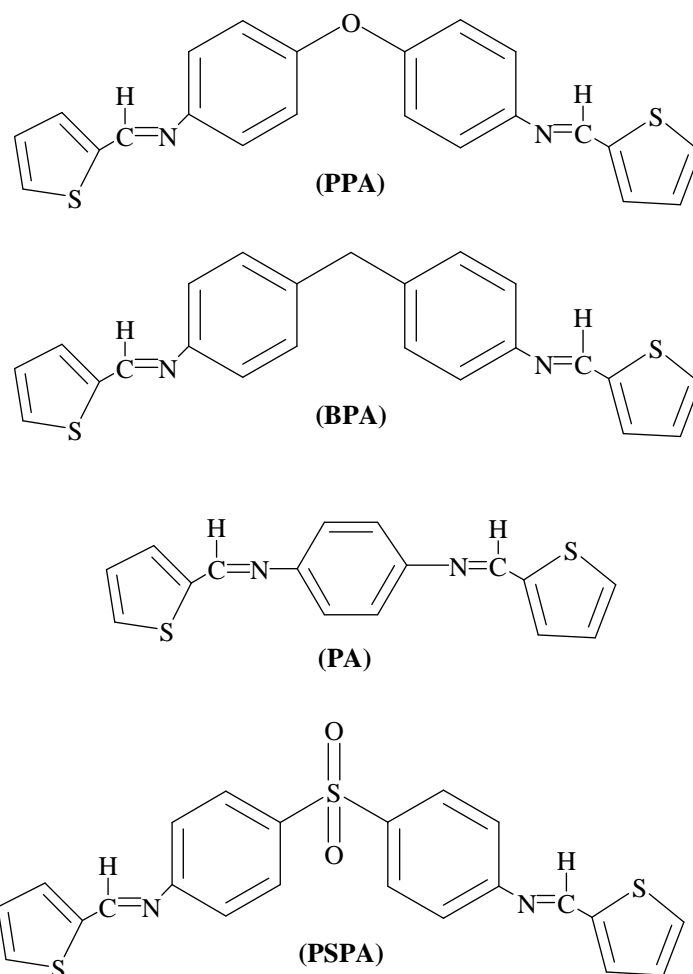
Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du NPTU et DPTU croit avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Le NPTU présente un caractère d'inhibition mixte dans H_2SO_4 0.5 M et HClO_4 1M tandis que le DPTU présente un caractère nettement anodique dans les deux milieux. L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés montre que c'est bien le NPTU qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H_2SO_4 0.5 M ou dans HClO_4 1M. L'efficacité inhibitrice du NPTU augmente avec la température et, à partir des valeurs des énergies d'activation, ils ont montré que le NPTU est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

L'effet du 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (**3-TTH**) et 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (**2-TTH**) sur la corrosion de l'acier dans les solutions acides HCl 1M et H_2SO_4 0.5 M à été étudié par Librini et coll [49]. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu HCl 1M qu'en milieu H_2SO_4 0.5 M et le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides. Les

courbes de polarisation montrent que le 2-TTH et 3-TTH sont des inhibiteurs mixtes dans les deux milieux étudiés. En milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues pour 2-TTH et 3-TTH montrent une chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique. L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal. L'adsorption des thienylthiadiazoles sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans les deux acides. L'examen des spectres XPS montre que les thienylthiadiazoles sont chimisorbés sur le métal. En effet, l'aptitude de la molécule à se chimisorber sur la surface de l'acier dépend de la position de l'atome de soufre dans le cycle thienyle.

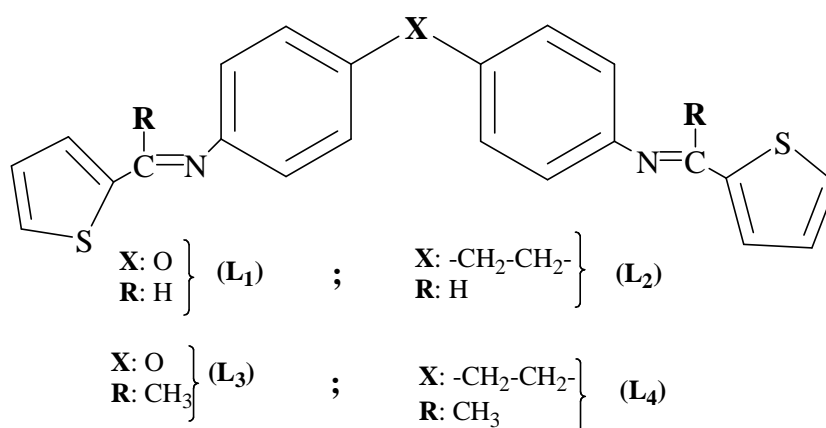


M. Behpour et ses collaborateurs [50] ont étudié par la polarisation potentiodynamique et les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de quatre ligands bases de Schiff dérivés de thiophène vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M le 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyl diimino éther (**PPA**), 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyl diimino methane (**BPA**), 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyl diimino phenyl (**PA**) et 4,4'-bis(2-carboxaldehydethiophène) diphenyl diimino sulfonyl (**PSPA**). Les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes, la variation de l'efficacité inhibitrice dépend de la nature du substituant et subit la séquence $PPA > PA > PSPA > BPA$ et leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de langmuir.

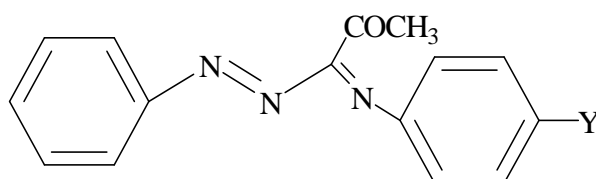


S. Issaadi et coll [51] ont étudié le pouvoir inhibiteur des nouvelles bases de Schiff synthétisées à savoir le 4,4'-bis(3-carboxaldéhydethiophène) diphenyl diimino éther (**L₁**), le 4, 4'-bis(3 carboxaldéhydethiophène) diphenyl diimino éthane (**L₂**), le 4, 4'-bis(3-acétylthiophène) diphenyl diimino éther (**L₃**) et le 4,4' bis(3-acétylthiophène) diphenyl diimino éthane (**L₄**) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1 M. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique a été étudié par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude potentiodynamique révèle que ces nouveaux composés hétérocycliques bases de Schiff sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M, même à de très faibles concentrations et agissent comme inhibiteurs mixtes, leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs. Cette efficacité suit l'ordre suivant : **L₁** > **L₂** > **L₃** > **L₄**. Il apparaît, cependant, que le composé **L₁** possède un pouvoir inhibiteur plus important que les

autres composés. En effet, à la concentration de 5.10^{-3} M, le composé **L**₁ présente une efficacité maximale de 92%, alors que l'efficacité de **L**₄ ne dépasse pas 80%. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption ΔG°_{ads} indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur l'acier. Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas de **L**₁ indique que ce dernier est fortement adsorbé à la surface du métal. (Les deux composés **L**₁ et **L**₂ ont fait l'objet d'une publication [52]).

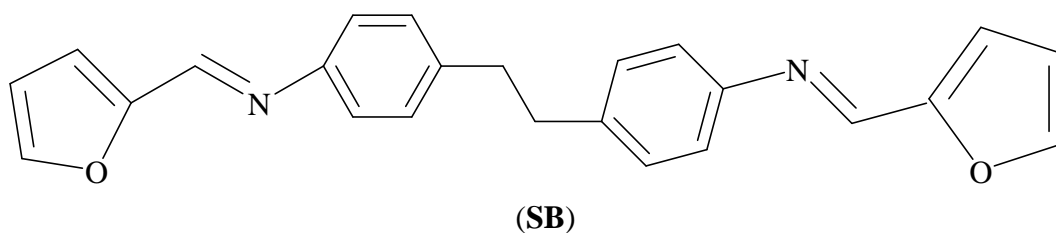


Dans le même contexte et par les mêmes chercheurs [53], ils ont synthétisé une nouvelle série de bases de Schiff et ont étudié par la polarisation potentiodynamique et les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de cinq ligands bases de Schiff dérivés d'azométhine vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à 25°C. L'évolution de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces nouveaux azométhines inhibent la corrosion et que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration et suit l'ordre : **SB**₁ > **SB**₂ > **SB**₃ > **SB**₄ > **SB**₅. Les courbes de polarisation montrent que ces composés sont des inhibiteurs mixtes et que leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir par la formation d'un film protecteur. Pour l'étude théorique, ils ont utilisé l'approche DFT/ B3LYP/6-31G(d) et ont trouvé une forte corrélation entre l'efficacité inhibitrice des composés étudiés et les paramètres chimiques théoriques à savoir : les charges des hétéroatomes, les énergies des orbitales frontières (FMO), le moment dipolaire (μ), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$).

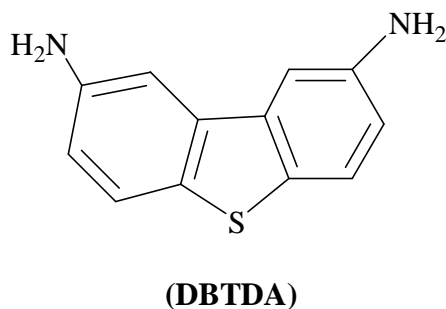


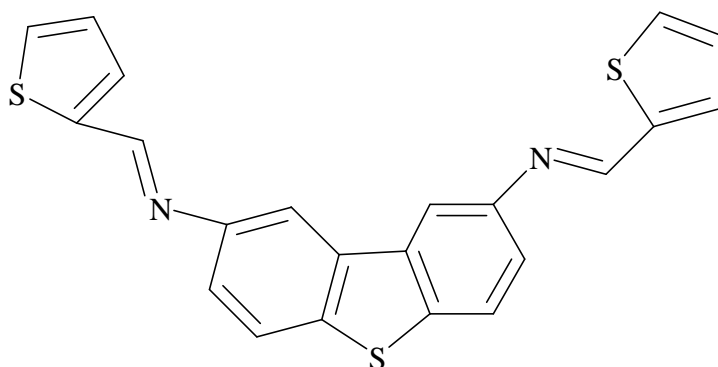
Y = OCH₃ (**SB**₁), CH₃ (**SB**₂), H (**SB**₃), Br (**SB**₄), Cl (**SB**₅)

Une autre base de Schiff a été testée sur l'inhibition du cuivre en milieu chlorhydrique 1M comme le N-(furan-2-ylmethylidene)-4-({4-[E]-(furan-2-ylmethylidene) amino]phenyl} ethyl) aniline (**SB**). En effet, S. Issaadi et collaborateurs [54] ont montré par les mesures électrochimiques à savoir, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance et indiquent que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur maximale de 94% à une concentration 5×10^{-3} mol. L⁻¹. L'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir.



En 2015, l'effet inhibiteur de dibenzo [b,d] thiophene-2,8- diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (E,E)-N,N'-dibenzo[b,d]thiène-2,8-diylbis[1-(thiophen-2-yl)methanimine] (**SB**) a été étudié en milieu HCl 1M par Djamel Daoud et ses collaborateurs [55]. Les résultats obtenus montrent que ces composés organiques réduisent considérablement la vitesse de corrosion de l'acier doux X38 et agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion. Leur pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration selon la séquence : **SB** > **DBTDA**, et atteint la valeur de 89% pour **DBTDA** et 93% pour la **SB** à 1×10^{-3} M à 25°C. Les courbes de polarisation potentiodynamique montre et que **DBTDA** et **SB** agissent comme inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique), et s'adsorbent selon l'isotherme de Langmuir. L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température. Pour l'étude théorique, ils ont utilisé l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et ont trouvé un bon accord avec les résultats expérimentaux ; ils montrent que ces deux dérivés hétérocycliques ont des structure moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif.





(SB)

Y.K. Agrawal et ses collaborateurs [56] ont étudié l'efficacité inhibitrice de l'éthylène diamine N- N-dibenzylidene (EDDB), éthylène diamine N,N (p-methoxybenzylidène) (EDMDB) et éthylène diamine N,N- disalicylidene (EDDS) vis à vis de la corrosion du zinc en milieu acide sulfurique. L'effet de divers paramètres sur l'efficacité de ces inhibiteurs a été étudié. L'éthylène diamine N, N-di (p-methoxybenzylidène) et l'éthylène diamine N, Ndisalicylidene donnent 99% de protection sous une variété de conditions. Les énergies d'activation en présence et en absence des inhibiteurs ont été calculées. Ils ont montré qu'un inhibiteur efficace est caractérisé par une diminution un peu plus grande d'énergie libre d'adsorption et une entropie d'adsorption relativement inférieure. Les résultats obtenus indiquent que ces composés sont des inhibiteurs cathodiques en milieu acide sulfurique.

C. Kaan et ses collaborateurs [57] ont étudié l'efficacité de N-(2-hydroxyphenyl) salicyaldimine (A), N-N-(salicylaldehyde) 1,3 diaminopropane (B) et N-N- (2-hydroxybenzyl) 1,3-diaminopropane (C) et dérivé de la réduction de N, N- (salicylaldehyde) - 1,3-diaminopropane (D), comme inhibiteurs de corrosion. La polarisation, la perte de masse et les expériences électrochimiques (spectroscopie d'impédance) ont montré que le composé (C) présente un meilleur pouvoir inhibiteur parmi les composés étudiés. D'autre part, J. D.Talati et ses collaborateurs [58] ont montré l'efficacité inhibitrice importante de l'aniline-N-salicylidenes m-substituée) vis-à-vis de la corrosion du zinc à différente concentration en milieu acide sulfurique. Ils ont trouvé que l'efficacité des inhibiteurs est proche de 99% et conclu que le groupement salicylidene de l'inhibiteur comprenant le groupe imine dans la molécule synthétisée joue un rôle dominant dans l'inhibition, indiquant une interaction forte des molécules organiques sur la surface du métal. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de langmuir. L'étude de polarisation potentiodynamique indique que ces inhibiteurs sont du type mixte.

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Pour les études des métaux ferreux, en milieu acide, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 Exemples des inhibiteurs organiques les plus utilisés pour la protection de l'acier en milieu acide

Composé	Milieu	Acier	T (°C)	Réf
2-mercaptothiazoline (2MT)	HCl 0.5M	Acier doux	25-55	[59]
N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromides (O-n)	HCl 5M	Acier doux (X70)	30-60	[60]
4,6-diamino-2-pyrimidinethiol (4D2P)	HCl 0.1M	Acier doux	25	[61]
1-phenyl-1H-pyrrole-2,5-dione (PPD) et 1-(4-methylphenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (MPPD)	HCl 1M	Acier au carbone	35	[62]
Sodium 3-[[1-carboxy-3-(methylthio) propyl] imino] methyl]-4- hydroxybenzenesulfonate (S₁) et Sodium 3-[[1-carboxy-2-phenylethyl] imino] methyl]-4- hydroxybenzenesulfonate (S₂).	HCl 1M	Acier doux (C1018)	50	[63]
Vinyl imidazole (VI) et Allylimidazole (AI)	HCl 1M	Acier au carbone	25	[64]
2-alkyl benzimidazole (MBI) et thiosemicarbazide (TSC)	HCl 1M	Acier doux	30-50	[65]
1-Butyl-2-(4 methylphenyl) benzimidazole (BMPB) et benzimidazole	HCl 1M	Acier doux	30-50	[66]
2-[bis-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-ylmethyl)-amino]-4-[bis-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-ylmethyl)-carbamoyl]-butyric acid (Pyr1-1)	H ₂ SO ₄ 0.5M	Acier au carbone	25	[67]
Indole	H ₂ SO ₄ 0.1M	Acier doux (Q235)	25	[68]
5,5-diphenylimidazolidine- 2,4-dione (5DID)	H ₂ SO ₄ 1M	Acier faiblement allié	25	[69]
2-Amino-3-methyl-3-phenyl-5-(phenylthio)-3H-pyrrole-4- carbonitrile (PPC-I), 2-Amino-3-(4-hydroxyphenyl)-3-methyl-5-(phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitrile (PPC-II) et 2-Amino-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-3-methyl-5-(phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitrile (PPC-III)	HCl 1M	Acier doux	35-65	[70]
N,N-Bis(2-pyridylmethyl)aniline(BPA)	HCl 1M	Acier doux	30	[71]
3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones (DHPMs)	HCl 1M	Acier doux	35	[72]

2-benzylsulfanyl-5- chloro-7-methyl thiazolo[4,5-D]pyrimidine (BCMTP), 5chloro-2- ethylsulfanyl-7-thiazolo[4,5-D]pyrimidine (CETP), 2-ethylsulfanyl- 7-methyl-5 morpholin-4-yl-thiazolo[4,5-D]pyrimidine (EMMTP) et 5-Choloro-7-methyl-3H-thiazolo[4,5-D]pyrimidine-2-thione (CMTPT)	H ₂ SO ₄ 1M	Acier doux	25	[73]
2-amino-4-methylpyridine (AMP)	HCl 0.5M	Acier doux	25-45	[74]
2-methylpyrazine (MP); 2-aminopyrazine (AP) et 2-amino-5-bromopyrazine (ABP)	H ₂ SO ₄ 1M	Acier laminé à froid	25	[75]
4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole (AHMT)	H ₃ PO ₄ 2M	Acier au carbone	30-55	[76]
N-((1H-indol-3-yl)(phenyl)methyl)-N-ethylethanamine (AAI-1), 3(phenyl(pyrrolidin-1-yl)methyl)-1H-indole (AAI-2) and 3 (phenyl(piperidin-1-yl)methyl)-1H-indole (AAI-3)	HCl 1M	Acier doux	35-65	[77]
1,2-bis(pyrrol-2-ylidenemethyl)hydrazine (HZ1), 1,2-bis(thiophen-2-ylidenemethyl)hydrazine (HZ2) et 1,2-Bis(furyl-2-ylidenemethyl)hydrazine (HZ3)	H ₃ PO ₄ 2M	Acier doux	35-55	[78]

Machu a recommandé l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [79]. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à 10⁻³ M [80, 81]. Selon Every et Riggs, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre [82]. C'est donc, dans ce contexte, que nous allons apporter notre contribution à la synthèse de molécules organiques hétérocycliques de la famille du dithioacétal de cétène contenant des atomes de soufre, d'azote et d'oxygène. A la lumière de cette étude bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'application de ces composés comme inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier en milieu acide.

• *Références bibliographiques*

- [1] E. FREUND, Sur l'action du disulfure de carbone sur le nitro-méthane, *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 52,(3), pp. 542-544, (1919).
- [2] E. J. COREY, D.J. BEAMES, Method for the protection of lactones and esters against nucleophilic attack, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 95, (17), pp. 6190-6191, (1973).
- [3] M. P. BOSCH, F. CAMPS, J. COLL, A. GUERRO, T. TATSUVOKA, J. MEINWALD, A stereoselective total synthesis of (i)-muzigadial, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 51, (6), pp. 773-784, (1986).
- [4] G. BAUDIN, Y. PIETRASANA, Etudes en series bicycliques: Cetalisation selective de dicetones octalinique et tetrahydroindanique et stereochemie de leurs analogues satures, *Tetrahedron*, Vol. 29, (24), pp. 4225-4231, (1973).
- [5] R.A J. Smith, D. J. Hannah, Selective Hydrolysis of Thioacetals with Thallium(III) Nitrate, *Synthetic Communications*, Vol. 9, (4), pp. 301-311, (1979).
- [6] G. C. BARRET, The chemistry of 1,3-thiazolinone - hydroxy-1,3-thiazole systems, *Tetrahedron*, Vol. 36, (14), pp. 2023-2058, (1980).
- [7] M. AUGUSTIN, C. GROTH, H. KRISTEN, K. PESEKE, C. WIECHMANN, J. PRAKT, Synthesis and Reactions of 2- [bis-alkylthio) -methylidene] -indan-1,3-diones, *Advanced Synthesis and Catalysis*, Vol. 321, (2), pp. 205-214, (1979).
- [8] W. DOLLING, K. KHOUDARY, M. AUGUSTIN, H. HARTUNG, Synthesis and crystal structure of s-(1-benzoyl-2-bis-methylthio)-vinyl-piperidino-dithiocarbamate, *Tetrahedron*, Vol. 44, (14), pp. 4399-4106, (1988).
- [9] E. DZIADULEWICZ, M. GILES, W. O. MOSS, T. GALLAGHER, M. HARMAN, M.B. HURSTHOUSE, Synthesis and lithiation of γ,γ -difunctionalised ketene dithioacetals. Access to a new synthetic equivalent of a β -hydroxy- β -lithioacrylate. X-Ray molecular structure of 2-(1,3-dithian-2-ylidenemethyl)-1,3-dithiane, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (10), pp. 1793-1798, (1989).
- [10] E. J. COREY, R. H. K. CHEN, Addition of organocopper reagents to $\Delta^{2,4}$ -dienoic esters. A highly stereoselective route to tri- and tetrasubstituted olefins, *Tetrahedron Letters*, Vol. 14, (18), pp. 1611-1614, (1973).
- [11] L. DALGAARD, L. JENSSEN, S. O. LAWESSON, Synthesis, rearrangements, and fragmentation of ketene mercaptals derived from ketones or β -diketones and carbon disulphide, *Tetrahedron*, Vol. 30, (1), pp. 93-104, (1974).
- [12] M. AUGUSTIN, C. GROTH, Synthesis and Reactions of Carbocyclic Acyl-Keten-S, S-acetals, *Advanced Synthesis and Catalysis*, Vol. 321, (2), pp. 215-225, (1979).
- [13] G. SCHMITT, B. OLBERTZ, Investigations on the influence of inhibitors on the hydrogen embrittlement of unalloyed steel in hydrochloric acid, *Materials and corrosion*, Vol. 29, (7), pp. 451-456, (1978).
- [14] N. S. RAWAT, G. UDAYABHANU, R. K. ARORA, Studies on the effect of chloride ions on the inhibition of mild steel corrosion by some nitrogenous aromatic compounds in sulfuric acid medium, *Transactions of the SAEST*, Vol. 20, (2), pp. 63-66, (1985).
- [15] A.FIALA, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse doctorat d'état en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Frères Mentouri Constantine, (2007).
- [16] C. FIAUD, C. LEMAITRE, N. PEBERE, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier (Paris Hermès), pp 245-266,(2002).
- [17] Nace Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection*, 4,79,(1965).
- [18] C. VARGEL, Corrosion de l'aluminium, 2ed Dunod, ISBN 2-10-006569-6, (2002).

- [19] E.W. FLICK, Corrosion Inhibitors-An Industrial Guide, 2ed Noyes NP, (1993).
- [20] A. ZELINSKI, E. RENAUD, M.PUIGGALI, J.M.OLIVE ,M.CID,D.DESJARDINS, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 53, (1-2), pp. 491-498, (1995).
- [21] D. LANDOLT, Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, Traité des Matériaux, 12ed Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [22] J. BENRD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBORT, Métallurgie générale, Edition Masson, (1969).
- [23] J. G. N. THOMAS, Proceedings of the 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, (1980).
- [24] L. I. ANTROPOV, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 147, (1962).
- [25] A. S. FOUDA, A. K. MOHAMED, H. A. MOSTAFA, Inhibition of corrosion of copper in nitric acid solution by some arylmethylenecyanothioacetamide derivatives, J. Chim. Phys., Vol. 95, (5), pp. 460-466, (1998).
- [26] M. FAUSTIN, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Thèse Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Guyane (2013).
- [27] S.BILGIC, N. CALISKAN, The effect of N-(1-toluidine) salicylaldimine on the corrosion of austenitic chromium-nickel steel, Applied Surface Science, Vol. 152, (1-2), pp. 107-114, (1999).
- [28] F. H. DONAHUE, K. NOBE, Theory of Organic Corrosion Inhibitors Adsorption and Linear Free Energy Relationships, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 112, (9), pp. 886-891, (1965).
- [29] M. LEBRINI, M. LAGRENEE, H. VEZIN, L. GENGEMBRE, F. BENTISS, Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, Corrosion Science, Vol. 47, (2), pp. 485-505, (2005).
- [30] F. M. SAMALHA, R. J PERALTA VIDEA, J.R. GONZALEZ, M.D. GARDEA, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 39, (3), pp. 484-492, (2007).
- [31] D. BENMESSAOUD LEFT , M. ZERTOUBI, A. IRHZO, M. AZZI, oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium, Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 4, (6), pp. 855-866, (2013).
- [32] T. DAS, Pickling of High-Carbon Steels, Metalloberflache, 41 (1987), 465.
- [33] B. SKORUPSKA, M. STUDNICKI, J. LESKIEWIEZ, The Action of Inhibitors in Acidic Pickling : Literature Review , 29 (1986), 231.
- [34] S. L.GRANESE, B. M. ROSALES, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3 (1987), 2733.
- [35] S. EL ISSAMI, L. BAZZI, M. HILALI, R. SALGHIS, KERTIT, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0,5 M par les composés organiques de type triazole Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds, Annales de Chimie Science des Matériaux, Vol. 27, (4), pp. 63-72, (2002).
- [36] M.M. OSMAN, E. KHAMIS, A.F. HEFNY, A. MICHAEL, Corrosion Inhibition of Steel by Triazolidines in Saline Water, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 41, (2), pp. 3-7, (1994).
- [37] M. BOUKLAH, B. HAMMOUTI, M. BENKADDOUR, T. BENHADDA, Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 m H₂SO₄, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 35, (11), pp. 1095-1101, (2005).
- [38] E. M .SHERIF, R.M. ERASMUS, J.D.COMINS, Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions, Journal of Colloid and Interface

- Science, Vol. 311, (1), pp. 144-151, (2007).
- [39] F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, J. C. HORNEZ, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corrosion Science*, Vol. 41, (4), pp. 789-803, (1999).
- [40] E. STUPNISEK-LISAC, Z. ADEMOVIC, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 10 (1995), 257.
- [41] F. BENTISS, M. TRAISNEL, M. LAGRENEE, Influence of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31, (1), pp. 41-48, (2001).
- [42] O. BENALI, L. LARABI, B. TABTI, Y. HAREK, Influence of 1-methyl 2-mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 52, (5), pp. 280-285, (2005).
- [43] O. BENALI, L. LARABI, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE, Y. HAREK, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄, *Applied Surface Science*, Vol. 253, (14), pp. 6130-6139, (2007).
- [44] L. LARABI, O. BENALI, S. M. MEKELLECHE, Y. HAREK, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, Vol. 253, (3), pp. 1371-1378, (2006).
- [45] O. BENALI, L. LARABI, Y. HAREK, Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 14, (2), pp. 231-235, (2010).
- [46] O. BENALI, L. LARABI, S. M. MEKELLECHE, Y. HAREK, Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenylthiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5 M H₂SO₄, *Journal of Materials Science*, Vol. 41, (21), pp. 7064-7073, (2006).
- [47] L. LARABI, O. BENALI, Y. HAREK, Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphthyl N'-phenylthiourea, *Materials Letters*, Vol. 61, (14-15), pp. 3287-3291, (2007).
- [48] O. BENALI, L. LARABI, Y. HAREK, Adsorption and inhibitive corrosion properties of thiourea derivatives on cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 39, (6), pp. 769-778, (2009).
- [49] M. LEBRINI, Synthèse et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [50] M. BEHPOUR, S.M. GHOREISHI, N. SOLTANI, M. SALAVATI-NIASARI, The inhibitive effect of some bis-N, S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, (5), pp. 1073-1082, (2009).
- [51] S. ISSAADI, Synthèse, caractérisation et étude du comportement électrochimique des complexes bases de Schiff dérivées de diamines aromatiques, Thèse de doctorat en sciences, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2014).
- [52] S. ISSAADI, T. DOUADI, A. ZOUAOU, S. CHAFAA, M.A. KHAN, G. BOUET, Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, Vol. 53, (4), pp. 1484-1488, (2011).
- [53] H. HAMANI, T. DOUADI, M. AL-NOAIMI, S. ISSAADI, D. DAOUD, S. CHAFAA, Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Corrosion Science*, Vol. 88, pp. 234-245, (2014).
- [54] S. ISSAADI, S. CHAFAA, Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: Experimental and theoretical investigation, *Applied Surface Science*, Vol.316, pp. 582-589, (2014).
- [55] D. Daoud, Etude du pouvoir complexant de nouveaux ligands bases de Schiff, Thèse de doctorat

en sciences, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2016).

- [56] Y. K. AGRAWAL, J.D.TALATI, M.D. SHAH, M.N. DESAI, N.K. SHAH, Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Corrosion Science*, Vol.46,(3), pp. 633-651, (2004).
- [57] K.C. EMREGUL, O. ATAKOL, Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.83,(2-3), pp.373-379, (2004).
- [58] J. D.TALATI, M. N. DESAI, N. K. SHAH, meta-Substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.93,(1), pp. 54-64, (2005).
- [59] R. SOLMAZA, G. KARDAŞ, M. ÇULHA, B. YAZICI, M. ERBIL, Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochimica Acta*, Vol.53,(20), pp. 5941-5952, (2008).
- [60] T. GU, Z. CHEN, X. JIANG, L. ZHOU, Y. LIAO, M. DUAN, H. WANG, Q. PU, Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box-Behnken design optimization and mechanism probe, *Corrosion Science*, Vol.90, pp. 118-132, (2015).
- [61] R. YILDIZ, An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions, *Corrosion Science*, Vol.90, pp. 544-553, (2015).
- [62] A. ZARROUK, B. HAMMOUTI, T. LAKHLIFI, M. TRAISNEL, H. VEZIN, F. BENTISS, New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, *Corrosion Science*, Vol.90, pp. 572-584, (2015).
- [63] M. A. HANI, Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, Vol.92, pp. 104-117, (2015).
- [64] I.B. OBOT, S.A. UMOREN, Z.M. GASEM, R. SULEIMAN, B. EL ALI, Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.21, pp. 1328-1339, (2015).
- [65] K. RAMYA, R. MOHAN, K.K. ANUPAMA, A. JOSEPH, Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.149-150, pp. 632-647, (2015).
- [66] B. XU, W. GONG, K. ZHANG, W. YANG, Y. LIU, X. YIN, H. SHI, Y. CHEN, Theoretical prediction and experimental study of 1-Butyl-2-(4-methyl phenyl) benzimidazole as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.51, pp. 193-200, (2015).
- [67] D. BEN HMAMOU, R. SALGHI, A. ZARROUK, H. ZARROK, R. TOUZANI, B. HAMMOUTI, A. EL ASSYRY, Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.3, (3), pp. 2031-2041, (2015).
- [68] T. M. LV, S. H. ZHU, L. GUO, S. T. ZHANG, Experimental and theoretical investigation of indole as a corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, *Research on Chemical Intermediates*, Vol.41, (10), pp. 7073-7093, (2015).
- [69] U. M. EDUOK, M. KHALED, Corrosion inhibition for low-carbon steel in 1 M H₂SO₄ solution by phenytoin: evaluation of the inhibition potency of another "anticorrosive drug", *Research on Chemical Intermediates*, Vol.41, (9), pp. 6309-6324, (2015).
- [70] C. VERMA, E.E. EBENSO, I. BAHADUR, I.B. OBOT, M.A. QURAIISHI, 5-(Phenylthio)-3H-

- pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical investigation, *Journal of Molecular Liquids*, Vol.212, pp. 209-218, (2015).
- [71] B. XU, Y. JI, X. ZHANG, X. JIN, W. YANG, Y. CHEN, Experimental and theoretical evaluation of N,N-Bis(2 pyridylmethyl)aniline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.59, pp. 526-535, (2015).
- [72] D.K. YADAVA, B. MAITI, M.A. QURAIISHI, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4 dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol.52, (11), pp. 3586-3598, (2010).
- [73] S. HEJAZI, S.H. MOHAJERNIA, M.H. MOAYED, A. DAVOODI, M. RAHIMIZADEH, M. MOMENI, A. ESLAMI, A. SHIRI, A. KOSARI, Electrochemical and quantum chemical study of Thiazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on mild steel in 1 M H₂SO₄, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.52, pp. 112-121, (2015).
- [74] B.D. MERT, A.O. YÜCE, G. KARDAŞ, B. YAZICI, Inhibition effect of 2-amino-4-methylpyridine on mild steel corrosion: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, Vol.85, pp. 287-295, (2014).
- [75] X. LI, S. DENG, H.FU, Three pyrazine derivatives as corrosion inhibitors for steel in 1.0 M H₂SO₄ solution, *Corrosion Science*, Vol.53, pp. 3241-3247, (2011).
- [76] H. ZARROK, A. ZARROUK, B. HAMMOUTI, R. SALGHI, C. JAMA, F. BENTISS, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald -Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corrosion Science*, Vol.64, pp. 243-252, (2012).
- [77] C. VERMA, M.A. QURAIISHI, E.E. EBENSO, I.B. OBOT, A. EL ASSYRY, 3-Amino alkylated indoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol.219, pp. 647-660, (2016).
- [78] M.E. BELGHITI, S. TIGHADOUINI, Y. KARZAZI, A. DAFALI, B. HAMMOUTI, S. RADI, R. SOLMAZ, New hydrazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel protection in phosphoric acid medium. Part A: Experimental study, *Journal of Materials and Environmental Science*, Vol.7,(1) pp. 337-346, (2016).
- [79] W. MACHU, *European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy, 5 (1971), 107.
- [80] K. SHEKHTER, N. LOKHONYA, V. KOLLOT, E. TAMILETS, T. TALLIN, Some Mercaptans and Amines as Inhibitors of Acid Corrosion, *Politekh. Inst.* 95(1983), 542.
- [81] A. G. ALSHKEL, M. HEFNY, A. R. ISMAIL, M. A. EL-BASIONY, Heterocyclic thiourea derivatives as inhibitors for acid corrosion of mild steel, *Corros. Prev. et Cont.* 34 (1987), 155.
- [82] R.L. EVERY, O.L. RIGGS, *Organic Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid*, *Jr. Mater. Prot.*, (1964).

Chapitre II
Méthodes et procédures
expérimentales

Chapitre II

Méthodes et procédures expérimentales

II.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les différentes méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude. La première partie de ce chapitre expose les différentes méthodes et techniques expérimentales d'analyse physicochimiques et électrochimiques. En premier lieu, nous allons présenter les techniques physicochimiques telles que : La spectroscopie infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-1H) et la spectroscopie de masse, de manière à souligner leur intérêt dans l'identification des produits synthétisés. En second lieu, nous allons définir les méthodes électrochimiques permettant d'évaluer l'efficacité et les mécanismes d'action des inhibiteurs en milieu acide HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M. Des mesures de perte de masse sont effectuées pour confirmer les résultats électrochimiques, en particulier, sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des composés testés. En dernier lieu, les analyses de surface vont être employées pour déterminer l'état de l'électrode ainsi que la formation ou non d'une couche à sa surface. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons donner une description générale des matériaux constituant les électrodes de travail, les milieux d'études (solutions corrosives) et les différents montages et appareillages utilisés pour chaque type de test (électrochimiques ou gravimétriques). Il y a lieu de noter qu'un espace va être réservé pour discuter l'ensemble des précautions à prendre en considération dans ces expériences et en particulier les conditions expérimentales fixées dans notre travail.

II.2 Méthodes d'analyse physicochimiques

II.2.1 Spectroscopie d'absorption infra rouge IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et sur la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'infrarouge est un spectre visible à l'œil humain entre la lumière et les micro-ondes. Seule la zone centrale de l'IR dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2.5µm à 20 µm est habituellement explorée pour les déterminations structurales. Les radiations sont caractérisées par leur fréquence en nombre d'onde $\nu = \frac{1}{\lambda}$. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm⁻¹ correspondant au domaine de l'énergie

de vibration des molécules. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, elle absorbe le rayonnement et on enregistre chaque diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Les spectres infrarouges IR des composés synthétisés dans cette étude ont été réalisés avec un appareil de type JASCO : FT/IR-6300 type A avec une résolution de 4 cm^{-1} en phase solide à la température ambiante.

II.2.2 Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en 1945. Elle représente à la fois une analyse structurale et quantitative. L'enregistrement d'un spectre RMN ^1H correspond à des transitions à l'échelle du spin des noyaux atomiques (des énergies de très faibles intensités car les longueurs d'onde sont de l'ordre de 1 mètre ou plus). Les signaux mesurés dans les spectres de la résonance magnétique nucléaire sont présentés sous forme d'un singulier, d'un doublet, d'un triplet ou de multiplet selon la structure de la molécule. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil de type BRUKER dans le (CDCl_3) deutéré, au PIAM (Plateforme d'Ingénierie et Analyse Moléculaire) de la faculté des sciences de l'université d'Angers, France.

II.2.3 La spectroscopie de masse

La spectroscopie de masse est une technique d'analyse physicochimique permettant de détecter, d'identifier et de quantifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). De plus, la spectroscopie de masse permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant. Dans cette étude, les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil de type BRUKER Daltonics flexAnalysis 3.3, au Laboratoire de Spectrométrie de Masse de la faculté des sciences de l'université d'Angers, France.

II.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueurs d'onde X ($0.1 > \lambda > 10\text{ nm}$) sur un échantillon. Le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

Cette technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière par les rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

Dans notre travail, les données cristallographiques du composé ECDYA ont été collectées avec un diffractomètre Agilent Xcalibur Eos équipé d'un détecteur de résolution 8.02 pixels mm⁻¹ et d'un monochromateur en graphite, utilisant la radiation K α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 3.29° à 28.9°. Un monocristal de dimensions (0.48 × 0.27 × 0.13) mm³ a été choisi et monté sur tige de verre. La collection des données a été effectuée à la température ambiante (293K). La structure a été déterminée après traitement adéquat de l'ensemble des données de diffraction à l'aide des programmes ORTEP-3 de Windows [1] et Mercury [2]. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes en utilisant le programme SIR92 [3]. La structure a été résolue par les méthodes directes avec le programme SHELXL2016 et affinée par la méthode des moindres carrés sur F2 en utilisant le même programme [4].

II.2.5 Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un appareil à capillaire Electrothermal Digital Melting Points Apparatus IA 9200 à la température T = 400°C.

II.3 Méthode gravimétrique

Cette méthode, qui est relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface (S) dans un milieu corrosif maintenu à température constante pendant un temps bien déterminé (t) et à mesurer la différence de masse Δm des échantillons avant m_i et après m_f pour chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr G} = \frac{\Delta m}{t.S} = \frac{m_i - m_f}{t.S} \quad (\text{II.1})$$

Dans cette relation :

$V_{corr G}$: la vitesse de corrosion en mg/cm².h

$\Delta m = m_i - m_f$: la perte de masse moyenne des échantillons d'acier exprimé en mg

S : la surface de l'échantillon exposé en cm²

t : le temps d'immersion en heures

II.4 Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. La caractérisation de l'adsorption des composés est possible par le suivi, dans le temps, du potentiel en circuit ouvert. On obtient, par cette mesure, une caractérisation de la modification de l'interface

métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double-couche, résistance de transfert de charge, etc).

II.4.1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système qui se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. Ces techniques prennent en considération tous les couples rédox dans la solution [5].

II.4.4.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le potentiel en circuit ouvert est appelé aussi potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre [6]. C'est une grandeur électrochimique immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Toutes les valeurs de ce potentiel (E_{corr}) sont référées par rapport à un potentiel de référence (une électrode au calomel saturée). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il fournit des informations sur les transformations préliminaires et sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation, etc... [7-9]. Les courbes de la figure II.1 illustrent les différents cas [10].

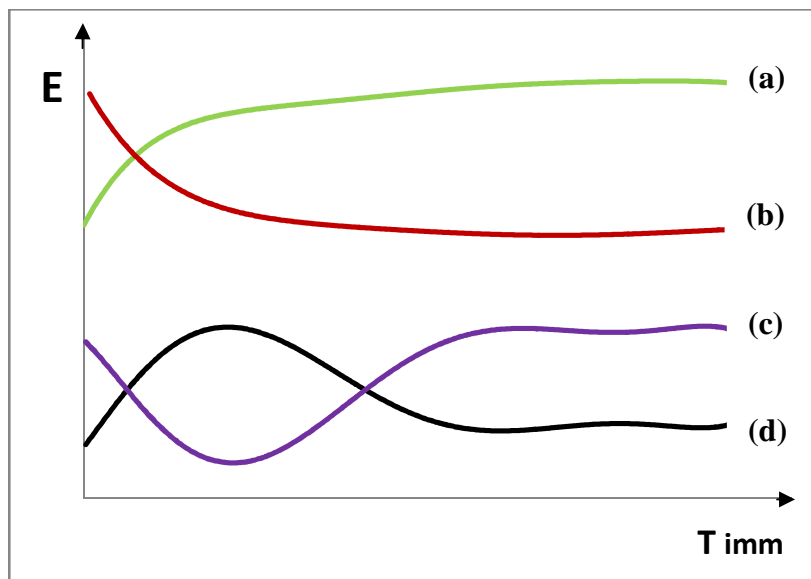


Fig. II.1 Evaluation du potentiel en fonction du temps d'immersion

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.
- (b) : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal.
- (c) : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation.
- (d) : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel [11].

II.4.4.2 Courbes de polarisation

Parmi les techniques expérimentales utilisées, nous avons choisi d'employer la méthode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibiteur de nos composés. Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer. Les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (figure II.2), l'intersection des droites anodiques et cathodiques extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$).

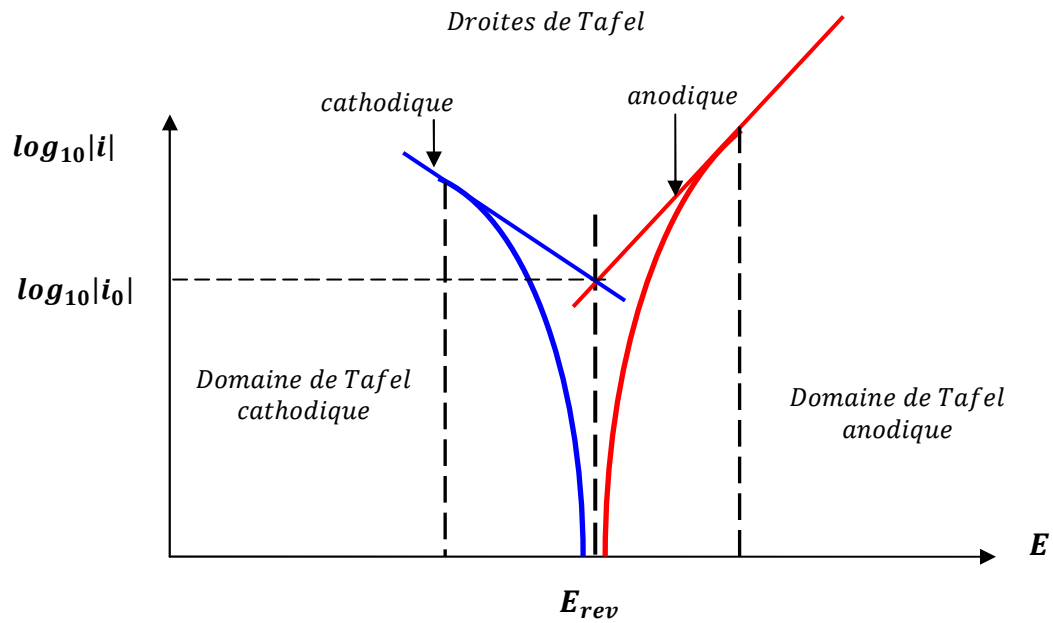


Fig. II.2 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire) (figure II.3).

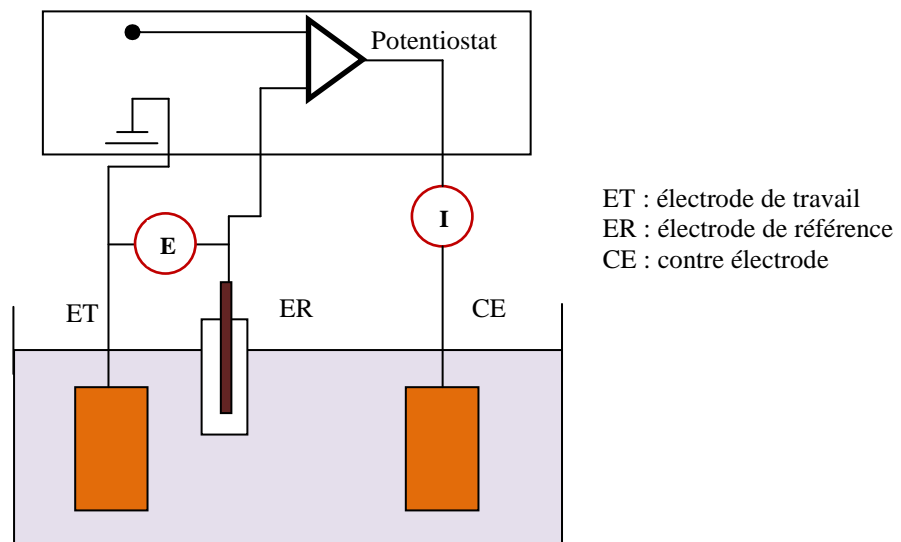


Fig. II.3 Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.4.2 Techniques non stationnaires

Les différentes techniques non stationnaires ou transitoires se distinguent les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué (une impulsion, un balayage ou une modulation) [12].

II.4.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de modulation (spectroscopie d'impédance électrochimique) qui est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle et/ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction, on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

II.4.2.2 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de cette technique consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour fréquences du signal de perturbation. Le courant est déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel. En régime potentiostatique la perturbation suit l'équation :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{II.3})$$

ω représente la pulsation et f est la fréquence de la perturbation en Hertz. Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, l'expression du courant s'écrira:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.4})$$

Généralement, il existe deux façons de représenter les diagrammes d'impédance électrochimique. La première consiste à les tracer dans le plan complexe de Nyquist en coordonnées cartésiennes en plaçant les valeurs de $Z_{Re}(\omega)$ en abscisses et $-Z_{Im}(\omega)$ en ordonnées. La deuxième est la représentation qui s'effectue dans le plan de Bode et qui est

basée sur la représentation du logarithme du module de la fonction de transfert $\ln[Z(2\pi f)]$ ainsi que de la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$. Seule la représentation dans le plan de Nyquist a été ici utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, lorsque les constantes du temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par un circuit électrique équivalent. La partie suivante détaille les différentes allures des diagrammes dans le plan de Nyquist qui sont observées en corrosion. Lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent qui permet de modéliser le diagramme est proposé.

II.4.2.3 Interprétation des diagrammes de Nyquist

- **Transfert de charge**

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

$$I = I_F + I_C \quad (\text{II.5})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas des perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et peut être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles comme montré sur la figure II.4 [12].

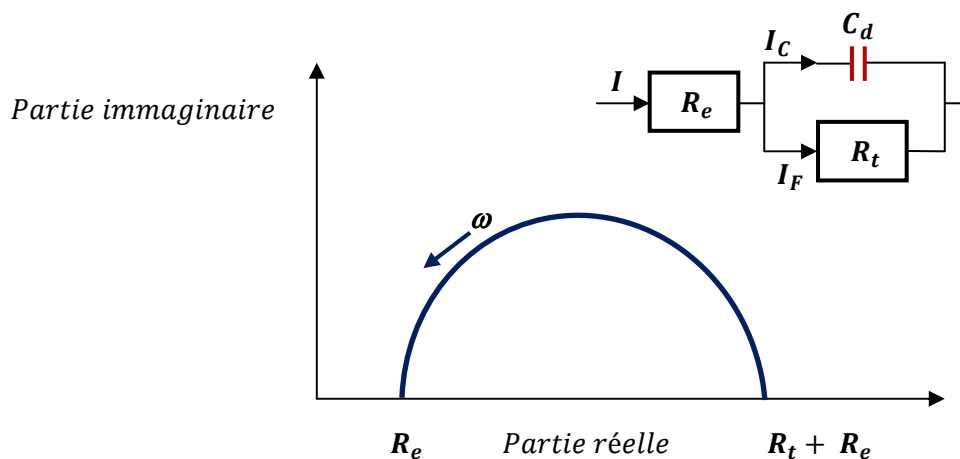


Fig. II.4 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [13].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est quant à elle traversée par le courant faradique. En absence de toute

autre réaction que celle du transfert électronique, R_t est identifiée comme la résistance de transfert de charge

- **Hétérogénéités de surface**

Dans certains cas, la modélisation par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [14]. Les sites de réaction ne sont pas alors uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure II.5) [15]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE) qui est représentée par la valeur n [16]. Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0.5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [17,18].

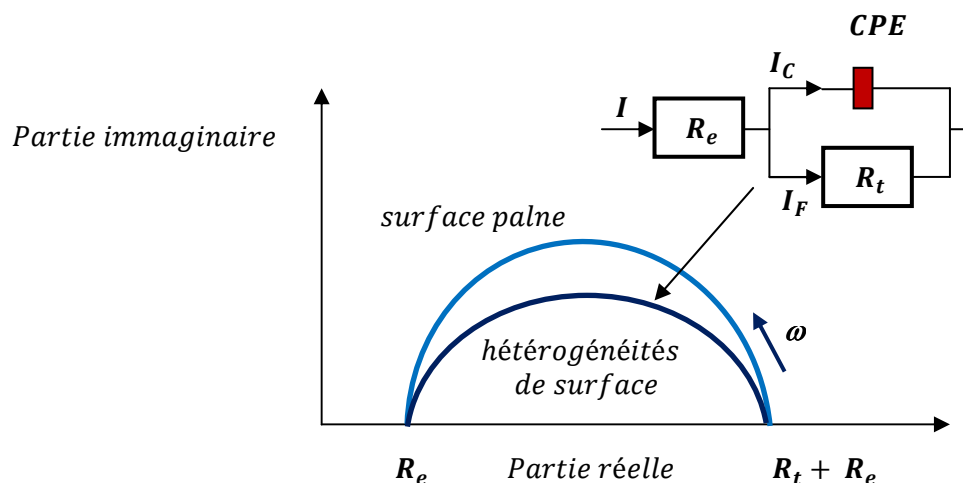


Fig. II.5 Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [17]

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance dans le plan de Nyquist est représentée par une boucle capacitive liée au transfert de charge pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.6). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion W montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t .

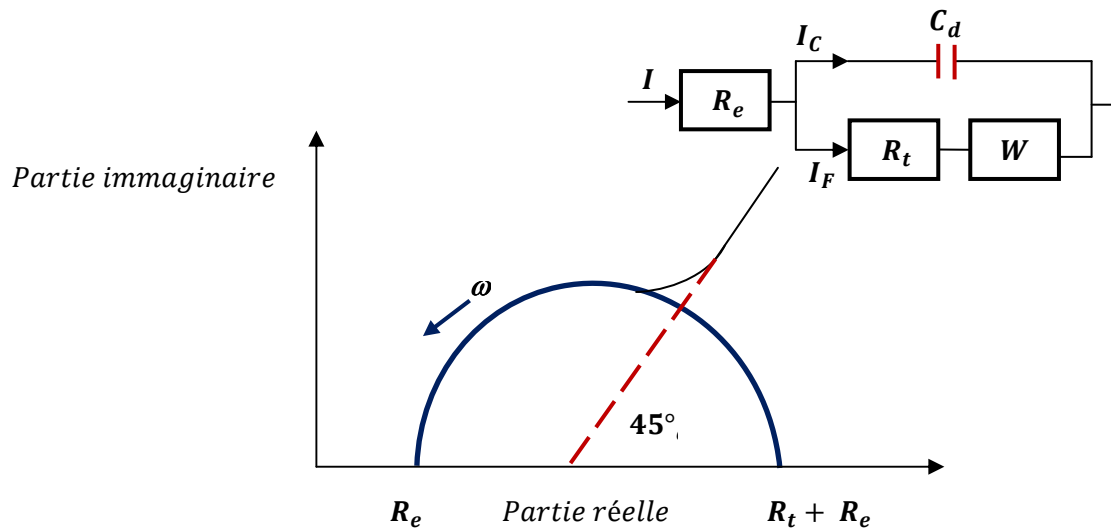


Fig. II.6 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [13]

- **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, présente une droite de diffusion en hautes fréquences qui forme un angle de 22.5° avec l'axe des abscisses (figure II.7) [19].

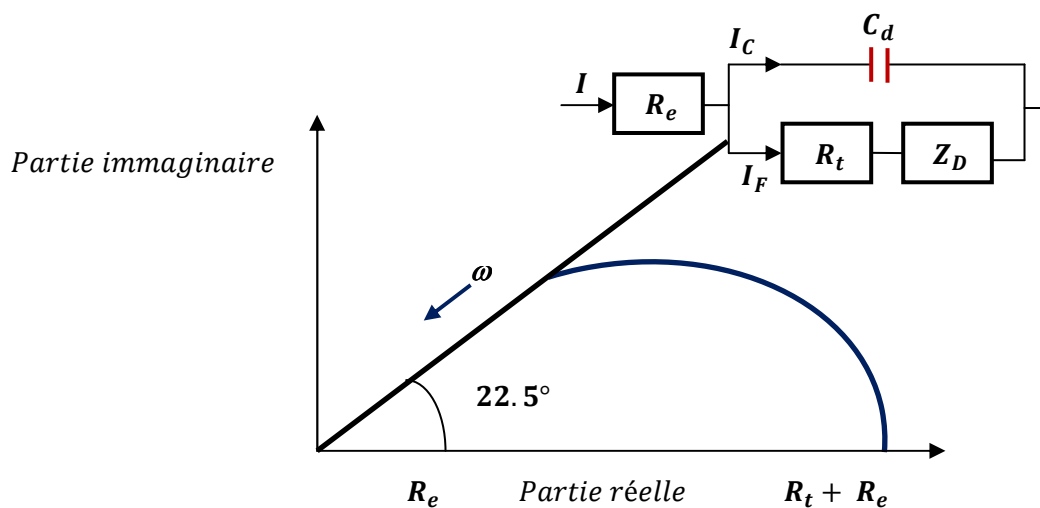


Fig. II.7 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent

L'impédance de Warburg W est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion notée Z_D à travers des pores macroscopiques [20]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également

donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [21]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

- **Etape d'adsorption**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste, sur le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.8) [22]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [23].

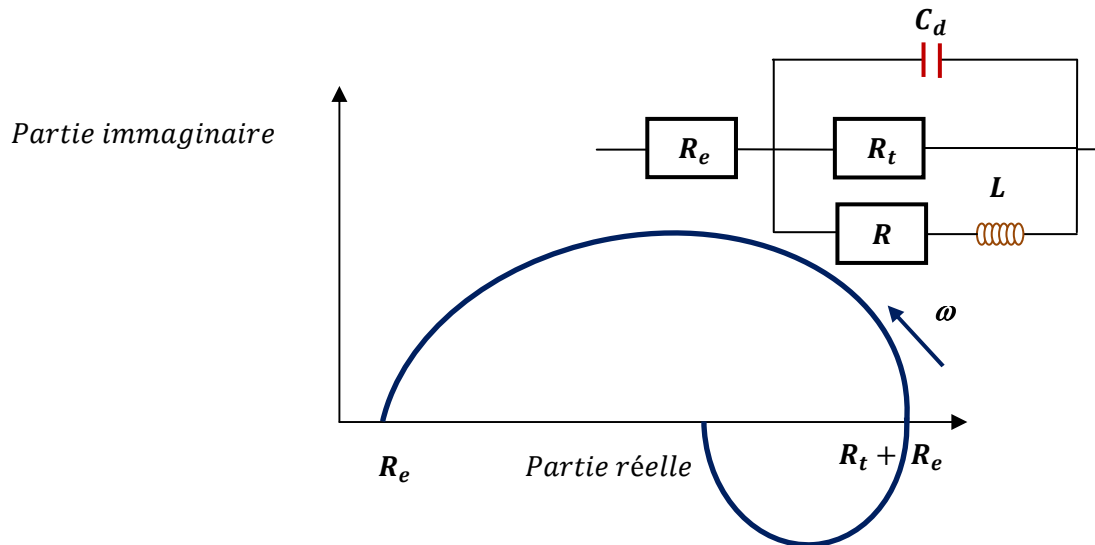


Fig. II.8 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent

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

II.5 Méthodes d'analyse de la surface -Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais Scanning Electron Microscopy) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable, par rapport aux microscopes optiques par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface. Dans notre étude, les morphologies de surface des échantillons d'acier doux en absence et en présence d'inhibiteurs

ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope de type JOLE/EO VERSION 1.1

II.6 Description du matériel et dispositifs expérimentaux

II.6.1 Matériau utilisé

Dans le cadre de cette étude, le matériau utilisé est un acier au carbone extra doux de nuance S9Mn28K. Celui-ci est largement utilisé dans plusieurs secteurs de l'industrie à savoir : tôle pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièce de forage, outils pour usinage ordinaire...etc. La composition chimique de cet acier est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Composition chimique de l'acier S9Mn28K

Elément	C	Si	Mn	S	P	Fe
(%) Massique	0.09-0.14	0.05	0.09-0.13	0.1-0.24	0.1-0.2	Le reste

II.6.2 Préparation des plaques

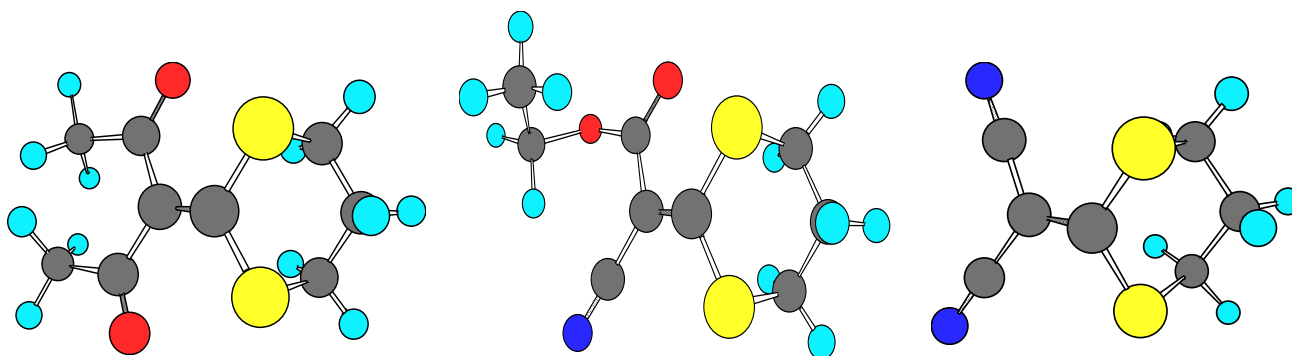
On procède, avant tout essai gravimétrique ou électrochimique, au polissage. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 100, 400,1000 et 1200 afin d'obtenir des surfaces lisses planes et uniformes. Par la suite, les échantillons ont été lavés avec l'acétone et rincée avec de l'eau distillée. Le séchage des plaques à été réalisé à l'air libre.

II.6.3 Préparation de la solution corrosive

Dans ce travail, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique 1M et de l'acide sulfurique 0.5M comme solutions corrosives. Les deux solutions ont été préparées à partir de solutions commerciales (l'acide chlorhydrique 37% et l'acide sulfurique 96 – 98%) en utilisant de l'eau bi-distillée.

II.6.4 Formulation inhibitrice

La formulation inhibitrice est constituée de trois molécules inhibitrices nommées respectivement : 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (**PDDY**), Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (**ECDYA**) et 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (**DYMN**) dont la structure est représentée sur la figure II.9. La gamme des concentrations utilisées pour les trois inhibiteurs est comprise entre 5×10^{-6} et 1×10^{-3} mol L⁻¹.



3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione *Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate* *2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile*

Fig. II.9 Structure moléculaire des trois molécules

II.6.5 Dispositifs expérimentaux

II.6.5.1 Appareillage électrochimique

L'appareillage utilisé pour l'étude électrochimique, est un potentiostat-galvanostat, PGZ 301 type Radiometer, associé au logiciel «Voltmaster 4» (Figure. II.10).



Fig. II.10 Dispositif de mesures électrochimiques

II.6.5.2 Cellule électrochimique à trois électrodes

Les tests électrochimiques ont été mis en œuvre dans une cellule à double paroi en verre de forme cylindrique. La cellule est maintenue par l'intermédiaire d'un bain thermostaté et surmontée d'un couvercle rodé. Ce dernier été percé de cinq orifices rodés permettant le passage en position fixe et reproductible des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE (Figure. II.11).

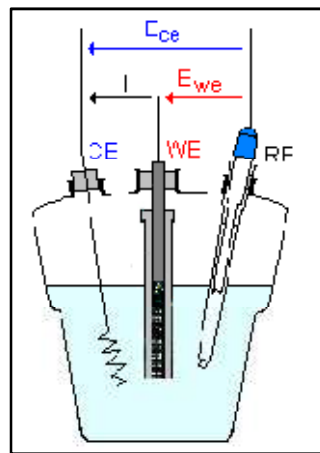


Fig. II.11 Cellule électrochimique à trois électrodes

Dans cette étude, l'électrode de travail est conçue en acier au carbone. La surface métallique est assurée par le soudage, à l'étain, d'un fil de cuivre recouvert d'une gaine isolante à la face arrière de l'échantillon. Ensuite, l'électrode a été enrobée dans une résine à froid de manière à ne faire exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de 0.76 cm^2 (Figure. II.12).

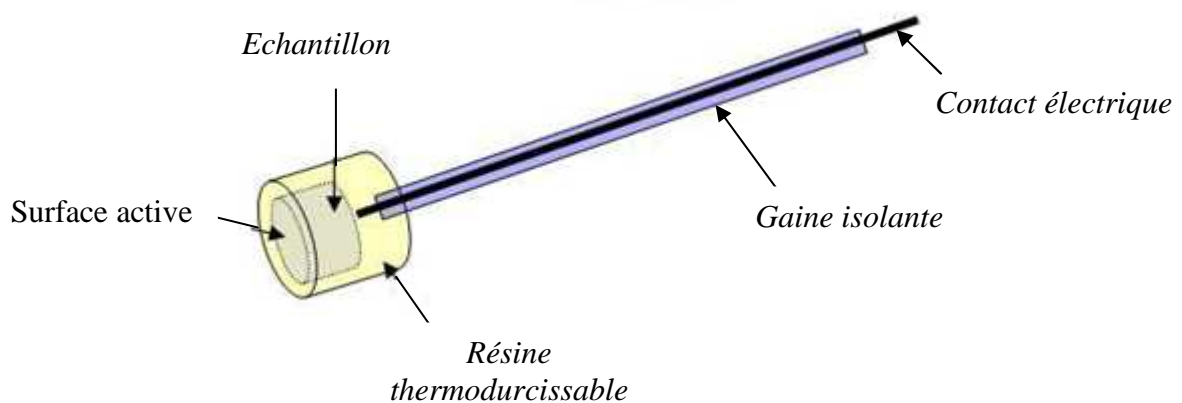


Fig. II.12 Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques

- **Electrode de référence (ER)**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée schématisée par la séquence électrochimique, $\text{Hg}_{(l)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{KCl}_{(s)}$ (ECS). Celle-ci présente un potentiel de $+0.241\text{V}$ par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

- **Electrode auxiliaire (CE)**

L'électrode auxiliaire, ou la contre électrode utilisée, est une plaque en platine de forme carrée et de surface (0.25 cm^2).

Les courbes intensités potentielles sont obtenues en mode potentiodynamique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. Le domaine de balayage du potentiel varie de -250 mV à $+250 \text{ mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, avec une vitesse de balayage 1 mV.s^{-1} . L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 20 minutes à une température de 20°C .

II.7 Mesures de perte de masse (la gravimétrie)

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 mL. Un bain Marie Memmert à 110°C a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 50 mL. Les échantillons d'acier doux utilisés de dimensions ($1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$) sont immergés verticalement (figure. II.13) pendant une période de 3h dans la solution corrosive (HCl 1M) et avec addition de différentes concentrations des trois inhibiteurs en absence d'agitation et à différentes températures dans une plage de ($20 - 60^\circ\text{C}$) dans un milieu aéré. Après chaque période, l'échantillon est retiré de la solution puis rincé avec de l'eau bi distillée. Les échantillons séchés sont, de nouveau, pesés à l'aide d'une balance de sensibilité élevée de précision à 0.1 mg . Toutes les expériences ont été répétées trois fois.

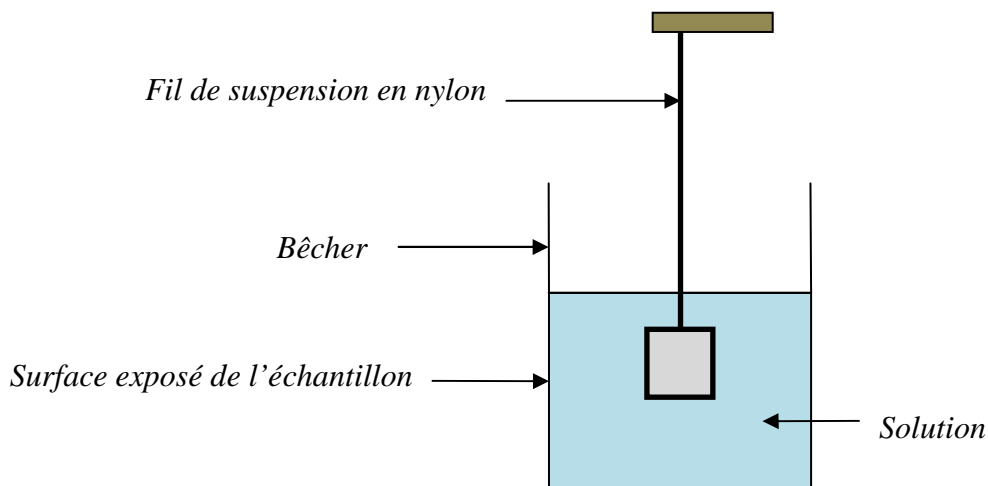


Fig. II.13 Schéma du dispositif expérimental de la perte de masse

• *Références bibliographiques*

- [1] L.J. FARRUGIA, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 45, pp. 849-854, (2012).
- [2] C. F. MACRAE, I. J. BRUNO, J. A. CHISHOLM, P. R. EDINGTON, P. MCCABE, E. PIDCOCK, L. RODRIGUEZ-MONGE, R. TAYLOR, J. VAN DE STREEK, P. A. WOOD, Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 41, pp. 466-470, (2008).
- [3] A. ALTOMARE, G. CASCARANO, C. GIACOVAZZO, A. GUAGLIARDI, M. C. BURLA, G. POLIDORI, M. CAMALLI, SIRPOW.92- a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 27, pp. 435-436, (1994).
- [4] G. M. SHELDRICK, Crystal structure refinement with SHELXL, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. C71, pp. 3-8, (2015).
- [5] W. B. ROSSITER, F. J. HAMILTON, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, New-York: John Wiley & sons, 904 (1986).
- [6] S. AUDISIO, H. MAZILLE, C. SINICKI, *Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel*, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA, Lyon (1984).
- [7] P. BOMMERSBACH, C. ALEMANY-DUMONT, J.P. MILLET, B. NORMAND, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochimica Acta*, Vol. 51,(6), pp. 1076-1084, (2005).
- [8] C. MENDIBIDE, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrure de métaux de transition pour application mécanique, Thèse Doctorat, INSA de Lyon, Lyon (2003).
- [9] F. CONSTANTIN, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de Corrosion utilisés dans les liquides de Refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, (2011).
- [10] E. L. LIENING, *Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion*, NACE, Houston, 85-122, (1986).
- [11] A.D.MERCER, *Testing techniques in corrosion inhibition*, 6th Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrara, Italy, 729(1985).
- [12] Y. SURME, A. A. GURTEN, E. BAYOL, E. ERSOY, Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 485,(1-2), pp. 98-103, (2009).
- [13] K. RAHMOUNI, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université Ibn Tofail (Maroc), (2005).
- [14] G.J. BRUG, A.L.G. VAN DEN EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUYTERS, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 176,(1-2), pp. 275-295, (1984).
- [15] D. LANDOLT, *Traité des Matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- [16] R. DE LEVIE, On the impedance of electrodes with rough interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 261,(1), pp. 1-9, (1989).
- [17] P. ZOLTOWSKI, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 443,(1), pp. 149-154, (1998).

- [18] B.A. BOUKAMP, M.W. DEN OTTER, H.J.M. BOUWMEESTER, Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol.8,(9), pp. 592–598, (2004).
- [19] L. M. GASSA, J. R. VILCHE, M. EBERT, K. JUTTNER, W. J. LORENZ, Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.20,(4), pp. 677-685, (1990).
- [20] O.E. BARCIA , E. D'ELIA, I. FRATEUR, O.R. MATTOS, N. PEBERE, B. TRIBOLLET, Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol.47,(13-14), pp. 2109-2116, (2002).
- [21] R. DE LEVIE, On porous electrodes in electrolyte solutions-IV, *Electrochimica Acta*, Vol.9, (9), pp. 1231-1245, (1964).
- [22] M.JAFARIAN, F.GOBAL, I.DANAEE, R.BIABANI, M.G.MAHJANI, Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻, *Electrochimica Acta*, Vol.53, (13), pp. 4528-4536, (2008).
- [23] P.LI , T.C.TAN, J.Y.LEE, Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid, *Corrosion Science*, Vol.38,(11), pp. 1935-1955, (1996).

Chapitre III

***Synthèse, caractérisation et étude
de l'inhibition de la corrosion de
l'acier par les dithioacétals de
cétène cyclique en milieu acide***

Chapitre III

Synthèse, caractérisation et étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les dithioacétals de cétène cyclique en milieu acide

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la synthèse et la caractérisation d'une classe de composés apparentée aux dithioacétals de cétène cyclique substitué par deux groupements électro attracteurs. Pour cette étude, nous avons synthétisé trois composés nommés respectivement : 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY), Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA) et 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (DYMN). En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de l'inhibition de ces composés organiques de la corrosion de l'acier doux S9Mn 28K en milieu acide chlorhydrique 1M en utilisant différentes techniques à savoir : les mesures de la perte de poids (gravimétrie), les courbes de polarisation potentiodynamique (pp), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage(MEB).

III.2 Préparation des substrats

III.2.1 Principe de préparation

Diverses méthodes permettent d'accéder aux dithioacétals de cétène. Compte tenu des structures recherchées substituées par deux groupes électro attracteurs, nous avons essentiellement utilisé la méthode de préparation faisant appel à des méthylènes activés dans les substrats de départ. La méthode générale de synthèse des produits organiques, objet de cette étude, est représentée sur la figure III.1. La déprotonation du méthylène activé nécessite l'emploi d'une base de force variable avec la nature des groupes activants et selon le milieu réactionnel. Différentes bases ont été proposées dans la littérature : le tertio-amylate de sodium dans le DMF [1], le tertio-butylate de potassium dans un mélange étherdioxane [2], le carbonate de potassium dans le DMF [3] et l'hydrure de sodium dans le DMF [4] ou le DMSO [5]. Les deux atomes de soufre sont introduits par l'intermédiaire du sulfure de carbone qui réagit comme électrophile vis-à-vis du carbanion (2) (figure III.1). En raison de l'effet électro attracteur du groupe thioxo, l'acidité de l'hydrogène méthylénique (3) est accrue ; ce qui facilite la formation du thiolate (4) et la déprotonation ultérieure de ce dernier. La réaction réalisée en présence de deux équivalents de base et d'électrophile conduit aux dithioacétals de cétène (5). Ces derniers se différencient par la nature des groupes électro attracteurs A₁ et A₂ et par celle des substituants alkyles R.

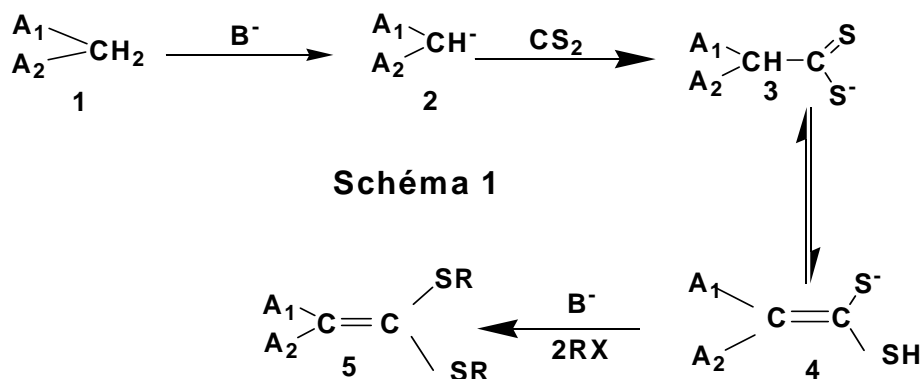


Fig. III.1 Méthode générale de synthèse des composés organiques

III.2.2 Synthèse et caractérisation des produits

Les 1,3-dithianes sont des hétérocycles hexagonaux à deux atomes de soufre. De nombreux composés peuvent être préparés dans cette série grâce à une grande diversité de dielectrophile fonctionnalisés [6-12]. Dans notre cas, nous nous sommes limités à la synthèse des composés : PDDY, ECDYA et DYMN en faisant appel au 1,3 dibromopropane pour réaliser l'alkylation des dianions dithiolates intermédiaires. Les composés obtenus sont tous des solides orange ou jaune pâles.

III.2.2.1 Synthèse du 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY)

a) Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 500 ml balayé par un courant d'azote et muni d'une ampoule à décanté, on additionne (21g ; 0.15 mol) de K_2CO_3 avec (5.2 ml ; 0.01 mol) de 2,4 pentanedione et 25 ml de DMF. Tous ces produits sont agités magnétiquement à température ambiante pendant 10 min. (4.5 ml ; 0.075 mol) de sulfure de carbone sont additionnés en une seule fois. L'agitation est maintenue pendant 10 min avant l'ajout de (7.2 ml ; 0.06 mol) de 1,3 dibromopropane goutte à goutte pendant 20 min. Après 7 heures d'agitation à la température ambiante, on ajoute 250 ml d'eau glacée au mélange réactionnel. On observe la formation d'un précipité orange qui est filtré et lavé par l'eau distillée. Ensuite séché puis recristallisé dans l'éthanol. Le précipité obtenu est récupéré par filtration sous vide (Figure III.2).

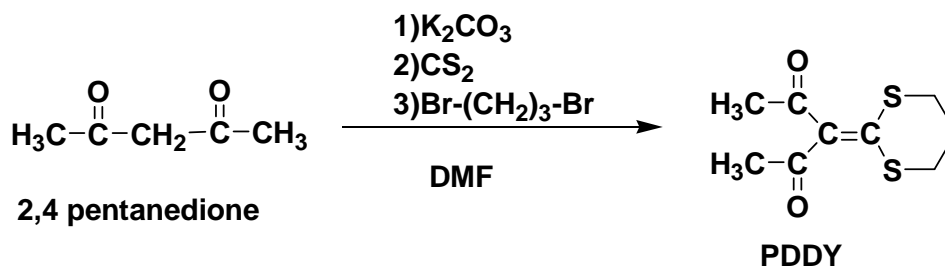


Fig. III.2 Réaction de la synthèse du PDDY

b) Caractérisation du PDDY

La formule moléculaire du 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY) est : $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$, sa masse molaire est $M = 216 \text{ g/mol}$. Ce composé est récupéré sous forme de cristaux orange avec un rendement $R_{dt} = 83 \%$ et une température de fusion $T_f = 104 \text{ }^\circ\text{C}$. La caractérisation de ce produit a été menée par plusieurs techniques :

- Spectroscopie IR

La spectroscopie IR relative au produit PDDY conduit au spectre représenté sur la figure III.3 suivante :

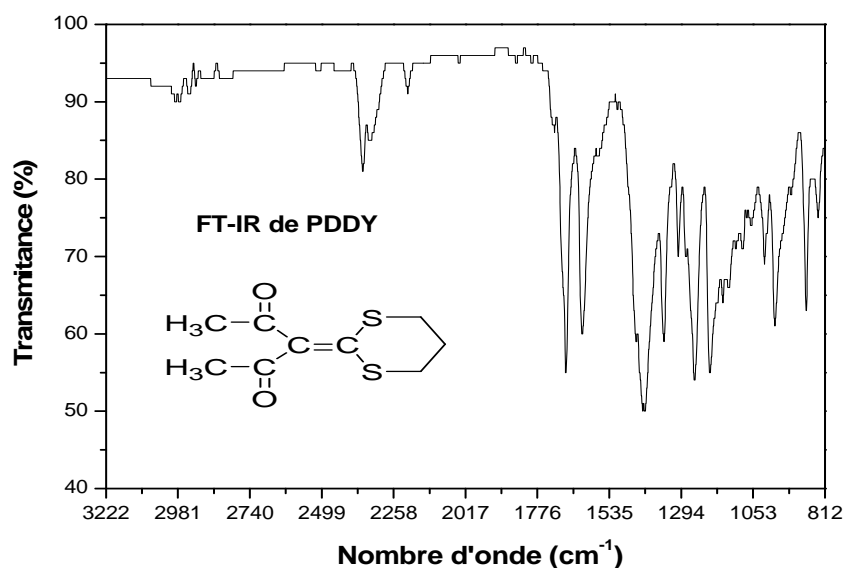


Fig. III.3 Spectre infrarouge de PDDY

(KBr, (figure III.3))

$$\nu = 1630\text{cm}^{-1} \text{ (C=O)}$$

$$\nu = 1415\text{cm}^{-1} \text{ (C=C)}$$

$$\nu = 1725\text{cm}^{-1} \text{ (} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \text{)}$$

$$\nu = 1173 - 1234\text{cm}^{-1} \text{ (C-S-C) ;}$$

- Spectroscopie RMN 1H

(CDCl₃, (figure III.4))

$\delta = 2.32$ ppm (s, 6H, 2CH₃) $\delta = 2.25$ ppm (m, 2H, CH₂) $\delta = 2.95$ ppm (t, 4H, 2CH₂)

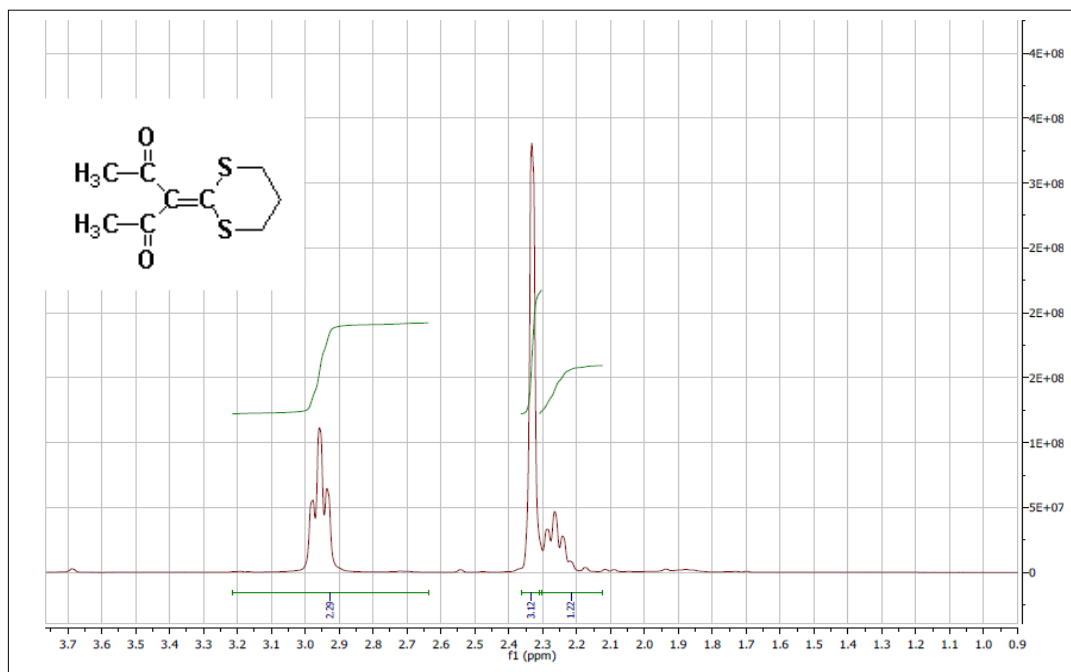


Fig. III.4 Spectre RMN1H du PDDY

- Spectroscopie de masse

(méthanol ; (figure III.5)) Un pic moléculaire : $m/z = 217$

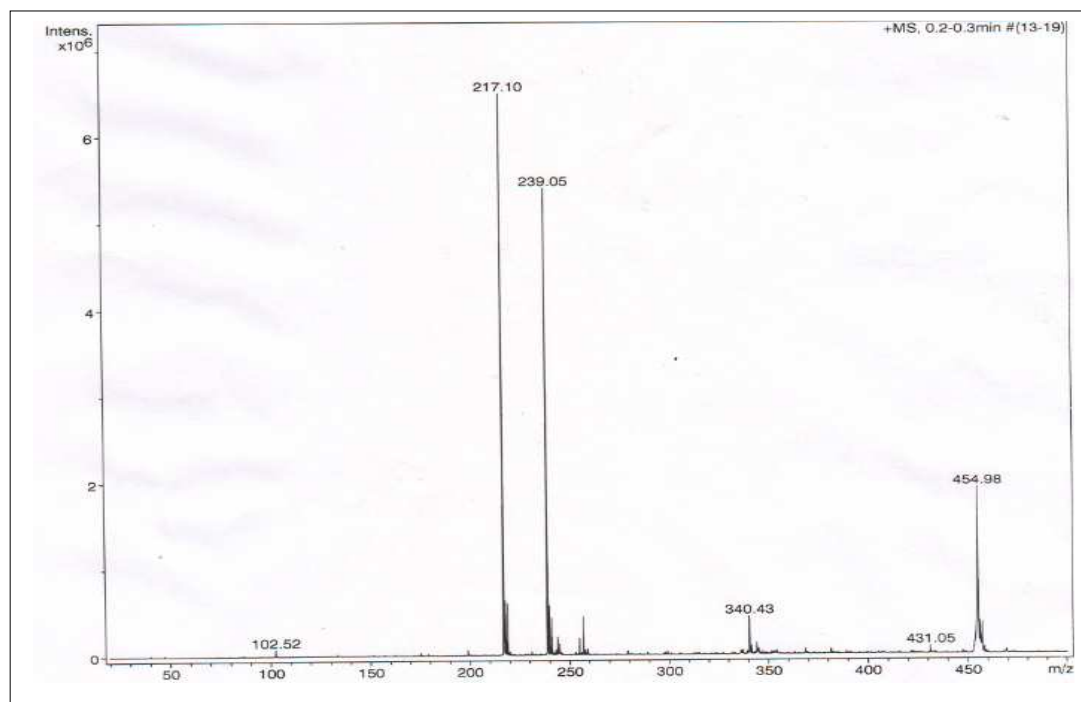


Fig. III.5 Spectre de masse du PDDY

III.2.2.2 Synthèse de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA)

a) Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 500 ml balayé par un courant d'azote et muni d'une ampoule à décanté, on mélange (21 g ; 0.15 mol) de K_2CO_3 avec (5.5 ml ; 0.01 mol) d'éthyle cyanoacétate et 25 ml de DMF. Le mélange est agité magnétiquement à température ambiante pendant 10 min. (4.5 ml ; 0.075 mol) de sulfure de carbone sont additionnés en une seule fois. L'agitation est maintenue pendant 10 min avant l'ajout (7.2 ml ; 0.06 mol) de 1,3 dibromopropane goutte à goutte pendant 20 min. Après 7 heures d'agitation à la température ambiante, on ajoute 250 ml d'eau glacée au mélange réactionnel. On observe la formation d'un précipité jaune pale qui est filtré et lavé par l'eau distillée puis séché et recristallisé dans l'éthanol. Le précipité obtenu est récupéré par filtration sous vide (Figure III.6).

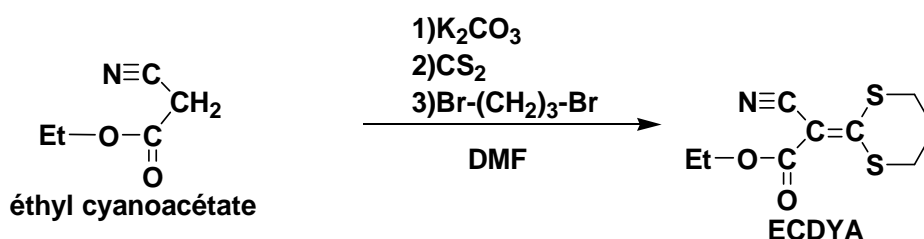


Fig. III.6 Réaction de la synthèse de l'ECDYA

b) Caractérisation de l'ECDYA

La formule moléculaire de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate ECDYA est : $C_9H_{11}NO_2S_2$. Sa masse molaire est $M=229$ g/mol. Ce produit est récupéré sous forme de grains jaunes pales avec un rendement $R_{dt}=93\%$ et une température de fusion $T_f = 95^\circ C$.

Comme pour le produit précédant, la caractérisation de l'ECDYA a été faite par plusieurs techniques :

- Spectroscopie IR

(KBr, (figure III.7))

$$\begin{array}{l} \nu = 1700\text{cm}^{-1} \text{ (C=O)} \\ \nu = 2206\text{cm}^{-1} \text{ (C}\equiv\text{N)} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \nu = 1246 - 1004\text{cm}^{-1} \text{ (C-O (ester))} \\ \nu = 1437\text{cm}^{-1} \text{ (C=C)} \end{array}$$

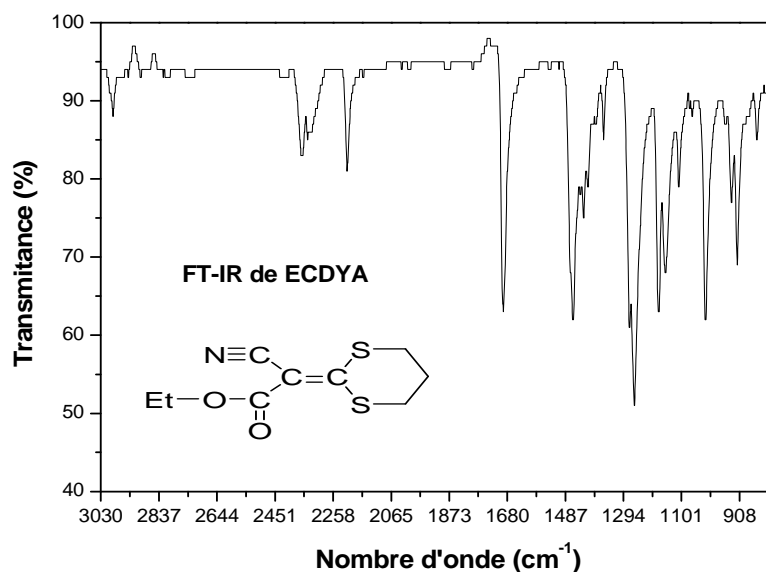


Fig. III.7 Spectre infrarouge de l'ECDYA

• Spectroscopie RMN ^1H

(CDCl_3 , (figure III.8))

$\delta = 1.35$ ppm (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) ; $\delta = 2.30$ ppm (m, 2H, CH_2) ; $\delta = 3.00$ ppm (t, 2H, CH_2S) ; $\delta = 3.10$ ppm (t, 2H, CH_2S) ; $\delta = 4.30$ ppm (q, 2H, CH_2O)

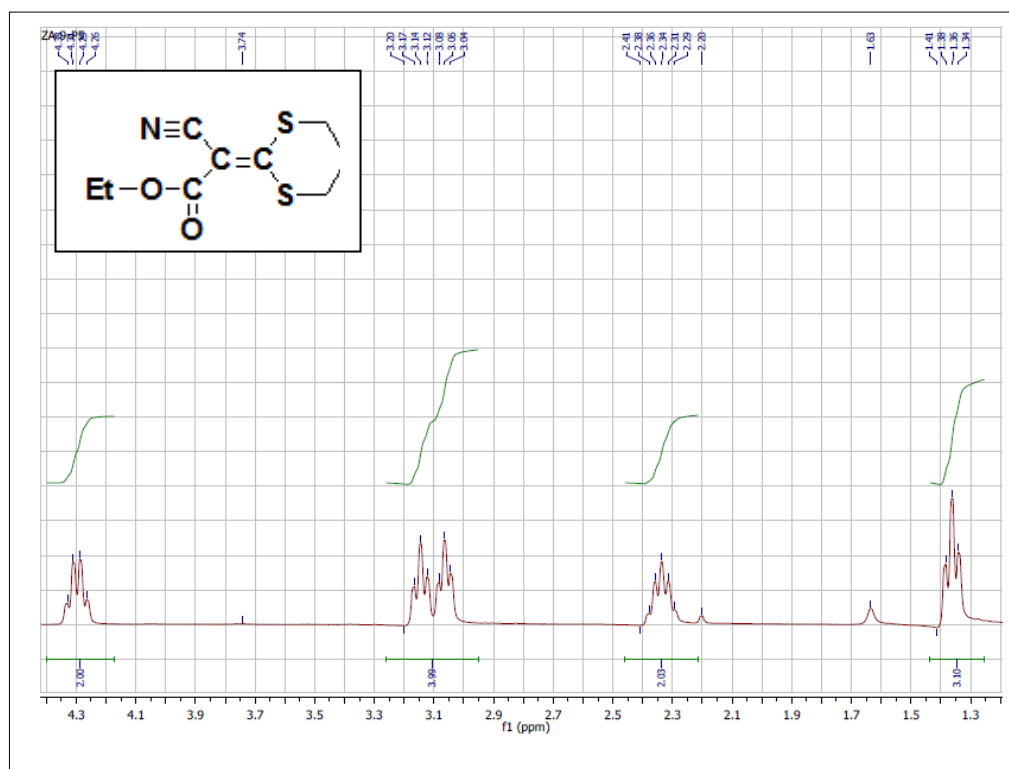


Fig. III.8 Spectre RMN ^1H de l'ECDYA

- **Spectroscopie de masse**
(méthanol ; (figure III.9)) Un pic moléculaire : $m/z = 229$

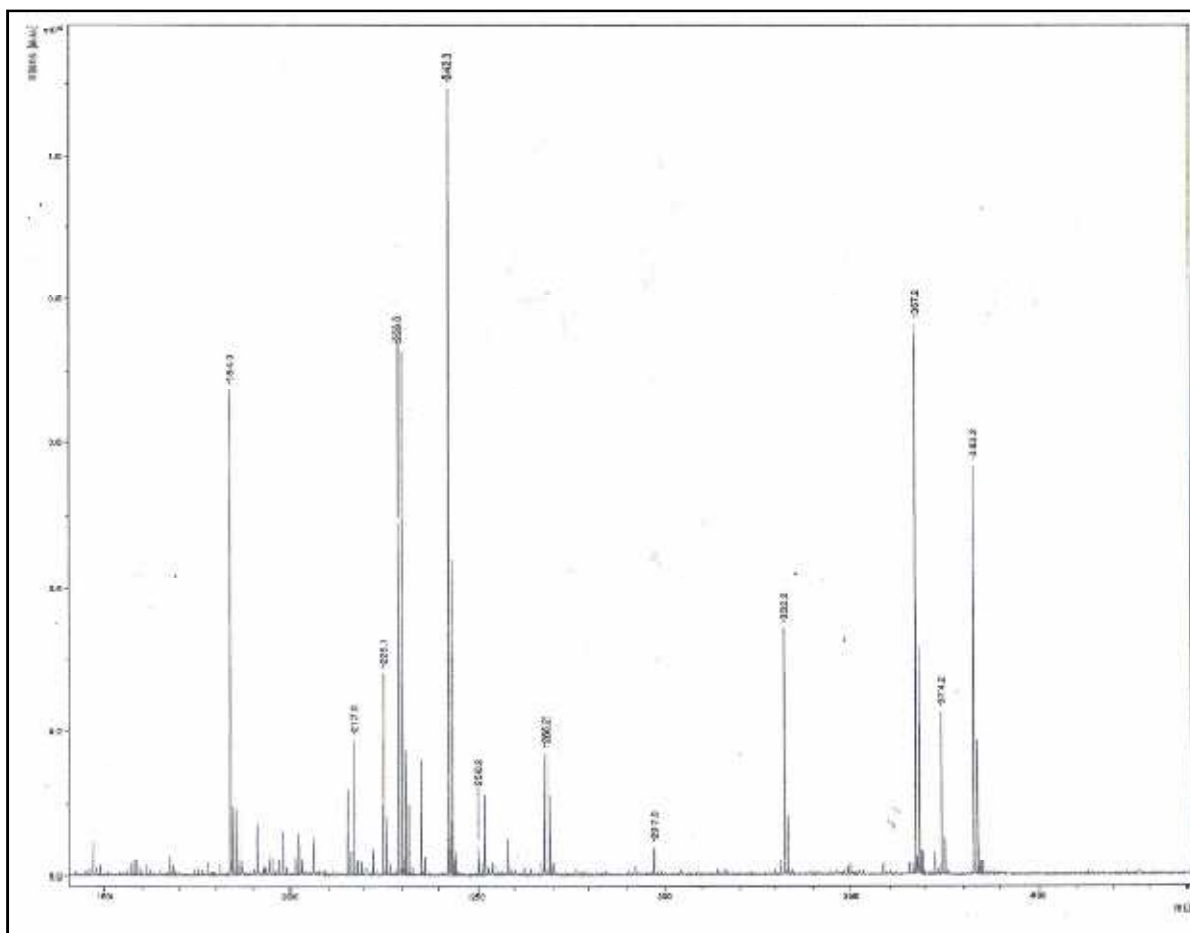


Fig. III.9 Spectre de masse de l'ECDYA

- **Diffraction des rayons X (Etude cristallographique)**

La diffraction des rayons X peut être utilisée comme un instrument pour la caractérisation systématique de la structure des cristaux et a ainsi fondé une nouvelle branche de grande importance de la science. Les analyses cristallographiques par diffraction aux R-X montrent que l'ECDYA dispose d'une géométrie monoclinique, avec un groupe d'espace $I2/a$ avec les paramètres de maille : $a = 15.826(3) \text{ \AA}$, $b = 8.0772(6) \text{ \AA}$, $c = 18.431(2) \text{ \AA}$ et $Z = 8$. Le tableau III.1 résume les résultats de l'analyse radio cristallographique de l'ECDYA.

La représentation ORTEP-3 de l'ECDYA montre une vue perspective de ce composé avec la numérotation affectée aux différents atomes (figure III.10).

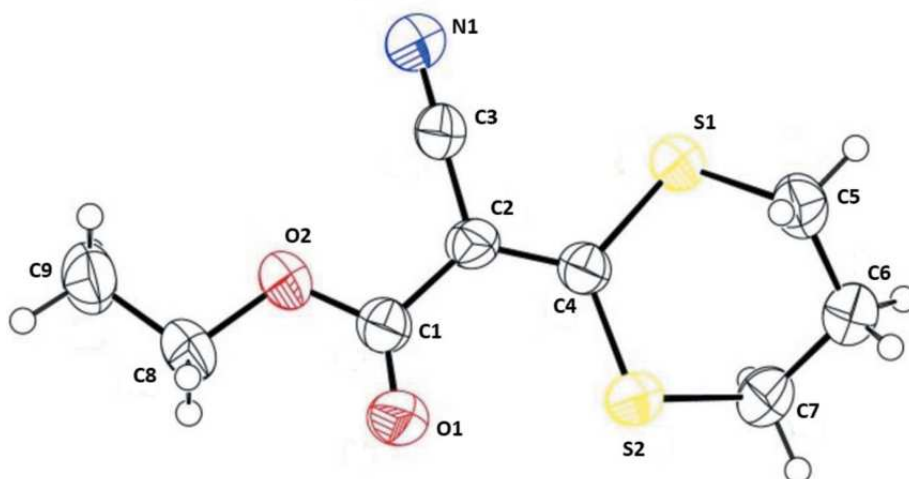


Fig. III.10 Représentation ORTEP-3 de l'ECDYA (Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 50% de densité électronique).

Tableau III.1 Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé ECDYA

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₉ H ₁₁ NO ₂ S ₂
Masse moléculaire (M)	229.31 g/mol
Température (T)	293K
Longueur d'onde (Mo K α)	0.71073 Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	I2/a
a, b, c	15.826(3), 8.0772 (6), 18.431(2) Å
B	111.830 (16) °
Volume (V)	2187.1 (5) Å ³
Z	8
Densité (D _{calc})	1.393 g/m ³
Coefficient d'adsorption	0.46 mm ⁻¹
F(000)	960
Dimension du Cristal	0.48 × 0.27 × 0.13 mm ³
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Agilent Xcalibur Eos
Réflexions mesurées	4539
Réflexions indépendantes	2132
Réflexions avec I>2 σ (I), R _{int}	1667, 0.035
θ_{max} , θ_{min}	26.0°, 3.4°
h,k,l	-17→19, -9→9, -22→20
Affinement	
Raffinement	F ²
R [F ² > 2 σ (F ²)]	0.049
w R (F ²)	0.138
S (F ²)	1.08
Réflexions	2132
Paramètres	127
$\Delta\rho_{max}$	0.46e Å ⁻³
$\Delta\rho_{min}$	-0.34e Å ⁻³

Les longueurs de liaison atomiques ainsi que les angles de l'ECDYA sont rassemblés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Quelques distances (Å) et angles de liaisons (°) de l'ECDYA

Angles (°)		Distances (Å)	
C4—S2—C7	100.12 (13)	S2—C4	1.736 (2)
C4—S1—C5	101.16 (13)	S2—C7	1.817 (3)
C7—S2—C4—C2	153.6 (2)	S1—C4	1.747 (2)
C1—O2—C8	116.8 (2)	S1—C5	1.805 (3)
O1—C1—O2	124.3 (2)	O1—C1	1.198 (3)
C8—O2—C1—O	116.6 (4)	O2—C1	1.343 (3)
O1—C1—C2	125.9 (2)	O2—C8	1.456 (3)
O2—C1—C2	109.8 (2)	N1—C3	1.146 (3)
C4—C2—C3	118.1 (2)	C1—C2	1.469 (3)
C4—C2—C1	124.0 (2)	C2—C4	1.378 (3)
C3—C2—C1	117.9 (2)	C2—C3	1.436 (3)
N1—C3—C2	179.1 (3)	C5—C6	1.514 (4)
C2—C4—S2	122.55 (18)	C5—H5A	0.9700
C2—C4—S1	117.99 (18)	C5—H5B	0.9700
S2—C4—S1	119.43 (14)	C6—C7	1.517 (4)
C6—C5—S1	114.9 (2)	C6—H6A	0.9700
C6—C5—H5A	108.5	C6—H6B	0.9700
H5A—C5—H5B	107.5	C7—H7A	0.9700
C5—C6—C7	13.3 (2)	C7—H7B	0.9700
C5—C6—H6A	108.9	C8—C9	1.492 (4)
C7—C6—H6A	108.9	C8—H8A	0.9700
C6—C7—S2	115.69 (19)	C8—H8B	0.9700
C6—C7—H7A	108.4	C9—H9A	0.9600
S2—C7—H7A	108.4	C9—H9B	0.9600
H7A—C7—H7B	107.4	C9—H9C	0.9600
O2—C8—C9	106.2 (2)		
O2—C8—H8A	110.5		
C9—C8—H8A	110.5		
H8A—C8—H8B	108.7		
C8—C9—H9A	109.5		
C8—C9—H9B	109.5		

La maille élémentaire de l'ECDYA contient huit unités asymétriques dont l'empilement, suivant les trois directions, conduit à une structure tridimensionnelle ; cependant il n'y a pas d'interactions intermoléculaires significatives présentes (figure III.11)

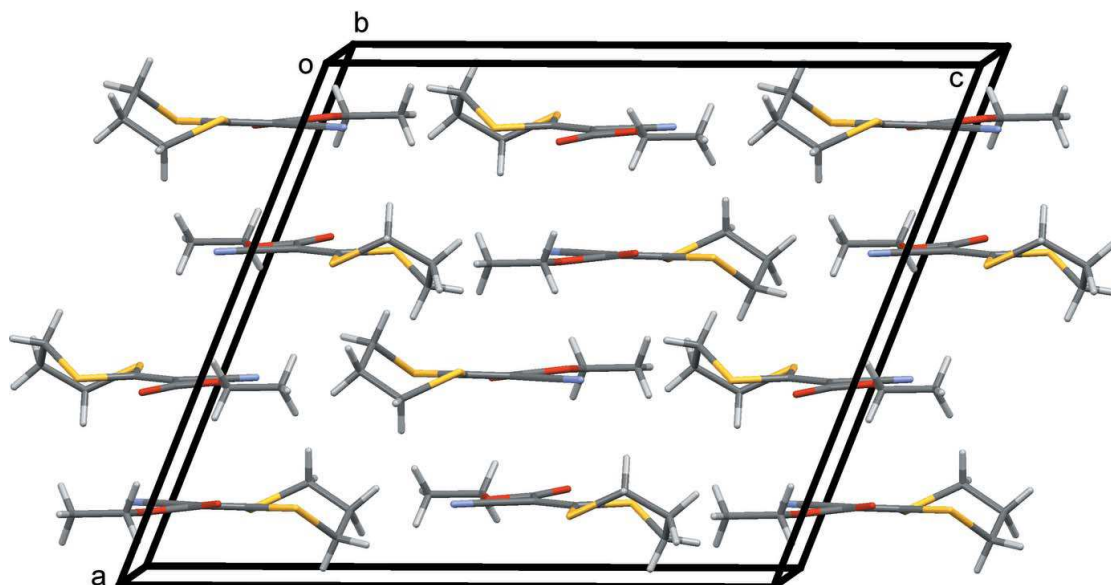


Fig. III.11 Maille cristalline de l'ECDYA

III.2.2.3 Synthèse du 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (DYMN)

a) Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 500 ml balayé par un courant d'azote et muni d'une ampoule à décanté, on additionne (21g ; 0.15 mol) de K_2CO_3 avec (5.5 ml ; 0.01 mol) malononitrile et 25 ml de DMF. On agite magnétiquement le tout à température ambiante pendant 10 min. Le sulfure de carbone (4.5 ml ; 0.075 mol) est additionné en une seule fois. L'agitation est maintenue pendant 10 min avant l'ajout du 1,3 dibromopropane (7.2 ml ; 0.06 mol) goutte à goutte pendant 20 min. Après 7 heures d'agitation à la température ambiante, on ajoute 250 ml d'eau glacée au mélange réactionnel. On observe la formation d'un précipité jaune pâle qui est filtré, lavé par l'eau distillée et séché puis recristallisé dans l'éthanol. Le précipité obtenu est récupéré par filtration sous vide (Figure III.12).

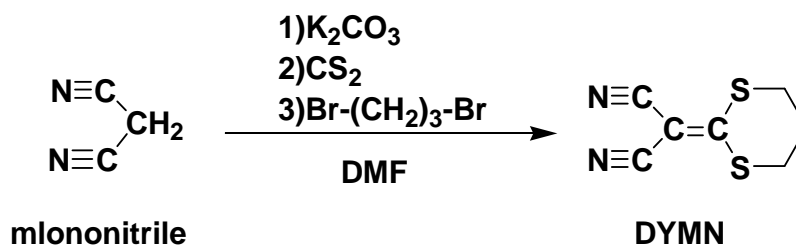


Fig. III.12 Réaction de la synthèse du DYMN

b) Caractérisation du DYMN

La formule moléculaire du 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (DYMN) est : $C_7H_6N_2S_2$. La masse molaire de ce produit est $M=182g/mol$. Il est récupéré sous forme de cristaux jaunes pales avec un rendement $R_{dt} = 75.3 \%$ et une température de fusion $T_f=132 \text{ }^\circ C$. Comme pour les deux produits précédents, la caractérisation du DYMN a été obtenue grâce à plusieurs techniques :

- **Spectroscopie IR**

(KBr, (figure III.13)) $\nu = 1680cm^{-1}$ (C=C) ; $\nu = 2211cm^{-1}$ (C≡N) ; $\nu = 1149 - 1245cm^{-1}$ (C-S-C) ;

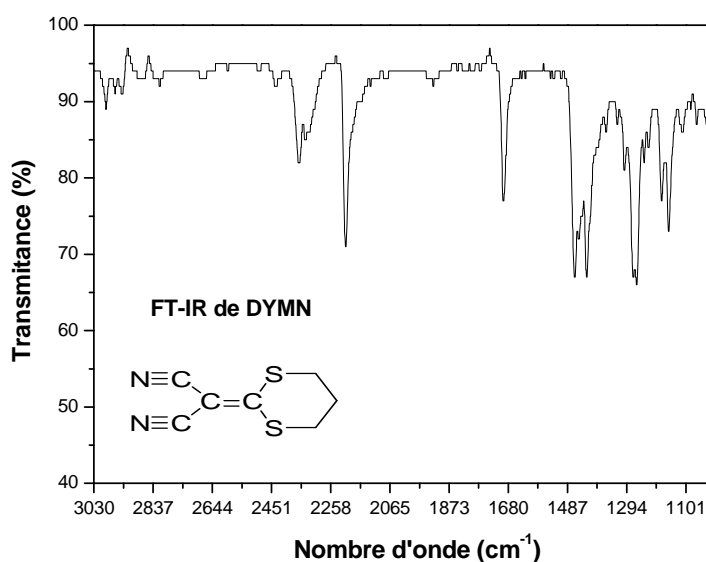


Fig. III.13 Spectre infrarouge du DYMN

- Spectroscopie RMN ^1H

(CDCl_3 , (figure III.14)) $\delta = 2.40$ ppm (m, 2H, CH_2) ; $\delta = 3.20$ ppm (t, 4H, 2CH_2) ;

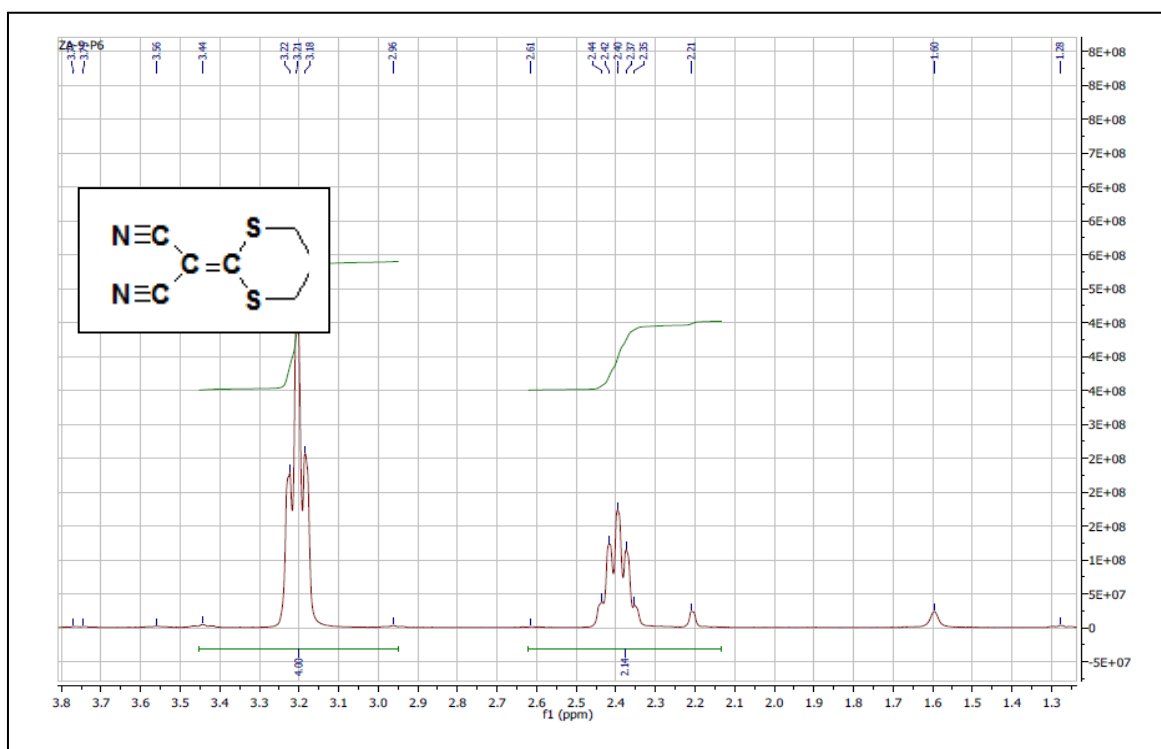


Fig. III.14 RMN ^1H de DYMN

- Spectroscopie de masse

(méthanol ; (figure III.15)) Un pic moléculaire : $m/z = 183$

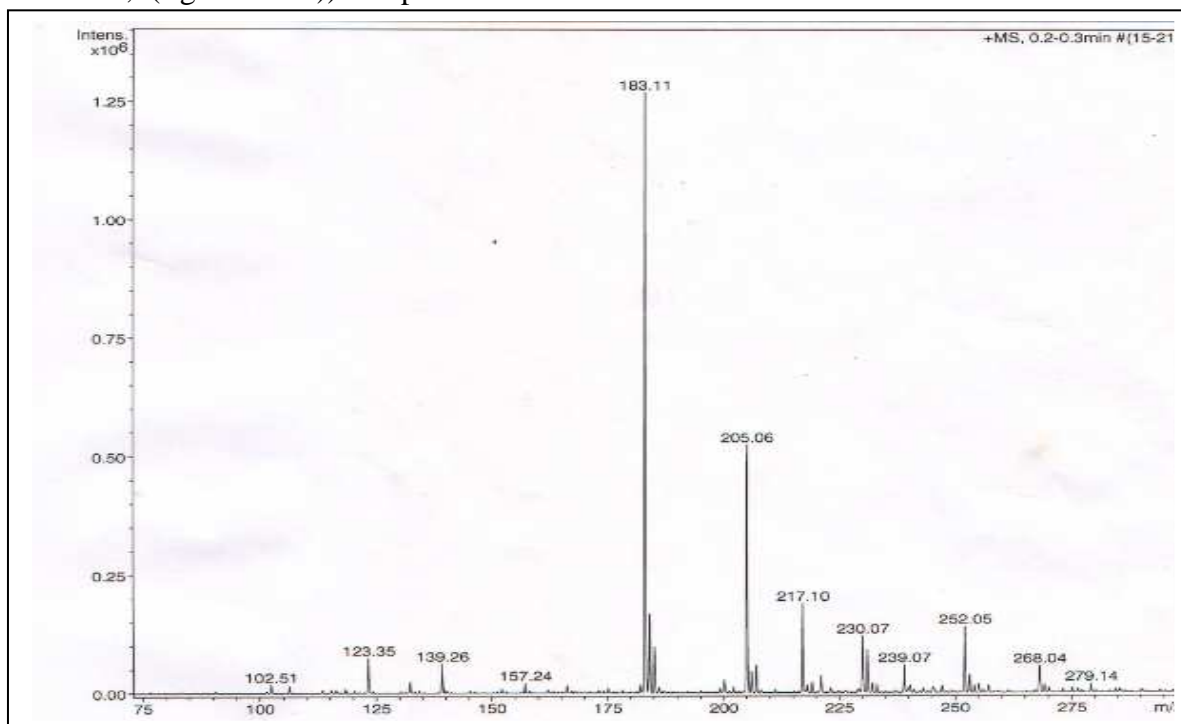


Fig. III.15 Spectre de masse de DYMN

III.3 Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les dithioacétals de cétène en milieu acide

III.3.1 Les mesures de la perte de poids (gravimétrie)

- **Principe**

La mesure des pertes de masse représente une première alternative dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode, caractérisée par sa mise en œuvre relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important.

- **Effet de la concentration**

Dans ce travail, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier doux S9Mn28K en milieu HCl (1M) en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3h d'immersion à une température de 20°C à l'air atmosphérique. La vitesse de corrosion $V_{\text{corr G}}$ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice IE_G (%) obtenus sont résumés dans le tableau III.3. Une analyse simple des résultats obtenus montre que l'efficacité inhibitrice IE_G (%) et le taux de recouvrement θ augmentent tandis que la vitesse de corrosion $V_{\text{corr G}}$ diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 93.09 % pour le PDDY, 81.6% pour l'ECDYA et 80.16% pour le DYMN à la concentration 10^{-3} M. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de ces composés sur la surface de l'acier doux S9Mn28K [13-14]. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$IE_G (\%) = \frac{V_{\text{Corr G}} - V_{\text{inh G}}}{V_{\text{corr G}}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Dans cette relation, $V_{\text{Corr G}}$ et V_{inh} représentent les valeurs des pertes de poids de l'acier après 3 heures d'immersion respectivement en l'absence et en présence des inhibiteurs en milieu HCl 1M. La figure III.16 représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice IEG et de la vitesse de corrosion V_{CorrG} de l'acier S9Mn28K immergé dans HCl 1M pendant 3heures à 20°C en fonction de la concentration des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN. Les courbes montrent que la vitesse de corrosion diminue et atteint une valeur de $0.062 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le PDDY, $0.165 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le ECDYA et $0.178 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le DYMN à 10^{-3} M tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ces résultats montrent que le composé PDDY est plus efficace que les deux composés ECDYA et DYMN.

Tableau III.3 Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteurs

Inhibiteur	C (M)	$V_{\text{corr G}}$ ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	θ	IE_G (%)
blanc	1	0.897	-	-
PDDY	5×10^{-6}	0.361	0.60	59.75
	1×10^{-5}	0.277	0.69	69.12
	5×10^{-5}	0.194	0.78	78.37
	1×10^{-4}	0.166	0.81	81.49
	5×10^{-4}	0.074	0.92	91.75
	1×10^{-3}	0.062	0.93	93.09
ECDYA	5×10^{-6}	0.432	0.52	51.84
	1×10^{-5}	0.298	0.67	66.78
	5×10^{-5}	0.275	0.69	69.34
	1×10^{-4}	0.231	0.74	74.25
	5×10^{-4}	0.213	0.76	76.25
	1×10^{-3}	0.165	0.82	81.60
DYMN	5×10^{-6}	0.449	0.50	49.94
	1×10^{-5}	0.307	0.66	65.77
	5×10^{-5}	0.281	0.74	68.67
	1×10^{-4}	0.235	0.74	73.80
	5×10^{-4}	0.218	0.76	75.70
	1×10^{-3}	0.178	0.80	80.16

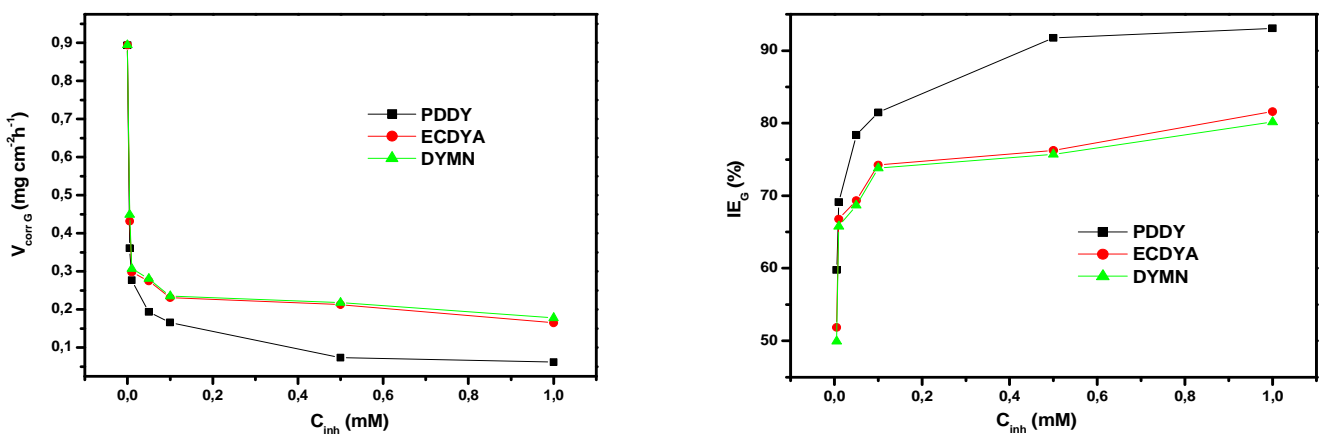


Fig. III.16 Evolution de la vitesse de corrosion V_{CorrG} et de l'efficacité inhibitrice IE_G à partir des mesures de la perte de poids

• **Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion**

L'effet du temps d'immersion, dans un intervalle de 1 à 4 heures, a été examiné par la méthode de la perte de masse. Les résultats présentés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6 montrent que l'efficacité de l'inhibition varie de 79.90% à 93.09% pour le PDDY, 68.64% à 81.60% pour l'ECDYA et 65.55% à 80.16 pour le DYMN pour une concentration optimale de ($1 \times 10^{-3} \text{M}$). On peut remarquer également que l'efficacité d'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 240 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition, après une longue période d'immersion, peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [3-4]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que les trois composés présentent de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier S9Mn28K dans une solution acide chlorhydrique 1 M.

Tableau III.4 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence du PDDY

Temps (h)	C (M)	$V_{\text{corr G}}$ ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	θ	IE_G (%)
1	blanc	0.9505	-	-
	1×10^{-3}	0.1910	0.80	79.90
2	blanc	0.9011	-	-
	1×10^{-3}	0.1098	0.89	87.81
3	blanc	0.897	-	-
	1×10^{-3}	0.062	0.93	93.09
4	blanc	0.8195	-	-
	1×10^{-3}	0.067	0.92	91.82

Tableau III.5 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de ECDYA

Temps (h)	C (M)	$V_{\text{corr G}}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	IE _G (%)
1	blanc	0.9505	-	-
	1×10 ⁻³	0.2981	0.69	68.64
2	blanc	0.9011	-	-
	1×10 ⁻³	0.2017	0.78	77.62
3	blanc	0.897	-	-
	1×10 ⁻³	0.165	0.82	81.60
4	blanc	0.8195	-	-
	1×10 ⁻³	0.1768	0.78	78.43

Tableau III.6 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de DYMN

Temps (h)	C (M)	$V_{\text{corr G}}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	IE _G (%)
1	blanc	0.9505	-	-
	1×10 ⁻³	0.3274	0.65	65.55
2	blanc	0.9011	-	-
	1×10 ⁻³	0.2128	0.76	76.38
3	blanc	0.897	-	-
	1×10 ⁻³	0.178	0.80	80.16
4	blanc	0.8195	-	-
	1×10 ⁻³	0.1834	0.78	77.62

III.3.2 Etude électrochimique

III.3.2.1 Potentiel en circuit ouvert

Le suivi du potentiel, en circuit ouvert, permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu. L'évolution du potentiel, en fonction du temps, est présentée sur la figure III.17.

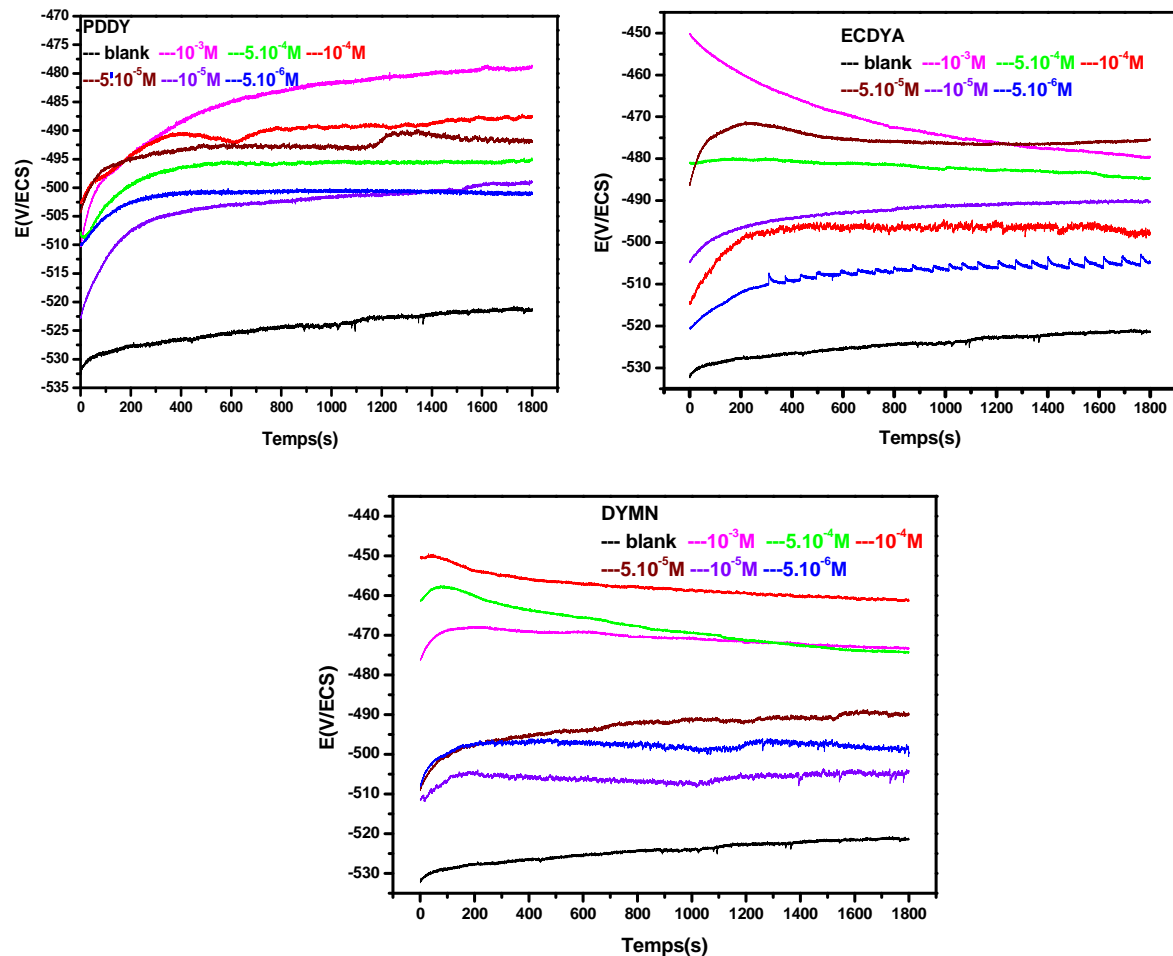


Fig. III.17 Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier S9Mn28K immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs
L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur, caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de $-525 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est atteinte après 30 minutes d'immersion. D'après ces courbes, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur, le potentiel varie vers les potentiels les plus nobles par rapport au potentiel du blanc. Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 20 min : les mesures peuvent alors être effectuées.

III.3.2.2 Les courbes de polarisation

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Les figure III.18, III.19 et III.20 représentent les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier doux S9Mn28K dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations du PDDY, de l'ECDYA et du DYMN après 20 min d'immersion à température ambiante (20°C). A la vue des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition des composés PDDY, ECDYA et DYMN se traduit systématiquement par une diminution des densités de courants

anodiques et cathodiques. Les valeurs des densités de courant de corrosion i_{corr} , les potentiels de corrosion E_{corr} , les pentes cathodiques et anodiques β_a et β_c et le pourcentage d'efficacité d'inhibiteur IE pour les différentes concentrations des produits : PDDY, ECDYA et DYMN, sont regroupés dans le Tableau III.7. L'efficacité inhibitrice des composés PDDY, ECDYA et DYMN a été déterminée à partir de la relation :

$$IE_p(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (III.2)$$

Dans cette relation, i_{corr}^0 et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodiques de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur. La vitesse de corrosion V_{CorrP} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$), obtenue à partir des courbes de polarisation, a été calculée en utilisant la relation suivante [15]:

$$V_{CorrP} = \frac{i_{corr}}{F} \times t \times M_{Fe} \quad (III.3)$$

i_{corr} est la densité du courant de corrosion ($A.cm^{-2}$), t est le temps d'immersion (s), M_{Fe} est la masse molaire du fer ($55.847g mol^{-1}$), F est la constante de Faraday ($96500C mol^{-1}$).

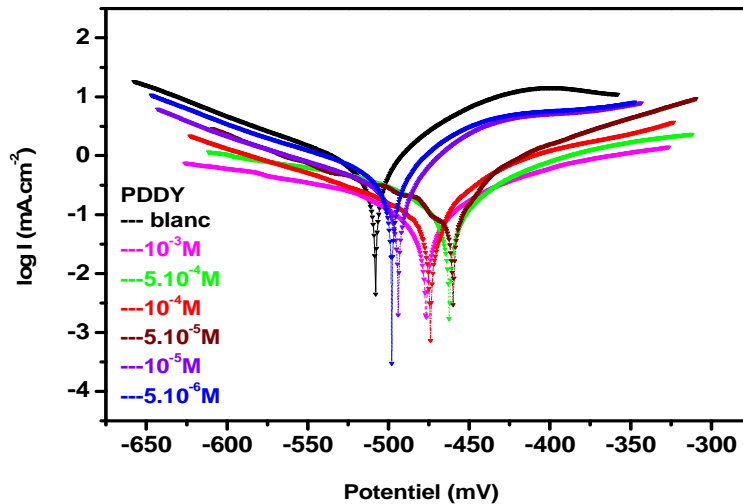


Fig. III.18 Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations du PDDY à 20°C

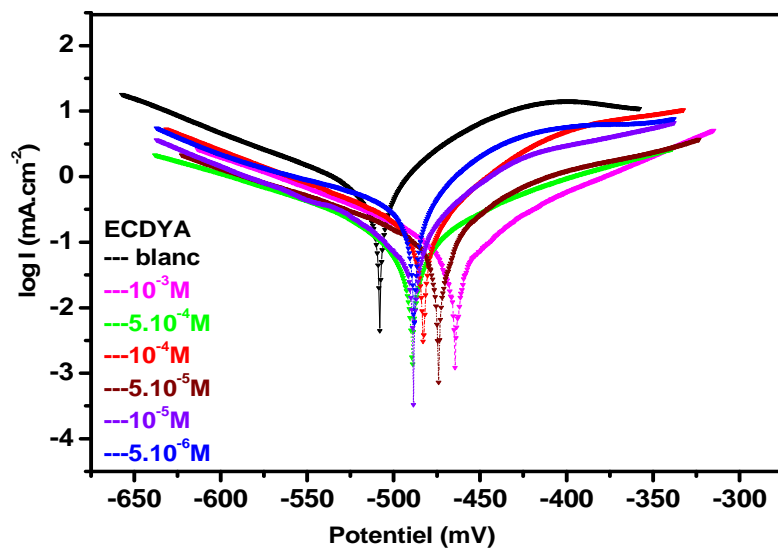


Fig. III.19 Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations du ECDYA à 20°C

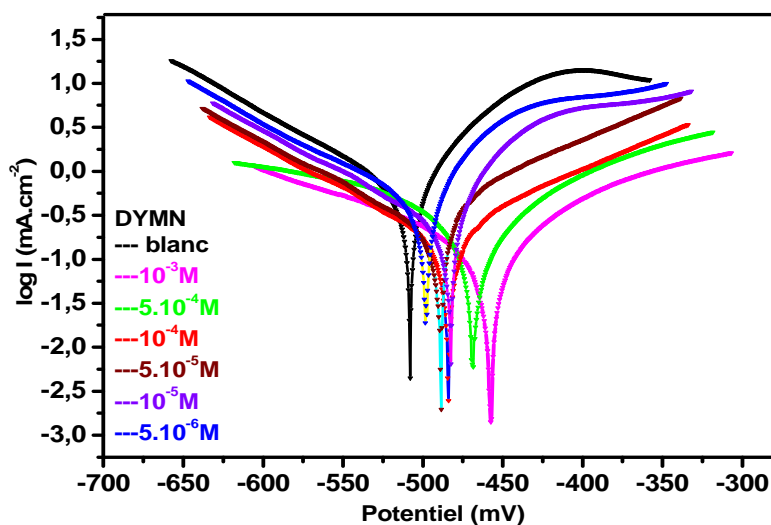


Fig. III.20 Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations du DYMN à 20°C

Le Tableau. III.7 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation : La densité du courant de corrosion i_{corr} (mA.cm⁻²), le potentiel de corrosion E_{corr} (mV/SCE), la pente de Tafel cathodique et anodique β_c et β_a (mV/dec), la vitesse de corrosion V_{CorrP} (mg.cm⁻².h⁻¹) et l'efficacité inhibitrice de corrosion IE_p (%).

Tableau III.7 Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteurs

Composé	C (M)	-E _{corr} (mV/SCE)	i _{corr} (mA.cm ⁻²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	V _{CorrP} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE _p (%)
blanc	1	502.6	0.7925	87.9	174.1	0.825	-
PDDY	5×10 ⁻⁶	476.7	0.1912	125.2	104.2	0.199	75.87
	1×10 ⁻⁵	452.5	0.1484	70.1	79.6	0.155	81.27
	5×10 ⁻⁵	459.5	0.1219	84.3	134.7	0.127	84.62
	1×10 ⁻⁴	463.5	0.0860	62.4	103.0	0.089	89.15
	5×10 ⁻⁴	459.0	0.0700	62.5	100.7	0.073	91.17
	1×10 ⁻³	469.7	0.0451	62.9	75.7	0.047	94.31
ECDYA	5×10 ⁻⁶	489.8	0.2522	80.4	92.8	0.263	68.18
	1×10 ⁻⁵	482.8	0.1732	58.8	101.2	0.180	78.14
	5×10 ⁻⁵	489.0	0.1459	70.1	79.6	0.152	81.59
	1×10 ⁻⁴	488.4	0.1218	58.6	101.1	0.127	84.63
	5×10 ⁻⁴	474.0	0.1087	60.6	101.5	0.113	86.28
	1×10 ⁻³	464.0	0.0856	70.5	89.4	0.089	89.20
DYMN	5×10 ⁻⁶	499.9	0.2511	70.7	80.9	0.261	68.31
	1×10 ⁻⁵	492.8	0.1978	79.6	89.5	0.206	75.04
	5×10 ⁻⁵	488.9	0.1590	62.2	96.7	0.166	79.94
	1×10 ⁻⁴	484.7	0.1253	87.9	101.0	0.130	84.19
	5×10 ⁻⁴	468.0	0.1220	78.5	98.2	0.127	84.61
	1×10 ⁻³	457.4	0.0950	116.4	106.4	0.099	88.01

L'allure des courbes log(I)=f(E) en fonction de la concentration en PDDY, ECDYA et DYMN est sensiblement identique. L'analyse des résultats obtenus montre que les trois inhibiteurs possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. D'après le Tableau III.7, nous pouvons conclure que :

- Pour les trois inhibiteurs, la densité de courant i_{corr} diminue tandis que l'efficacité inhibitrice IE_p augmente avec la concentration en inhibiteur. Cette efficacité suit l'ordre suivant : PDDY > ECDYA > DYMN et atteint la valeur maximale de 94.31 % à 10⁻³ M dans le cas du PDDY.
- La vitesse de corrosion V_{CorrP} diminue avec l'augmentation de la concentration en PDDY, ECDYA et DYMN. Nous constatons qu'il ya un bon accord entre les valeurs de V_{CorrP} obtenues à partir des courbes de polarisations et celles de V_{CorrG} déterminées par gravimétrie (figures III.21, III.22 et III.23).
- L'analyse des courbes de polarisation cathodiques montre que l'addition des composés

PDDY, ECDYA et DYMN diminuent les courants partiels cathodiques. Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient par rapport au témoin HCl 1M. Ceci indique que ces composés agissent seulement par simple blocage des sites actifs de la surface de l'acier sans modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène [16-17]. Dans le domaine anodique, l'action de ces composés se traduit aussi par une modification des courants partiels anodiques. Ce résultat indique que ces inhibiteurs ont un effet mixte (cathodique et anodique) [18-19]. En effet, lorsque le taux de recouvrement augmente avec la concentration en inhibiteur, l'aire active de l'électrode se trouve réduite.

- L'addition de ces inhibiteurs au milieu acide chlorhydrique HCl 1M s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.
- L'étude par les courbes de polarisation confirme le caractère inhibiteur des trois inhibiteurs de la corrosion de l'acier S9Mn28K obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.
- Cette technique électrochimique stationnaire reste cependant insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion). Du coup, l'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

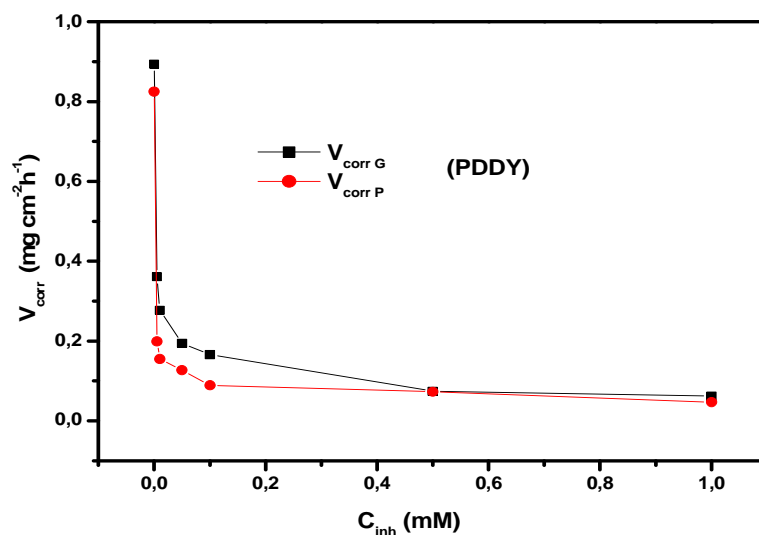


Fig. III.21 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du PDDY dans HCl à 20°C déterminée par gravimétrie et par des courbes de polarisation

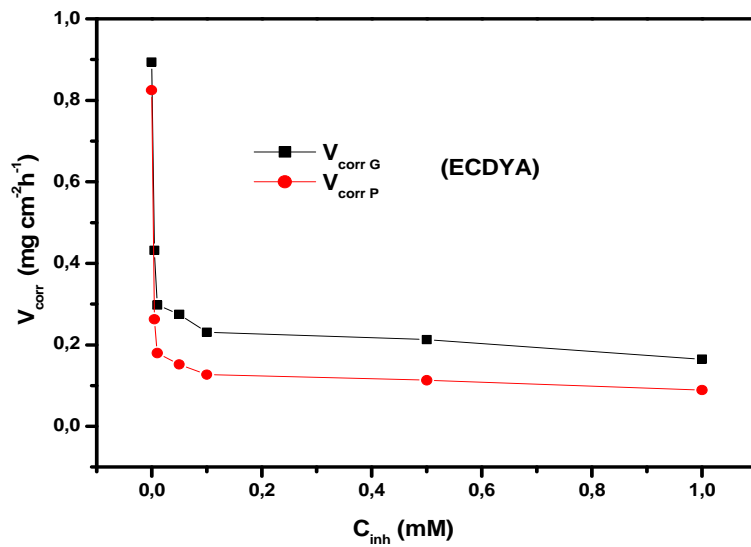


Fig. III.22 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du ECDYA dans HCl à 20°C déterminée par gravimétrie et par des courbes de polarisation

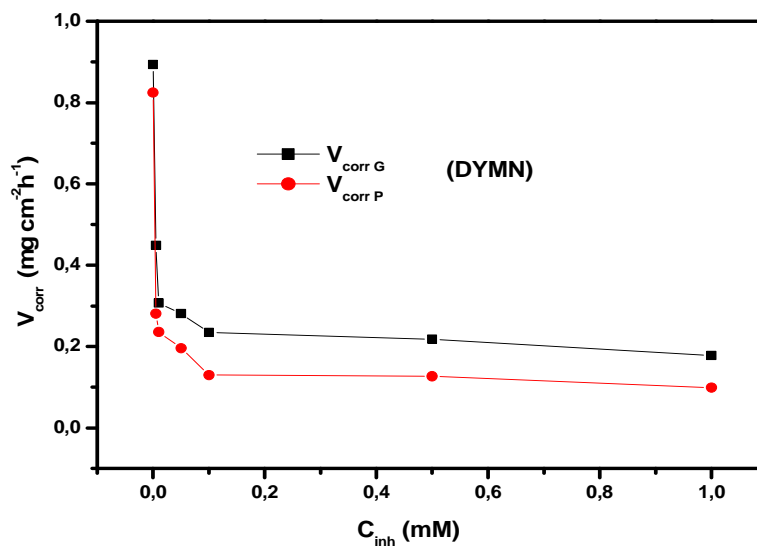


Fig. III.23 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du DYMN dans HCl à 20°C déterminée par gravimétrie et par des courbes de polarisation

III.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)

III.3.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédances sont réalisées en milieu HCl 1M aéré à 20°C en présence et en absence d'inhibiteur, une fois que l'immersion atteint sa stabilité après une attente de 20 mn en circuit ouvert. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans

et avec addition de différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN sont présentés sur les figures III.24, III.25 et III.26.

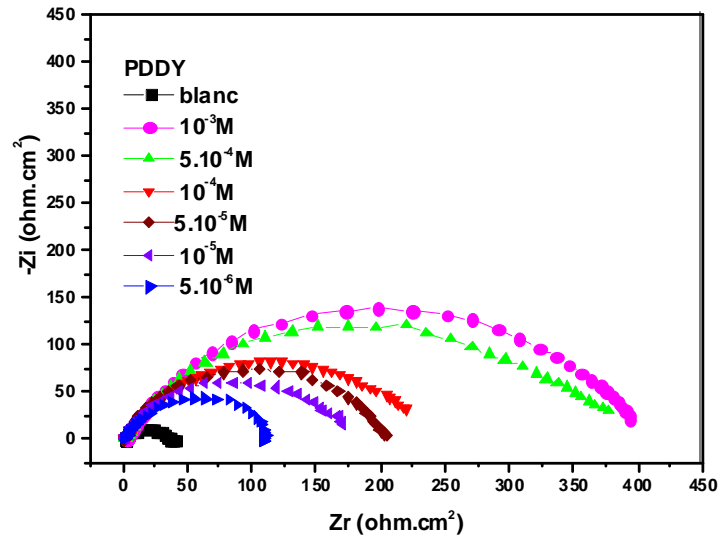


Fig. III.24 Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur PDDY à différentes concentrations à 20°C

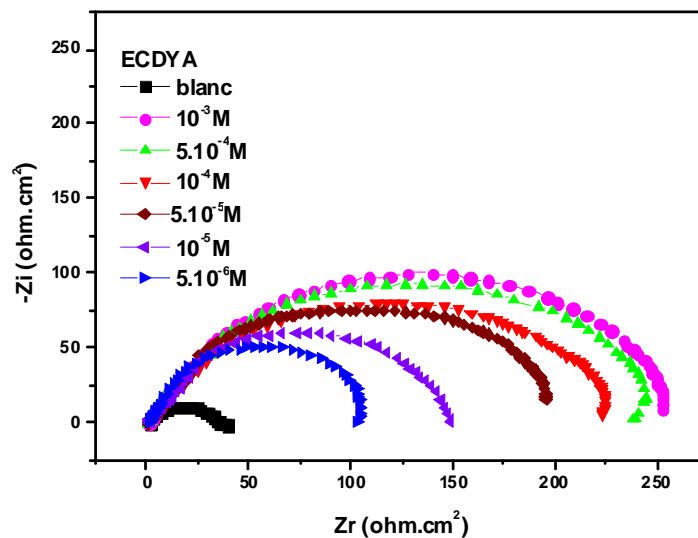


Fig. III.25 Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur EDDYA à différentes concentrations à 20°C

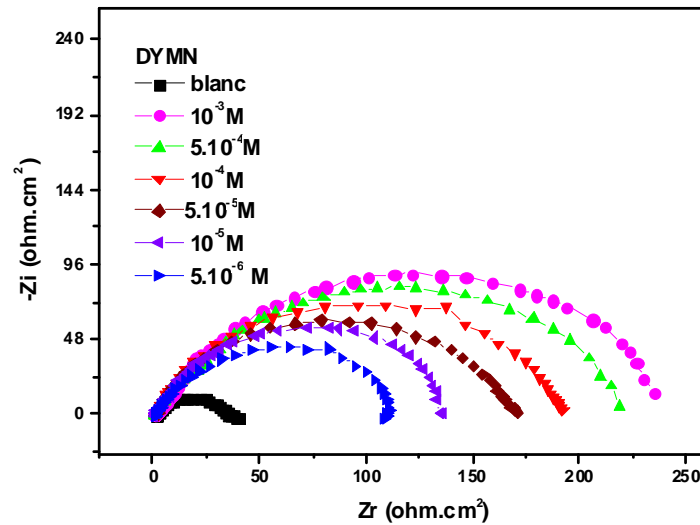


Fig. III.26 Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur DYMN à différentes concentrations à 20°C

Nous remarquons que pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert et généralement liée au comportement de la double couche [20]. Les diagrammes de Nyquist obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance à l'interface métal-solution [21] à cause de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la surface, des impuretés, des dislocations, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur comme elle peut être aussi due à la formation de couches poreuses et de la composition chimique hétérogène de l'acier doux [21-23]. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$), R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) et de la capacité de la double couche C_{dl} ($\mu\text{F.cm}^2$) et, par conséquent, à l'efficacité inhibitrice des composés dans les conditions opératoires utilisées IE_{Imp} (%). Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$) à partir de l'équation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \cdot \frac{1}{R_{ct}} \quad (\text{III.4})$$

Où f_{max} est la fréquence à la valeur maximale de la partie imaginaire du diagramme d'impédance. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de polarisation selon la relation:

$$IE_{Imp}\% = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{corr}}{R_{tc}^{inh}} \times 100 \quad (III.5)$$

Où R_{tc}^{inh} et R_{tc}^{corr} représentent les valeurs de la résistance de transfert de charge respectivement en présence et en absence de l'inhibiteur. Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1 M avec et sans inhibiteur sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.8).

Tableau III.8 Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs

Inhibiteurs	C (M)	Rs ($\Omega.cm^2$)	R _{ct} ($\Omega.cm^2$)	C _{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	IE _{Imp} (%)
blanc	1	1.213	33.13	430.4	/
PDDY	5×10^{-6}	1.983	111.9	113.7	70.39
	1×10^{-5}	1.180	163.7	77.75	79.76
	5×10^{-5}	2.115	201.6	72.54	83.76
	1×10^{-4}	1.812	236.4	67.29	85.99
	5×10^{-4}	2.115	365.7	68.75	90.94
	1×10^{-3}	2.579	404.6	62.13	91.81
ECDYA	5×10^{-6}	1.997	108.3	185.0	69.41
	1×10^{-5}	1.913	150.7	133.0	78.02
	5×10^{-5}	2.309	187.5	134.0	82.33
	1×10^{-4}	1.946	201.6	124.6	83.57
	5×10^{-4}	0.779	235.1	85.28	85.91
	1×10^{-3}	1.115	256.8	78.08	87.10
DYMN	5×10^{-6}	0.818	113.2	222.4	70.73
	1×10^{-5}	2.684	145.1	126.2	77.17
	5×10^{-5}	1.760	167.6	119.6	80.23
	1×10^{-4}	2.095	190.3	105.3	82.59
	5×10^{-4}	1.724	227.8	88.01	85.46
	1×10^{-3}	1.748	243.8	65.26	86.41

D'après les résultats portés sur le tableau III. 8, on constate que :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des trois inhibiteurs, et atteint une valeur maximale de 90.04% pour PDDY, 85.55% pour ECDYA et 84.66% pour DYMN. Ces composés présentent une performance inhibitrice efficace pour la corrosion de l'acier doux (S9Mn28K) dans l'acide chlorhydrique et IE_{Imp} suit l'ordre : PDDY > ECDYA > DYMN. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés par les mesures des courbes de polarisation potentiodynamique.

- L'addition de PDDY, ECDYA et DYMN à la solution comme inhibiteur de corrosion conduit à l'augmentation de la taille de la courbe ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplati (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dl} qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- La résistance de polarisation augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît (figures III.27, III.28 et III.29). L'augmentation des valeurs de R_{tc} peut être expliquée par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'électrode; ce qui indique que la zone exposée a diminué. D'autre part, la diminution de C_{dl} peut s'expliquer par une diminution de la constante diélectrique et/ou par une augmentation de l'épaisseur du film protecteur. La capacité de la double couche est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film selon le modèle de Helmholtz donné par la relation suivante [24]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon}{e} \times S \quad (III.6)$$

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

La figure.III.27 illustre bien cette proportionnalité. La capacité de la double couche diminue de la même façon que la densité de courant de corrosion en ajoutant l'inhibiteur organique à la solution.

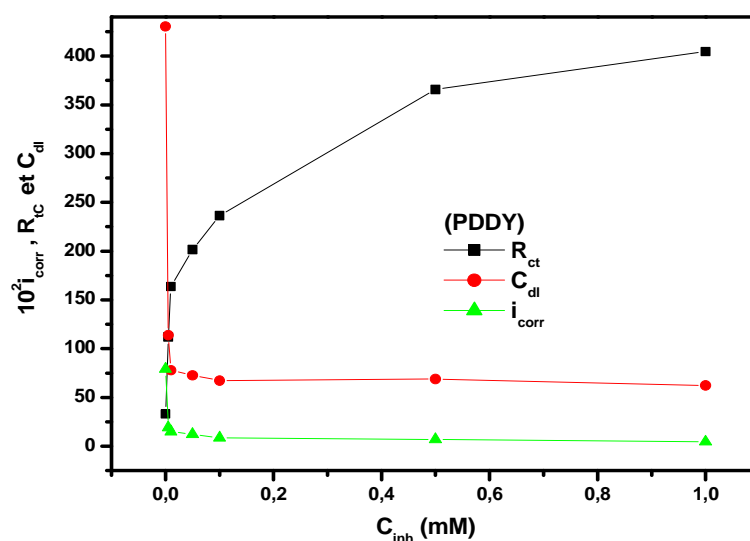


Fig. III.27 Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du PDDY

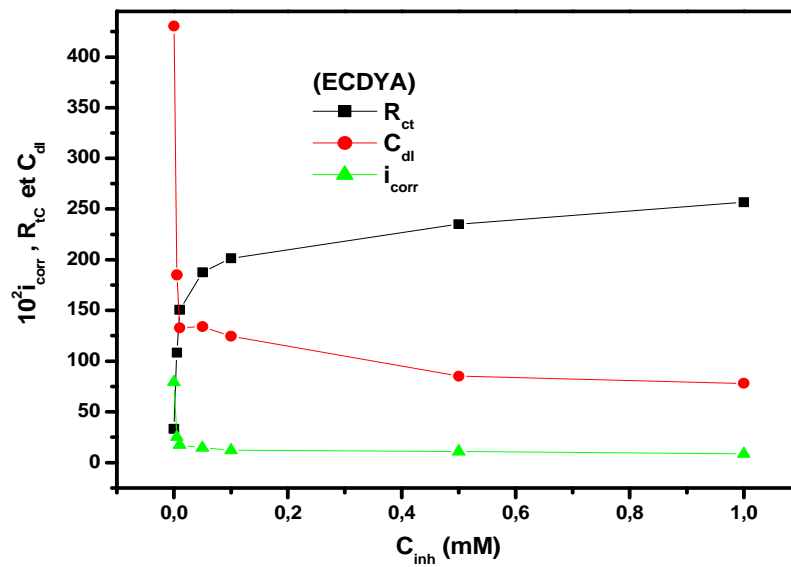


Fig. III.28 Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du ECDYA

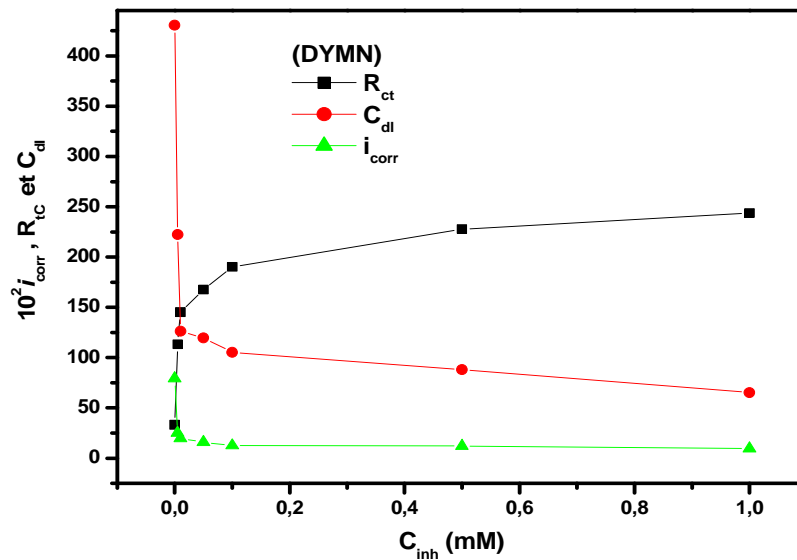


Fig. III.29 Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du DYMN

III.3.2.3.2 Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)

A partir des tests de simulations à l'aide du logiciel EC-Lab. V10.02, nous avons opté pour le circuit équivalent de la figure III.30. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux, pour tous les diagrammes, a été obtenu en utilisant ce modèle électrique. La courbe du circuit simulée est proche de la courbe expérimentale (figure.III. 31). Ce circuit est constitué de la résistance de la solution ($R_1=R_S$), la résistance de transfert de charge ($R_2=R_{\text{tc}}$) et l'élément à Phase Constante (CPE : constant phase element).

Ce circuit s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédances électrochimiques.

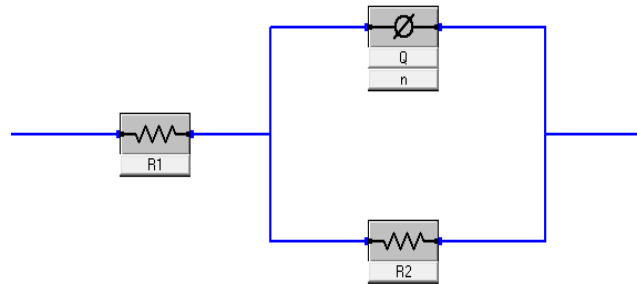


Fig. III.30 Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance

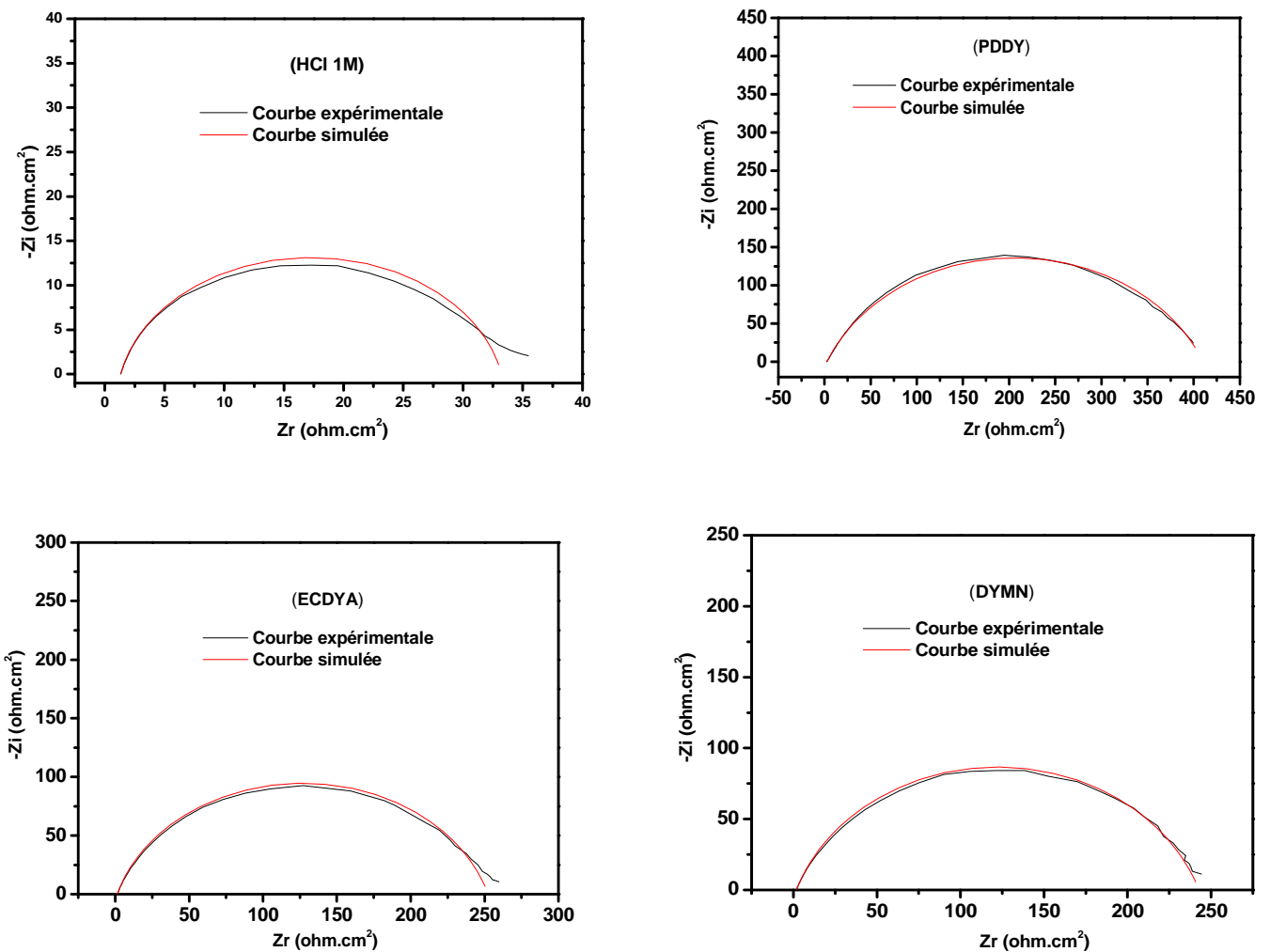


Fig. III.31 Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier S9Mn28K

Le circuit électrique équivalent CPE est utilisé pour expliquer la dispersion de la capacité du demi cercle correspondante à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Par conséquent, la valeur de la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de la double couche C_{dl} comportant un CPE a été calculée en utilisant l'équation suivante [25-28]:

$$C_{dl} = R_{ct}^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}} \quad (III.7)$$

Q est l'amplitude du CPE, n le paramètre de déviation ($-1 \leq n \leq +1$) qui a le sens d'un décalage de la phase constant : si $n = 0$ le CPE représente une résistance pure, pour $n = -1$ une inductance et pour $n = +1$ l'impédance d'un véritable condensateur [29-30]. Les valeurs des différents paramètres issues de l'ajustement paramétrique en utilisant le CPE à l'aide du programme EC-Lab. V10.02 sont présentées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier à 20°C l'HCl 1M obtenus en utilisant le CPE

Inhibiteurs	C (M)	Rs ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	Q ($\mu\Omega^{-1}S^n.cm^{-2}$)	n	IE (%)
blanc	1	1.334	33.42	431.9	1125.5	0.774	/
PDDY	5×10^{-6}	1.602	113.22	110.48	259.61	0.805	70.48
	1×10^{-5}	1.243	162.1	76.84	165.96	0.824	79.38
	5×10^{-5}	1.727	205.8	70.74	164.14	0.801	83.76
	1×10^{-4}	1.794	233.18	65.21	153.82	0.795	85.67
	5×10^{-4}	1.985	363.86	65.12	149.46	0.778	90.81
	1×10^{-3}	2.579	407.96	64.06	148.12	0.770	91.81
ECDYA	5×10^{-6}	1.540	107.46	172.46	409.77	0.783	68.90
	1×10^{-5}	1.663	151.06	122.18	274.77	0.797	77.88
	5×10^{-5}	1.934	190.06	124.60	258.54	0.805	82.42
	1×10^{-4}	1.993	201.1	120.60	241.77	0.813	83.38
	5×10^{-4}	1.320	230.03	83.08	166.72	0.824	85.47
	1×10^{-3}	1.302	251.14	82.70	164.82	0.822	86.69
DYMN	5×10^{-6}	1.459	116.60	218.18	520.85	0.763	71.34
	1×10^{-5}	1.737	143.78	111.69	274.9	0.782	76.76
	5×10^{-5}	1.98	165.88	110.74	227.38	0.82	79.85
	1×10^{-4}	1.956	190.97	109.82	223.61	0.816	82.50
	5×10^{-4}	1.386	229.37	81.94	162.32	0.828	85.43
	1×10^{-3}	1.800	240.93	65.50	153.96	0.794	86.13

D'après le tableau III.9, on remarque un bon accord entre les calculs obtenus à partir des impédancemétries avec celles fournies par le circuit électrique équivalent CPE à l'aide du logiciel EC-Lab. V10.02 et cela, pour toutes les concentrations utilisées. Les spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés. La variation de l'efficacité inhibitrice des trois

inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN en fonction de la concentration en milieu HCl 1M pour les différentes méthodes utilisées, est illustrée sur la figure III.32. L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie, par les courbes de polarisation et celles obtenues par les mesures d'impédance.

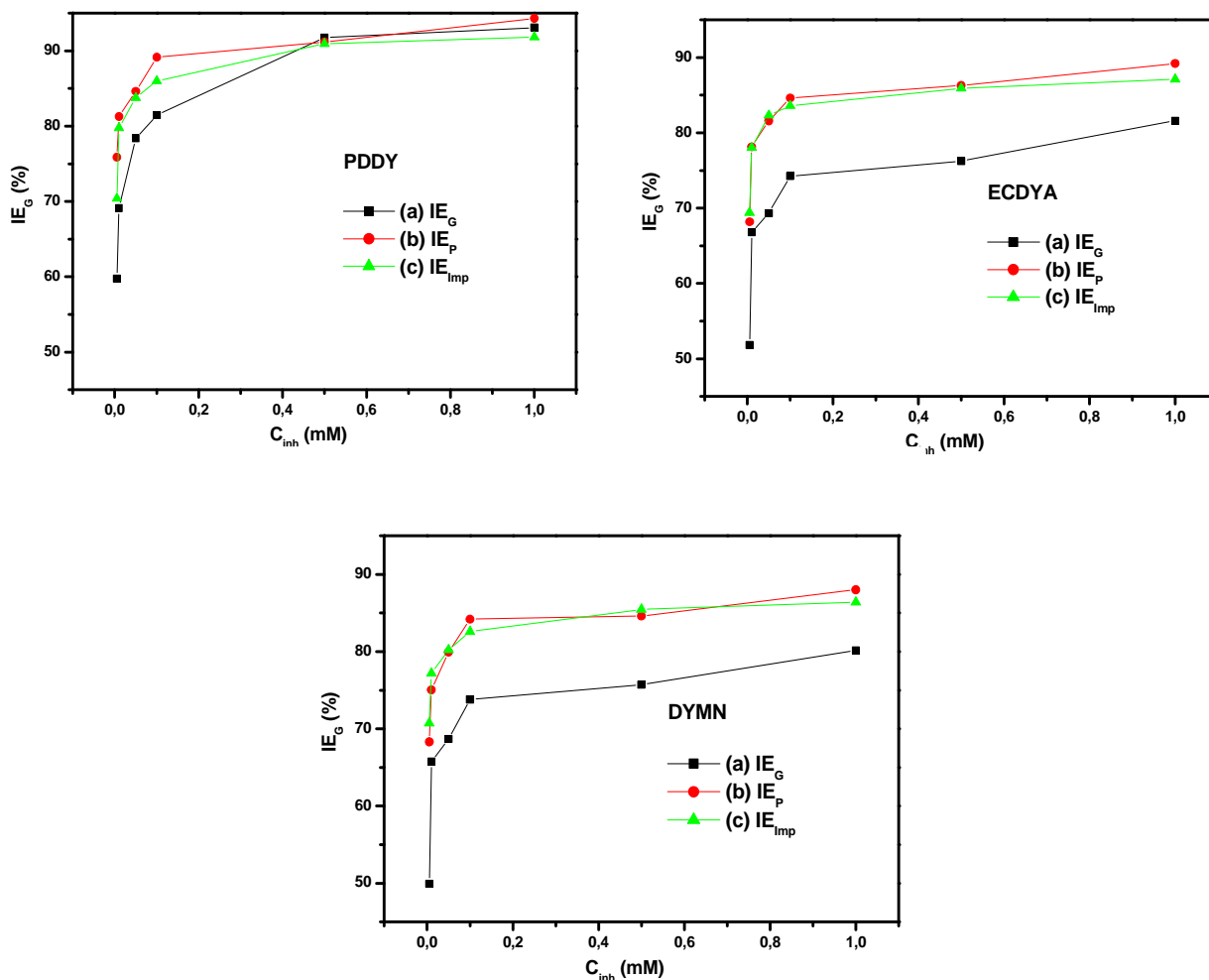


Fig. III.32 Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par : (a) perte de poids, (b) courbes de polarisation, (c) diagrammes d'impédance

III.3.3 Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types à savoir l'adsorption physique (la physisorption) et la l'adsorption chimique (chimisorption) [31]. L'adsorption physique se produit entre les centres actifs de la surface du métal et les liaisons π du cycle aromatique, par contre l'adsorption chimique est due à la formation des liaisons de

coordination entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" des atomes du fer sur la surface de l'acier à travers le doublet libre d'électrons des atomes d'azote N, d'oxygène O et du soufre (S) [32]. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide, souvent, à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \quad (III.8)$$

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface θ sont calculées à partir de la relation (III.7) pour différentes concentrations des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN obtenues à partir des mesures de polarisation. Dans cette étude, les isothermes d'adsorption de Langmuir, de Temkin, de Frumkin et de Freundlich ont été calculées pour trouver l'isotherme d'adsorption adéquate.

- **Isotherme d'adsorption de Langmuir**

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (III.9)$$

- **Isotherme d'adsorption de Temkin**

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (III.10)$$

- **Isotherme d'adsorption de Frumkin**

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (III.11)$$

- **Isotherme d'adsorption de Freundlich**

$$\log \theta = \log K_{ads} + a \log C_{inh} \quad (III.12)$$

C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur, K_{ads} la constante d'équilibre du processus d'adsorption et a est le paramètre d'interaction des molécules adsorbées. A partir des courbes des figures III.33, III.34, III.35 et III.36, nous avons identifié l'isotherme d'adsorption la plus convenable. Les coefficients de corrélations R^2 sont présentés sur le tableau.III.10.

Tableau III.10 Coefficients de corrélation R^2 obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 20°C

Inhibiteurs	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Frumkin R^2	Isotherme de Freundlich R^2
PDDY	0.99997	0.97925	0.96900	0.97462
ECDYA	0.99998	0.91751	0.87975	0.90305
DYMN	0.99997	0.95383	0.93332	0.94444

La courbe $\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right)$, en fonction de la concentration, présente le meilleur coefficient de corrélation linéaire qui est proche de 1 (figure III.31). Ceci montre que, l'adsorption pour les inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN sur la surface de l'acier dans HCl 1M, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [33].

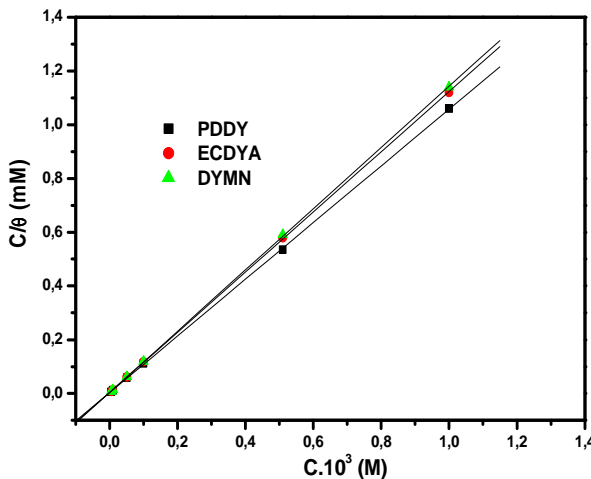


Fig. III.33 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C

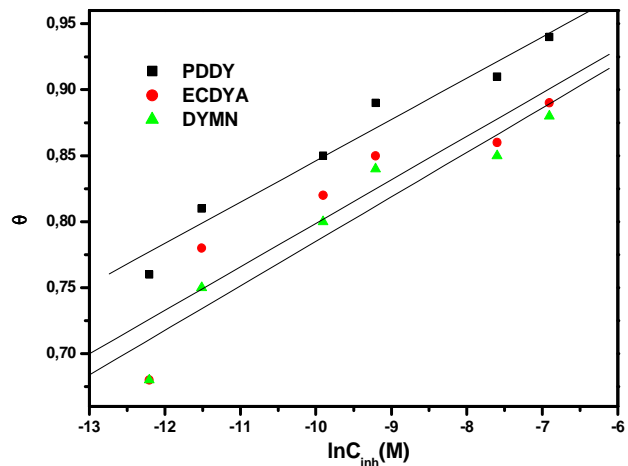


Fig. III.34 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C

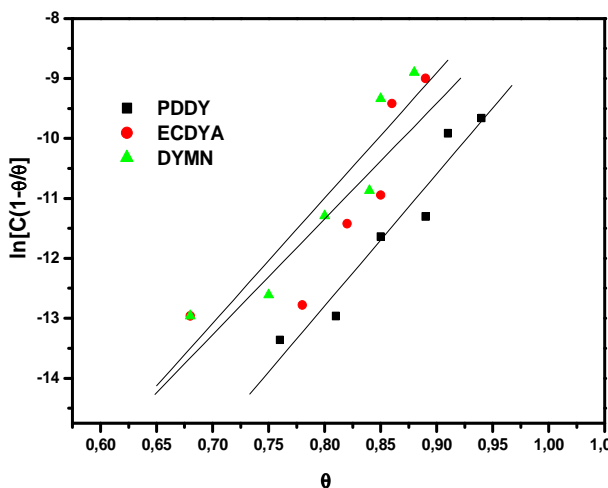


Fig. III.35 Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C

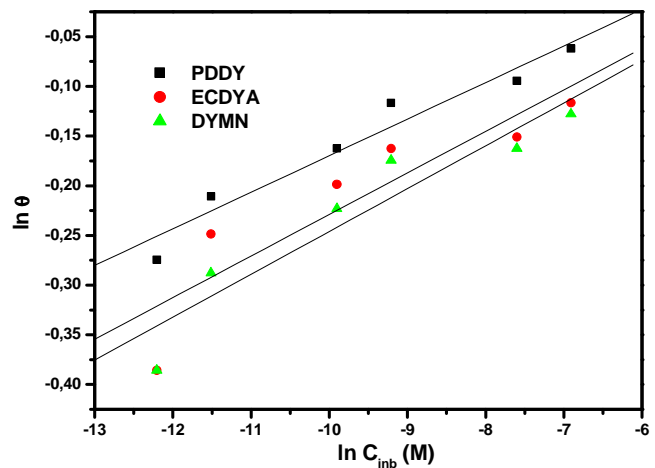


Fig. III.36 Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier S9Mn28K dans HCl1M en présence d'inhibiteurs à 20°C

Les valeurs des pentes ($\frac{1}{K}$) excédant l'unité peuvent s'expliquer par le fait qu'une molécule de chaque inhibiteur occupe plusieurs sites actifs [34-36]. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) pour les inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié [35-37].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K} + nC_{inh} \quad (III.13)$$

D'autre part, la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) des molécules inhibitrices par l'équation suivante [38] :

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta G_{ads}^0}{RT} \quad (III.14)$$

R : est la constante des gaz parfaits 8.314 (J/mol. K)

T : est la température en Kelvin (K)

55.5 : représente la concentration de l'eau dans la solution (mol/l)

Les grandeurs thermodynamiques de K_{ads} et ΔG_{ads}^0 sont résumées dans le Tableau.III.11.

Tableau III.11 Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs dans HCl 1M à 20°C

Inhibiteurs	K_{ads} (M^{-1})	ΔG_{ads}^0 (kJ mol ⁻¹)
PDDY	2.64×10^5	-40.18
ECDYA	2.24×10^5	-39.80
DYMN	1.90×10^5	-39.37

En général, les valeurs élevées de K_{ads} indiquent que l'inhibiteur est adsorbé facilement et fortement sur la surface métallique; ce qui conduit à une meilleure performance de l'inhibition. Dans notre cas, la forte interaction entre les inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN et l'acier doux peut être attribuée à la présence d'hétéroatomes tels que l'azote N, le soufre S et l'oxygène O dans les molécules des inhibiteurs étudiés [39]. La constante d'équilibre K du composé PDDY est nettement supérieure à celle de l'ECDYA et du DYMN. Ceci suggère que le PDDY permet un meilleur recouvrement que l'ECDYA et le DYMN; d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Les grandeurs thermodynamiques $-\Delta G_{ads}^0$ obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont -40.18, -39.80 et -39.37 kJ mol⁻¹ respectivement pour le PDDY, l'ECDYA et le DYMN. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption $-\Delta G_{ads}^0$ indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur l'acier. Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas du PDDY, indique que ce dernier est fortement adsorbé à la surface du métal. Habituellement, les valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines ou moins négatives que -20 kJ/mol sont compatibles à des interactions

électrostatiques entre les molécules et le métal chargés (adsorption physique). Celles proches de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface du métal (chimisorption) [40-42]. Dans notre étude, les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées sont proches de -40 kJ/mol indiquant que le mécanisme d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier dans HCl 1M peut se faire en deux étapes (adsorption physique et chimique). En première étape, l'adsorption physique permet de rapprocher les molécules de l'inhibiteur au niveau de la surface métallique pour remplacer les molécules d'eau et, en deuxième étape, l'adsorption chimique permet de former une liaison covalente entre l'orbitale "d" de l'acier et le doublet libre d'électrons des atomes de l'azote N, le soufre S et l'oxygène O de l'inhibiteur (formation d'un complexe).

III.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de confirmer les résultats obtenus ci-dessus, nous avons utilisé une microscopie électronique à balayage de type JEOL/EO VERSION 1.1, pour déterminer l'état de la surface de l'acier avant et après 3 heures d'immersion dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs : PDDY, ECDYA et DYMN à 10^{-3} M. Les micrographies MEB des surfaces d'acier sont présentées sur la figure III.37.

On remarque, sur l'image (Figure III.37.a) que la surface de l'acier avant l'immersion apparaît plus homogène et même les lignes de polissage peuvent être observées. Par contre dans HCl 1M seul (Figure III.37.b) et après 3h d'immersion à 20°C, la morphologie de la surface est strictement corrodée en absence d'inhibiteur. En présence des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN (Figure III.37.c, Figure III.37.d et Figure III.37.e), nous constatons sur les trois images de la surface de l'acier immergé 3 heures dans le milieu HCl 1M à 20°C que la corrosion est considérablement réduite. Cette observation prouve clairement que les dérivés des dithioacétals de cétène étudiés peuvent présenter une excellente capacité inhibitrice sur la surface de l'acier. Les inhibiteurs peuvent former un film protecteur adsorbé sur la surface métallique, ce qui engendre une diminution du contact entre le métal et la solution d'acide chlorhydrique.

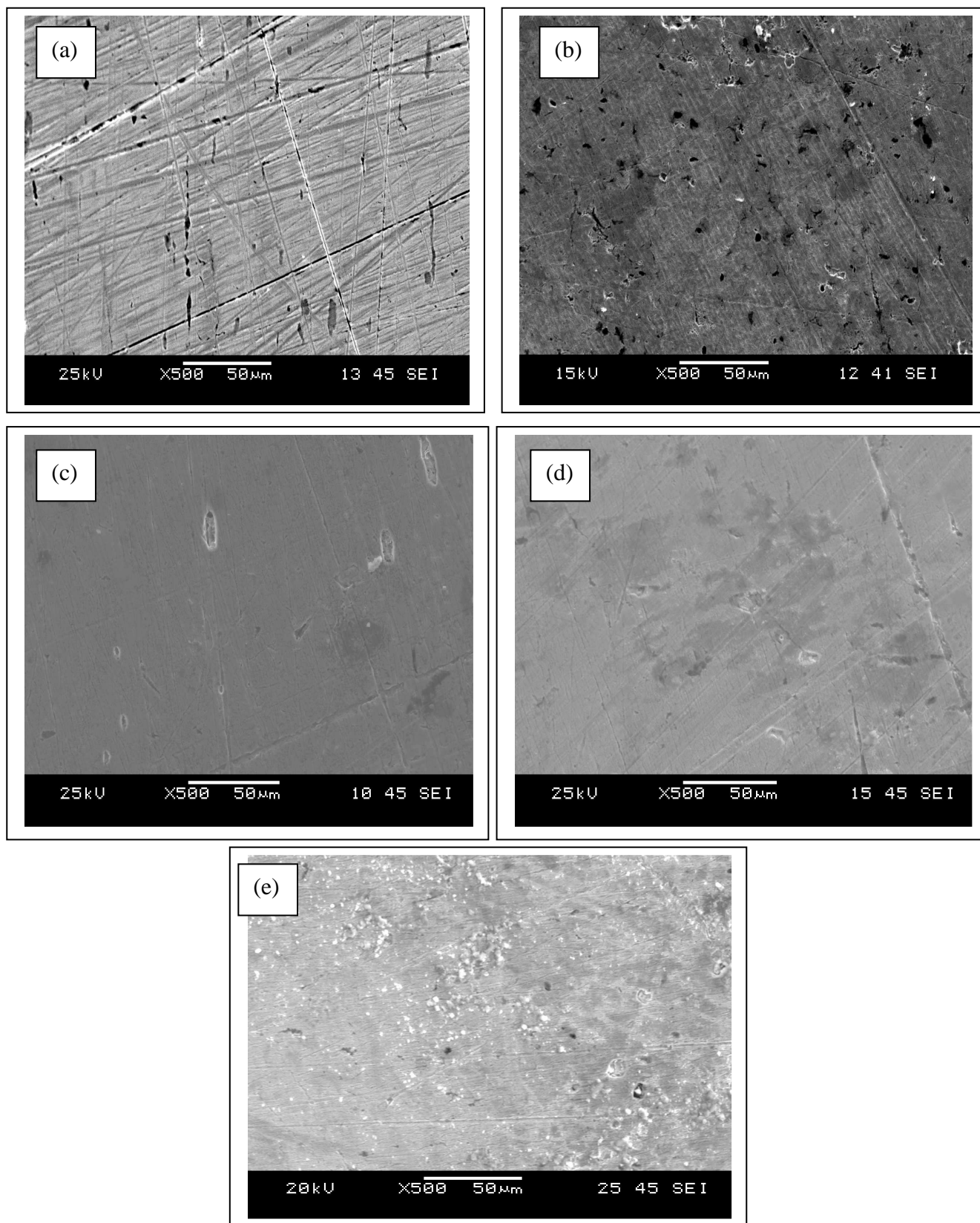


Fig. III.37 Micrographie (MEB) de la surface de l'acier doux S9Mn28K à température ambiante : avant l'immersion (a), après 3heures d'immersion dans HCl 1M (b), après 3heures d'immersion dans HCl 1M en présence de 10^{-3} M de PDDY (c), ECDYA (d) et DYMN (e)

III.4 Etude théorique

Les calculs de la chimie quantique ou chimie théorique trouvent leur application lors de la conception et le développement des inhibiteurs organiques dans le domaine de la lutte contre corrosion [43]. L'utilisation de ces méthodes de calcul est très importante dans l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'effet inhibiteur de la corrosion [19]. Plusieurs travaux de recherche et ouvrages ont intégré ces approches théoriques [21,31,44-52]. Récemment, la théorie de la densité fonctionnelle (density functional theory, DFT) a été employée pour comprendre le mécanisme d'adsorption et établir une relation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur, le métal et le milieu agressif [53]. Dans cette partie de l'étude, les calculs théoriques des différents paramètres ont été réalisés en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) au niveau B3LYP (Becke de trois paramètres fonctionnels en combinaison avec la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr) [54-55]. La base étendue (6-31G (d,p)) a été utilisée [56]. Pour étudier l'effet de la structure moléculaire sur le mécanisme d'inhibition et l'efficacité inhibitrice des dithioacétals de cétène, certains calculs de chimie quantique ont été effectués. Les paramètres quantiques pour les molécules PDDY, ECDYA et DYMN tels que : E_{HOMO} (l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée), E_{LUMO} (l'énergie de la première orbitale moléculaire vacante), le moment dipolaire (μ), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), l'électronégativité (χ), et la fraction d'électron transférés (ΔN) entre la molécule inhibitrice et le fer ont été calculés et résumés dans le tableau III.12

Tableau III.12 Paramètres chimiques quantiques des molécules PDDY, ECDYA et DYMN calculés en utilisant l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p)

inhibiteurs	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	χ (eV)	ΔN	μ (D)
PDDY	-5.397	-2.825	2.572	4.111	1.123	1.498
ECDYA	-5.643	-2.705	2.938	4.17	0.962	5.734
DYMN	-6.171	-3.333	2.838	4.75	0.792	9.275

L'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont définies comme suit :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{III.15})$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{III.16})$$

L'électronégativité absolue (χ) et la dureté globale (γ) des molécules des inhibiteurs testés sont calculées d'après les relations suivantes [57] :

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{III.17})$$

$$\gamma = \frac{I - A}{2} \quad (\text{III.18})$$

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [58-59]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\gamma_{Fe} + \gamma_{inh})} \quad (\text{III.19})$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} indiquent respectivement les électronégativités absolues des atomes de fer et des molécules de l'inhibiteur, γ_{Fe} et γ_{inh} sont respectivement la dureté globale du fer et de l'inhibiteur. Les valeurs théoriques de χ_{Fe} et de γ_{Fe} sont respectivement $\chi_{Fe} = 7eV$ et $\gamma_{Fe} = 0$, en supposant pour une vrac métallique $I = A$, car elles sont plus douces que les atomes métallique neutres [60-61].

D'après le Tableau III.12, on remarque que les molécules qui présentent un faible Gap énergétique sont celles ayant une meilleur efficacité inhibitrice, cela est attribué au fait que ces composés peuvent facilement transférer un ou plusieurs électrons du niveau HOMO aux orbitales « d » vacantes du fer et favorisant ainsi le partage d'électrons entre ces molécules et la surface du métal [62-64]. Les valeurs des fractions d'électrons transférés (ΔN) sont reliées à l'efficacité inhibitrice résultante de don d'électron. Selon Lukovits et al [59,65], si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec la capacité du donneur d'électrons à la surface du métal. Dans notre cas, les trois inhibiteurs testés présentent des valeurs de $\Delta N < 3,6$ (Tableau III.12) et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface du fer est un accepteur d'électrons. Ainsi, les valeurs de ΔN suivent l'ordre suivant : PDDY > ECDYA > DYMN qui signifie que le composé PDDY a la plus grande aptitude de donner des électrons. Une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la fraction d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est observée [17,65]. Le paramètre d'électronégativité (χ) est lié au potentiel chimique, et la valeur élevée de χ indiquent une meilleure performance inhibitrice [60,65]. Il est intéressant de noter que pour le moment dipolaire (μ), l'auteur des travaux [63-64] considère que la valeur élevée de (μ) provoque l'accumulation de l'inhibiteur à la surface en augmentant l'efficacité d'inhibition. Autres chercheurs, au contraire, révèlent une irrégularité dans la corrélation du moment dipolaire avec l'efficacité inhibitrice [66-67]. La distribution de la densité électronique HOMO et LUMO des molécules sont représentée sur la figure III.38. On observe que pour toutes les molécules inhibitrices, la répartition de la densité HOMO est localisée sur les hétéroatomes (S, N et O) indiquant les sites préférés pour l'attaque électrophile par des

cations métalliques sur les atomes d'azote et d'oxygène. L'utilisation de l'analyse de la charge de Mulliken est principalement employée pour identifier la répartition de la charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [65,68]. Il est connu que l'hétéroatome chargé plus négativement a une capacité d'adsorption de type donneur-accepteur plus grande sur la surface métallique. Les valeurs élevées des charges négatives de Mulliken (Figure III.39) portées par les atomes d'oxygène, d'azote et des carbones insaturés indiquent que ces atomes sont des centres actifs qui ont une forte capacité pour se lier à la surface métallique.

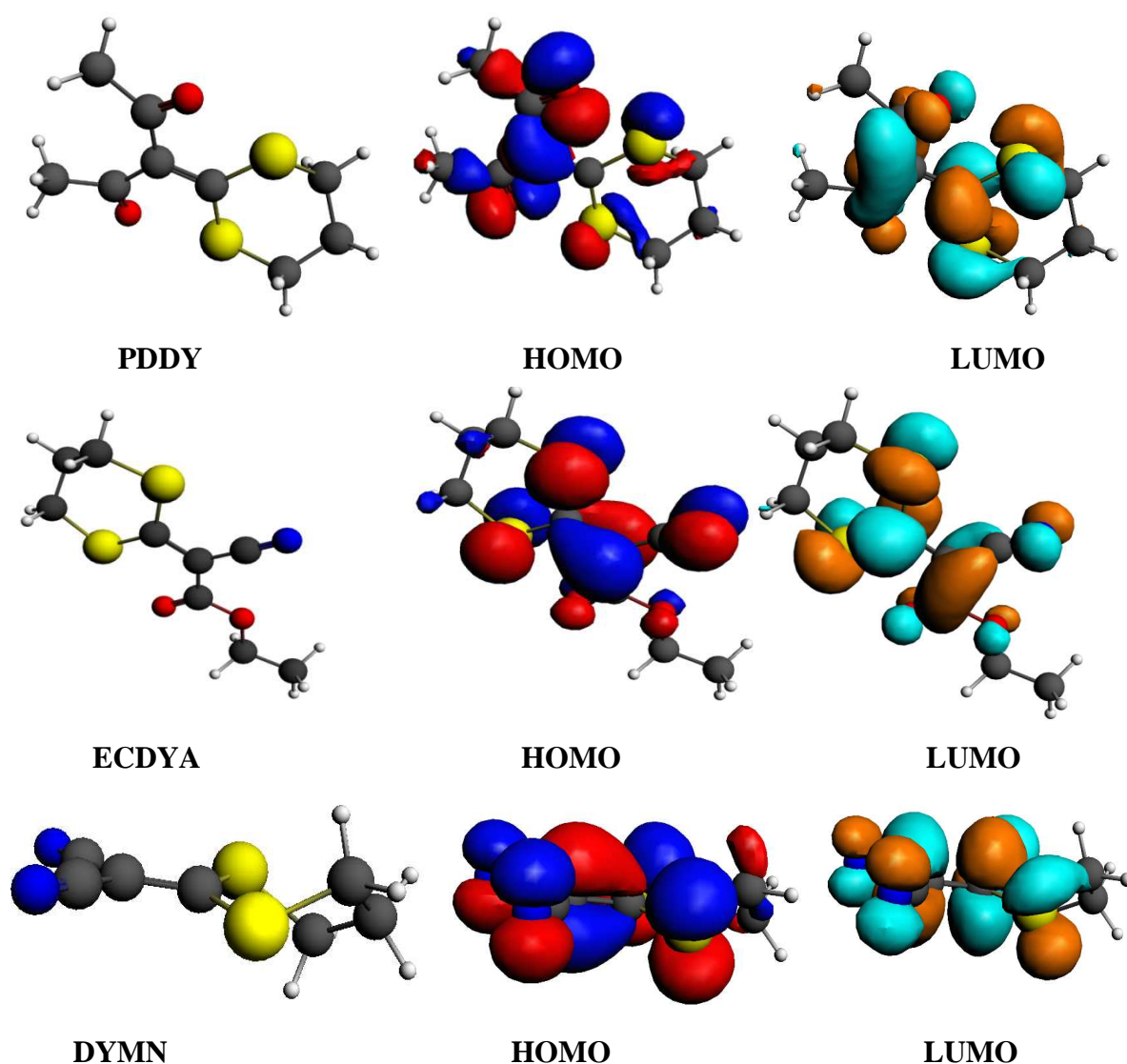


Figure III.38 Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN

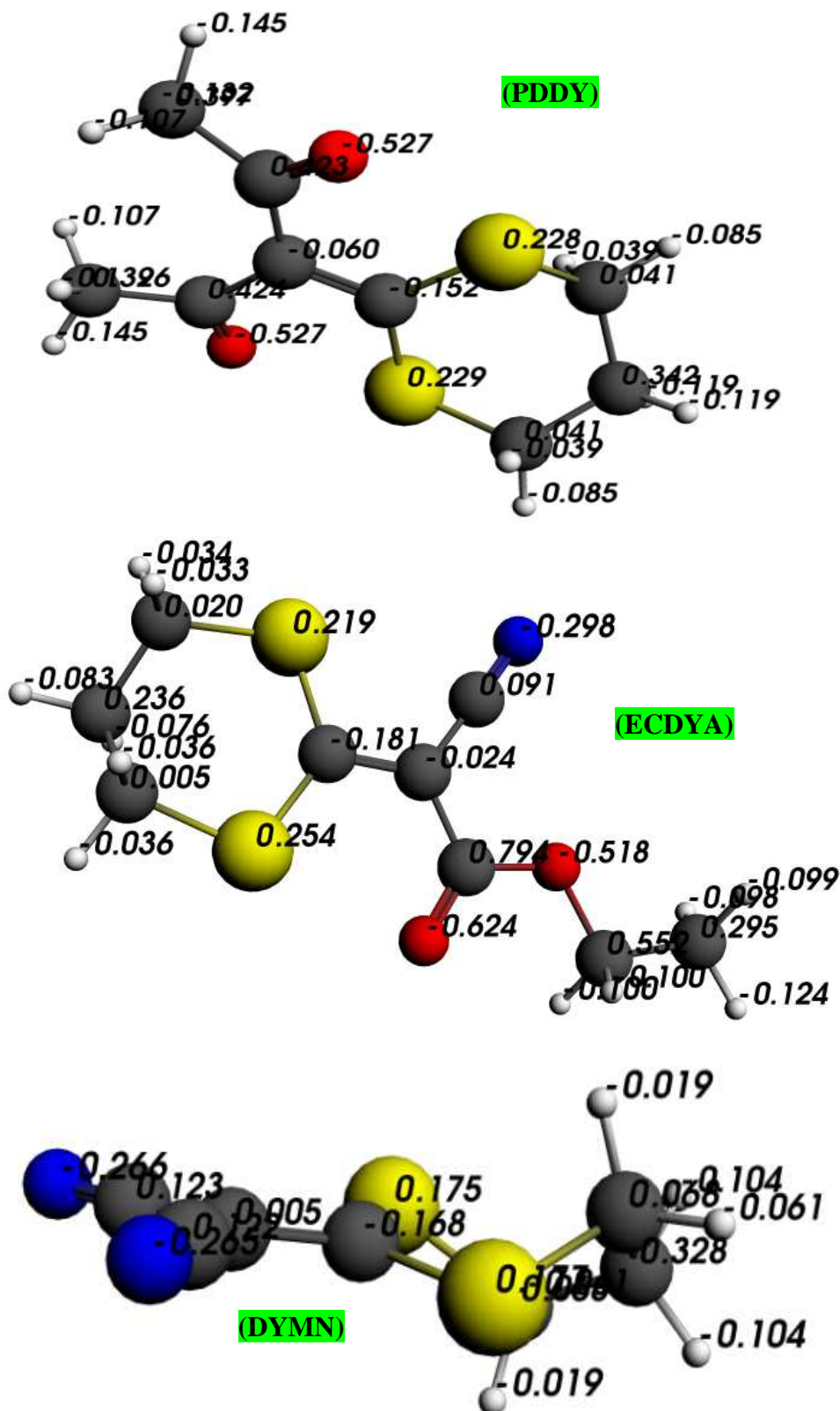
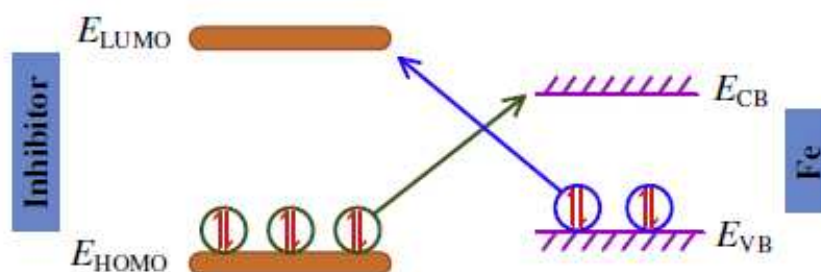


Figure III.39 Structure moléculaire optimisée avec les valeurs des charges de Mulliken des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p)

La réactivité moléculaire globale peut être étudiée selon la théorie de Fukui des orbitales moléculaires frontières (OMF) en termes d'interaction entre la dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la première orbitale moléculaire vacante (LUMO) [48,65]. La théorie d'OMF est utile pour la prédiction des centres d'adsorption des molécules de l'inhibiteur responsable de l'interaction avec les atomes de la surface métallique. En effet, selon cette approche, la réactivité chimique résulte de l'interaction entre les orbitales HOMO et des espèces réactives [69]. L'énergie HOMO est généralement associée à la capacité d'une molécule à donner des électrons, par conséquent une grande valeur de E_{HOMO} peut faciliter nettement la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires vacantes avec un niveau énergétique très faible et donc une bonne efficacité inhibitrice [70,71]. En revanche, l'énergie de la LUMO indique la capacité d'une molécule à accepter des électrons, la faible valeur de E_{LUMO} peut montrer aussi que la molécule peut certainement accepter des électrons [23,71,72]. Les bons inhibiteurs sont ceux qui offrent non seulement des électrons à l'orbitale "d" inoccupé de l'atome du métal, mais aussi ceux qui ont une bonne tendance à accepter et accueillir des électrons dans leurs orbitales inoccupés [73,74] (figure III.40).



CB: Bande de conduction
VB: Bande de valence

Figure III.40 Transfert d'électron entre l'inhibiteur et la surface de l'acier

III.5 Conclusion

Les trois composés hétérocycliques : 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY), Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA) et 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (DYMN) ont été complètement synthétisés au laboratoire CHAMS de l'université de Constantine 1. Leurs structures moléculaires ont été caractérisées en utilisant plusieurs techniques de spectroscopie : FT-IR, RMN ^1H et spectroscopie de masse. La facilité du mode opératoire, le faible coût des matières premières et les rendements élevés, font que d'importantes quantités de produits peuvent être préparées. Une utilisation industrielle est donc envisageable. L'efficacité inhibitrice de ces dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux S9Mn28K dans le milieu HCl 1M a été étudiée par les mesures de la perte de poids (la gravimétrie), les courbes de polarisation potentiodynamique (pp), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur selon l'ordre : PDDY > ECDYA > DYMN et atteint la valeur maximale de 94.31 % à 10^{-3} M dans le cas du PDDY.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les trois composés hétérocycliques étudiés agissent comme inhibiteurs de type mixte, sans modification du mécanisme d'évolution de l'hydrogène et s'adsorbent selon l'isotherme de Langmuir.
- L'addition des produits PDDY, ECDYA et DYMN à la solution comme inhibiteurs de corrosion conduit à l'augmentation de la taille de la courbe ayant la forme d'un demi-cercle plus ou moins aplati (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dl} qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- Les résultats obtenus par les mesures gravimétriques et les techniques sont en bon concordance.
- L'étude de la morphologie de la surface de l'acier doux S9Mn28K par la MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent et compact qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.
- Les calculs théoriques ont montré que les molécules ayant un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.

• **Références bibliographiques**

- [1] A. THUILLIER, J. VIALLE, Composes organiques sulfures. 6. condensation du sulfure de carbone et des cétones aliphatiques, Bulletin de la société chimique de France, 2187, (1962).
- [2] K. A. JENSSEN, L. HENRIKSEN, Studies of thioacids and their derivatives, ACTA chemica Scandinavia, Vol. 22, pp. 1107-1128, (1968).
- [3] E.B. CHOI, I.K. YOUN, C.S. PAK, Preparation of Protected β -Keto Aldehydes from β -Keto Esters via Selective Reduction of Acyl(alkoxycarbonyl)ketene Dithioacetals, Synthesis, (10), pp. 792-794, (1988).
- [4] D. LADUREE, D. PAQUER, P. RIOULT, Réactions de condensation avec des carbanions de sulfonyl cétones. Propriétés chimiques des composés d'addition, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 96, (10), pp. 254-258, (1977).
- [5] M. SAQUET, A. THUILLIER, Enantiospecific Syntheses of Pseudopterosin Aglycones, Bulletin de la société chimique de France, 1582, (1966).
- [6] G. C. BARRET, Organic Sulfur Compounds, Oxford Polytechnic, Vol. 3, (55).
- [7] R. KARL DIETER, α -Oxo ketene dithioacetals and related compounds: versatile three-carbon synthons, Tetrahedron, Vol. 42, (12), pp. 3029-3096, (1986).
- [8] W.O. MOSS, A.C. JENES, R. WISEDALE, M.F. MAHON, K.C. MOLLOY, R.H. BRADBURY, N.J. HALES, T. GLLAGHER, 2-Amino ketene S,S-acetals as α -amino acid homoenolate equivalents. Synthesis of 3-substituted prolines and molecular structure of 2-(N-pivaloylpyrrolidin-2-ylidene)-1,3-dithiane, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (20), pp. 2615-2624, (1992).
- [9] F.A. CAREY, A.S. COURT, Silicon-containing carbanions.II. Ketene thioacetal synthesis via 2-lithio-2-trimethylsilyl-1,3-dithiane, The Journal of Organic Chemistry, Vol. 37, (12), pp. 1926-1929, (1972).
- [10] J.R. HWU, T. LEE, B.A. GILBERT, Counterattack reagent: hexamethyldisilane in a direct synthesis of ketene dithioacetals and 2-trimethylsilyl-1,3-dithiane derivatives from 1,3-dithiane, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (23), pp. 3219-3223, (1992).
- [11] J.A. MARSHALL, J.L. BELLETIRE, Heterolytic fragmentation of 1,3-dithianyl tosylates, Tetrahedron Letters, Vol. 12, (13), pp. 871-874, (1971).
- [12] P.C. BULMAN PAGE, M.B. VAN NIEL, D. WESTWOOD, Reaction of metallated 1,3-dithianes with carboxylic acid derivatives, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (2), pp. 269-275, (1988).
- [13] I.B. OBOT, N.O. OBI-EGBEDI, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, Current Applied Physics, Vol. 11, (3), pp. 382-392, (2011).
- [14] M. ABDALLAH, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 44, (4), pp. 717-728, (2002).
- [15] R. SOLMAZ, Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine, Corrosion Science, Vol. 79, pp. 169-176, (2014).
- [16] X. LI, S. DENG, X. XIE, Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminum in HCl solution, Corrosion Science, Vol. 81, pp. 162-175, (2014).
- [17] S.A. UMOREN, Y. LI, F.H. WANG, Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H_2SO_4 : Synergistic effect of iodide ions, Corrosion Science, Vol. 52, (5), pp. 1777-1786, (2010).
- [18] Y. ABBOUD, A. ABOURRICHE, T. SAFFAJ, M. BERRADAA, M. CHARROUF, A. BENNAMARA, H. HANNACHE, A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrene as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, Desalination, Vol. 237, (1-3), pp. 175-189, (2009).
- [19] M.A. HEGAZY, A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 51, (11),

- pp. 2610-2618, (2009).
- [20] Q.B. ZHANG, Y.X. HUA, Corrosion inhibition of mild steel by alkyimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, (6), pp. 1881-1887, (2009).
- [21] M. LEBRINI, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE, H. VEZIN, F. BENTISS, Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies, *Applied Surface Science*, Vol. 253, (23), pp. 9267-9276, (2007).
- [22] J. BENALI, K. RAEISSI, M.A. GOLOZAR, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, (8), pp. 1836-1843, (2009).
- [23] O.BENALI, L. LARABI, M. TRAISNEL, L.GENGENBRE, Y. HAREK, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄, *Applied Surface Science*, Vol. 253, (14), pp. 6130-6139, (2007).
- [24] M. BEHPOUR, S.M. GHOREISHI, M. KHAYATKASHANI, N. SOLTANI, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 131, (3), pp. 621-633, (2012).
- [25] A. LECANTE, F. ROBERT, P.A. BLANDINIERES, C. ROOS, Anti-corrosive properties of *S. tinctoria* and *G. ouregou* alkaloid extracts on low carbon steel, *Current Applied Physics*, Vol. 11, (3), pp. 714-724, (2011).
- [26] M. LEBRINI, F. ROBERT, A. LECANTE, C. ROOS, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant, *Corrosion Science*, Vol. 53, (53), pp. 687-695, (2011).
- [27] N. DJEDDI, E. MAKHLOUfi, M. BENAHMED, N. GHERRAF, S. AKKAL, H. LAOUER, Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution, *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 41, (7), pp. 4595-4616, (2015).
- [28] A. EL BRIBRI, M. TABYAOU, B. TABYAOU, H. EL ATTARI, F. BENTISS, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 141, (1), pp. 240-247, (2013).
- [29] Z.B. STOYNOV, B.M. GRAFOV, B. SAVOVA-STOYNOVA, V.V. ELKIN, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow, (1991).
- [30] D.A. LOPEZ, S.N. SIMISON, S.R. DE SANCHEZ, The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, (7), pp. 845-854, (2003).
- [31] S. DENG, X. LI, H. FU, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, Vol. 53, (1), pp. 302-309, (2011).
- [32] I. AHAMAD, R. PRASAD, M.A. QURAIISHI, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study, *Corrosion Science*, Vol. 52, (9), pp. 3033-3041, (2010).
- [33] S.M.A. HOSSEINI, A. AZIMI, The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea, *Corrosion Science*, Vol. 51, (4), pp. 728-732, (2009).
- [34] M.BEHPOUR, S.M.GHOREISHI, N.SOLTANI, M.SALAVATI-NIASARI, M.HAMADANIAN, A.GANDOMI, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 50, (8), pp. 2172-2181, (2008).
- [35] L. LARABI, O. BENALI, Y. HAREK, Corrosion inhibition of copper in 1 M HNO₃ solution by N-phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-phenylhydrazide N-phenylthiosemicarbazide, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 24, (3), pp. 337-346, (2006).
- [36] S. CHENG, S. CHEN, T. LIU, X. CHANG, Y. YIN, Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, Vol. 61, (14-15), pp. 3276-3280, (2007).

- [37] Y. ABOUD, A. ABOURICHE, T. SAFFAJ, M. BERRADA, M. CHARROUF, A. BENNAMARA, H. HANNACHE, A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrene as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Desalination*, Vol. 237, (1-3), pp. 175-189, (2009).
- [38] S. GHAREBA, S. OMANOVIC, 12-Aminododecanoic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, (11), pp. 3890-3898, (2011).
- [39] D. ÖZKIR, K. KAYAKIRILMAZ, E. BAYOL, A.A. GÜRTEEN, F. KANDEMIRLI, The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects, *Corrosion Science*, Vol. 56, pp. 143-152, (2012).
- [40] M.A. HEGAZY, M.F. ZAKY, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, *Corrosion Science*, Vol. 52, (4), pp. 1333-1341, (2010).
- [41] M. BOBINA, A. KELLENBERGER, J.P. MILLET, C. MUNTEAN, N. VASZILCSIM, Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor, *Corrosion Science*, Vol. 69, (4), pp. 389-395, (2013).
- [42] D.K. YADAV, D.S CHAUHAN, I. AHAMAD, M.A. QURAIISHI, Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline, *RSC Advances*, Vol. 3, (2), pp. 632-646, (2013).
- [43] K.F. KHALED, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄, *Applied Surface Science*, Vol. 255, (5), Part 1, pp. 1811-1818, (2008).
- [44] H.MA, S. CHEN, Z. LIU, Y. SUN, Theoretical elucidation on the inhibition mechanism of pyridine-pyrazole compound: A Hartree Fock study, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Vol. 774, (1-3), Part 1, pp. 19-22, (2006).
- [45] B. XU, W. YANG, Y. LIU, X. YIN, W. GONG, Y. CHEN, Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 78, pp. 260-268, (2014).
- [46] I.B. OBOT, N.O. OBI, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, Vol. 52, (1), pp. 198-204, (2010).
- [47] I. AHAMAD, R. PRASAD, M.A. QURAIISHI, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, Vol. 52, (4), pp. 1472-1481, (2010).
- [48] A. ROCHDI, O. KASSOU, N. DKHIRECHE, R. TOUIR, M. EL BAKRI, M. EBN TOUHAMI, M. SFAIRA, B. MERNARI, B. HAMMOUTI, Inhibitive properties of 2,5-bis(*n*-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water, *Corrosion Science*, Vol. 80, pp. 442-452, (2014).
- [49] C.M. GOULART, A. ESTEVES-SOUZA, C.A. MARTINEZ-HUITLE, C.J.F. RODRIGUES, M.A.M. MACIEL, A. ECHEVARRIA, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, Vol. 67, pp. 281-291, (2013).
- [50] A.M. AL-SABAGH, N.M. NASSER, A.A.FARAG, M.A. MIGAHED, A.M.F. EISSA, T. MAHMOUD, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and Quantum Theory Methods, *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 22, (1), pp. 101-116, (2013).
- [51] D. DAOUD, T. DOUADI, S. ISSAADI, S. CHAFAA, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, Vol. 79, (1), pp. 50-58, (2014).
- [52] T. GHAILANE, R.A. BALKHMIMA, R. GHAILANE, A. SOUIZI, R. TOUIR, M. EBN TOUHAMI, K. MARAKCHI, N. KOMIHA, Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 76, pp. 317-

- 324,(2013).
- [53] K.R. ANSARI, M.A. QURAIISHI, Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, (5),pp. 2819-2829,(2014).
- [54] P. GEELINGS, F.D. PROFT, W. LANGENAEKER, Conceptual Density Functional Theory, *Chemical Reviews*, Vol. 103, (5),pp. 1793-1873,(2003).
- [55] C. LEE, W. YANG, R.G. PARR, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, Vol. 37, (5),pp. 785-789,(1988).
- [56] G.A. PETERSSON, A. BENNETT, T.G. TENSFELDT, M.A. AL-LAHAM, W.A. SHIRLEY, J. MANTZARIS, A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.89, (4), pp.2193-2218,(1988).
- [57] V.S. SASTRI, J.R. PERUMAREDDI, Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, Vol.53, (8), pp. 671-678, (1997).
- [58] K.F. KHALED, Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.112, (1), pp. 104-111,(2008).
- [59] I. LUKOVITS, E. KALMAN, F. ZUCCHI, Corrosion Inhibitors-Correlation between Electronic Structure and Efficiency, *Corrosion*, Vol. 57, pp. 3-8, (2001).
- [60] Z. EL ADNANI, M. MCHARFI, M. SFAIRA, M. BENZAKOUR, A.T. BENJELLOUN, M. EBN TOUHAMI, DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (R =H; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *Corrosion Science* ,Vol. 68, pp. 223-230, (2013).
- [61] R. G. PEARSON, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorganic Chemistry*, Vol. 27, pp. 734-740, (1988).
- [62] K.F. KHALED, M.M. AL-QAHTANI, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, (1), pp. 150-158, (2009).
- [63] H.F. FINLEY, N. HACKERMAN, Effect of Adsorption of Polar Organic Compounds on the Reactivity of Steel, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 107, (4), pp. 259-263, (1960).
- [64] H.B. OUICI, Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl , Thèse Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid.Tlemcen, (2013).
- [65] D. DAOUD, Etude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff, Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif1, (2016).
- [66] K. F. KHALED, K. BABIC-SAMARADZIJA, N. HACKERMAN, Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, (12), pp. 2515-2520, (2005).
- [67] K. F. KHALED, K. BABIC-SAMARADZIJA, N. HACKERMAN, Investigation of the inhibiting action of O-, S-and N-dithiocarbamate(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO₄ acid, *Applied Surface Science*, Vol. 240, (1-4), pp. 327-340, (2005).
- [68] M.A. QURAIISHI, R. SARDAR, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, (2), pp. 425-431, (2003).
- [69] A.Y. MUSAA, A.H. KADHUMA, A.B. MOHAMAD, A.B. RAHOMA, H. MESMARI, Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 969, (1-3), pp. 233-237, (2010).
- [70] M. ÖZCAN, İ.DEHRI, M.ERBİL, Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild

steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, Applied Surface Science, Vol. 236, (1-4), pp. 155-164, (2004).

- [71] M. TOUIL, étude théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des dérivés du triazole et de l'activation de la liaison c=c dans le précurseur [(biphényl-nme₂) ph₂pauc], Thèse Doctorat ès-sciences, Université Ibn Tofail de Kenitra, Kenitra, (2012).
- [72] L. HERRAG, B. HAMMOUTI, A. AOUNITI, S. EL KADIRI, R. TOUZANI, Effect of Diaminoalkane Derivatives on Steel Corrosion in HCL Media, Acta Chimica, Vol. 54, pp. 419-423, (2007).
- [73] S.E. NATARAJA, T.V. VENKATESHA, K. MANJUNATHA, B. POOJARY, M.K. PAVITHRA, H.C. TANDON, Inhibition of the corrosion of steel in hydrochloric acid solution by some organic molecules containing the methylthiophenyl moiety, Corrosion Science, Vol. 53, pp. 2651-2659, (2011).
- [74] L. GUO, S. ZHU, S. ZHANG, Q. HE, W. LI, Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, Corrosion Science, Vol. 87, pp. 366-375, (2014).

Chapitre IV
Etude thermodynamique

Chapitre IV

Etude thermodynamique

IV.1 Introduction

La température a un effet très important sur le phénomène de corrosion. Elle peut à la fois, influencer et modifier le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu corrosif donné. Lors du décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, on utilise souvent des inhibiteurs qui ont pour rôle de protéger ces installations contre les attaques des acides.

L'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques en milieu acide a fait l'objet de plusieurs travaux [1-4]. En général, lorsque la température augmente, des changements sur le mode d'action des inhibiteurs apparaissent. Elle accélère habituellement les réactions de corrosion et peut aussi provoquer un affaiblissement de la résistance de l'acier à la corrosion [5]. Les couches des composés organiques ou des complexes formés sur la surface de l'acier peuvent se dissoudre plus facilement lorsque la température augmente. Il a été prouvé aussi qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leurs pouvoirs inhibiteurs comme elles le sont à basse température [6,7].

L'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion du fer et de l'acier en milieux acides dans des solutions comme HCl et H₂SO₄ a fait l'objet d'un grand nombre d'études [8-16]. Compte tenu de l'importance de ce facteur (température), nous avons étudié le comportement de l'acier doux dans une solution HCl 1M sans (témoin) avec l'ajout des trois inhibiteurs objets de cette étude à différentes concentrations dans un intervalle de température variant de 20 à 60°C. Pour avoir des résultats fiables, nous avons employé dans cette investigation plusieurs techniques à savoir : des mesures de perte de poids, des essais et des tracés des courbes de polarisation et des mesures d'impédances.

Notons aussi que l'étude de l'effet de température peut nous renseigner sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption) et permet la détermination de l'énergie d'activation E_a , de l'enthalpie d'activation ΔH_a et de l'entropie d'activation ΔS_a du processus de corrosion.

IV.2 Etude de l'effet de la température par les mesures de la perte de poids

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur des trois composés : PDDY, ECDYA et DYMN sur l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M, nous avons effectué des mesures gravimétriques en l'absence et en présence de différentes concentrations de nos composés (inhibiteurs). L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3 h d'immersion,

pour des températures de 20, 30, 40, 50 et 60° C à l'aide d'un bain thermostaté. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.1 suivant:

Tableau IV.1 Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs à différentes températures, obtenus par les mesures de la perte de poids

T (K)	C (M)	PDDY $V_{\text{corr G}}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	IE _G (%)	ECDYA $V_{\text{corr G}}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	IE _G (%)	DYMN $V_{\text{corr G}}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	IE _G (%)
293	blanc	0.897	-	-	0.897	-	-	0.897	-	-
	5×10 ⁻⁶	0.361	0.60	59.75	0.432	0.52	51.84	0.449	0.50	49.94
	1×10 ⁻⁵	0.277	0.69	69.12	0.298	0.67	66.78	0.334	0.63	62.77
	5×10 ⁻⁵	0.194	0.78	78.37	0.275	0.69	69.34	0.290	0.68	67.67
	1×10 ⁻⁴	0.166	0.81	81.49	0.231	0.74	74.25	0.244	0.73	72.80
	5×10 ⁻⁴	0.074	0.92	91.75	0.213	0.76	76.25	0.227	0.75	74.69
	1×10 ⁻³	0.062	0.93	93.09	0.165	0.82	81.60	0.178	0.80	80.16
303	blanc	1.983	-	-	1.983	-	-	1.983	-	-
	5×10 ⁻⁶	0.807	0.72	59.31	1.077	0.41	45.69	1.148	0.42	42.11
	1×10 ⁻⁵	0.681	0.76	65.64	1.035	0.48	47.81	1.107	0.44	44.17
	5×10 ⁻⁵	0.452	0.77	77.18	0.923	0.53	53.45	0.984	0.50	50.38
	1×10 ⁻⁴	0.393	0.80	80.16	0.692	0.65	65.10	0.743	0.62	62.53
	5×10 ⁻⁴	0.336	0.83	83.06	0.568	0.71	71.36	0.669	0.67	66.22
	1×10 ⁻³	0.187	0.91	90.57	0.453	0.77	77.16	0.518	0.75	73.89
313	blanc	4.751	-	-	4.751	-	-	4.751	-	-
	5×10 ⁻⁶	2.419	0.49	49.08	3.505	0.26	26.23	3.608	0.24	24.06
	1×10 ⁻⁵	2.087	0.56	56.07	3.097	0.35	34.81	3.259	0.31	31.40
	5×10 ⁻⁵	1.649	0.65	65.28	2.867	0.40	39.65	2.953	0.38	37.84
	1×10 ⁻⁴	1.242	0.74	73.86	2.301	0.52	51.57	2.489	0.48	47.61
	5×10 ⁻⁴	0.925	0.69	80.52	1.926	0.59	59.46	2.128	0.55	55.20
	1×10 ⁻³	0.776	0.84	83.66	1.806	0.62	61.99	1.896	0.60	60.09
323	blanc	9.774	-	-	9.774	-	-	9.774	-	-
	5×10 ⁻⁶	6.271	0.36	35.84	7.753	0.21	20.68	8.212	0.16	15.98
	1×10 ⁻⁵	5.016	0.49	48.68	6.799	0.30	30.44	7.307	0.25	25.24
	5×10 ⁻⁵	4.354	0.55	55.45	6.623	0.32	32.24	6.896	0.29	29.44
	1×10 ⁻⁴	3.755	0.62	61.58	5.985	0.39	38.77	6.283	0.36	35.72
	5×10 ⁻⁴	2.598	0.73	73.42	5.179	0.47	47.01	5.618	0.42	42.52
	1×10 ⁻³	1.943	0.80	80.12	4.569	0.53	53.25	4.852	0.50	50.36
333	blanc	13.65	-	-	13.65	-	-	13.65	-	-
	5×10 ⁻⁶	10.875	0.20	20.33	11.53	0.15	15.55	11.97	0.12	12.31
	1×10 ⁻⁵	8.947	0.34	34.45	10.17	0.25	25.52	10.62	0.22	22.20
	5×10 ⁻⁵	8.161	0.40	40.21	9.646	0.29	29.33	10.34	0.24	24.25
	1×10 ⁻⁴	6.860	0.50	49.74	9.255	0.32	32.20	9.352	0.31	31.49
	5×10 ⁻⁴	4.944	0.64	63.78	8.448	0.38	38.11	8.927	0.35	34.60
	1×10 ⁻³	4.165	0.69	69.49	7.432	0.45	45.55	7.916	0.42	42.01

D'après le tableau IV.1, on remarque que les valeurs de l'efficacité inhibitrice IE_G (%) diminuent tandis que celles de la vitesse de corrosion ($V_{corr G}$) augmentent avec la température dans la plage 20 à 60°C pour toutes les concentrations utilisées. Cela est dû à la diminution appréciable de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique et aussi à la désorption des molécules inhibitrices avec l'élévation de la température; parce que ces deux processus inverses sont en équilibre.

L'évolution de l'augmentation de l'efficacité inhibitrice est plus marquée pour des concentrations plus fortes en inhibiteur quand la température diminue. Par ailleurs, les trois inhibiteurs (PDDY, ECDYA et DYMN) étant ajoutés à la même concentration ($1 \times 10^{-3} M$), PDDY garde toujours une meilleure efficacité, quelle que soit la température considérée.

La figure VI.1 montre l'évolution de la vitesse de corrosion $V_{corr G}$ de l'acier immergé dans HCl 1M pendant 3 heures en fonction de la concentration des trois inhibiteurs. On remarque que la vitesse de corrosion augmente en fonction de la température et atteint une valeur de $4.165 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour PDDY, $7.432 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour ECDYA et $7.916 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour DYMN à 60°C et à une concentration $1 \times 10^{-3} M$.

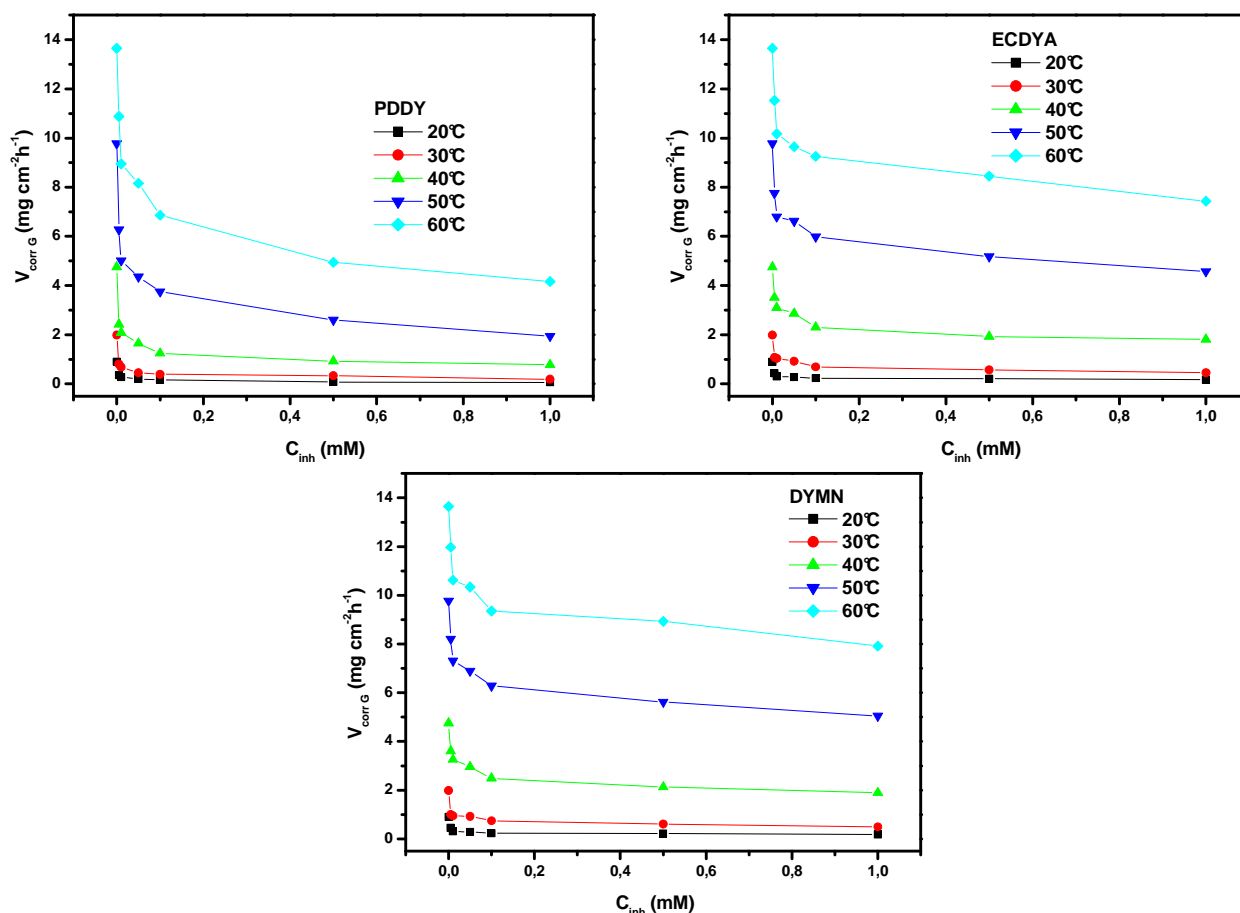


Fig. IV.1 Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures

L'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures est présentée sur la figure VI.2. On remarque que l'efficacité inhibitrice (IE) augmente lorsque la température diminue.

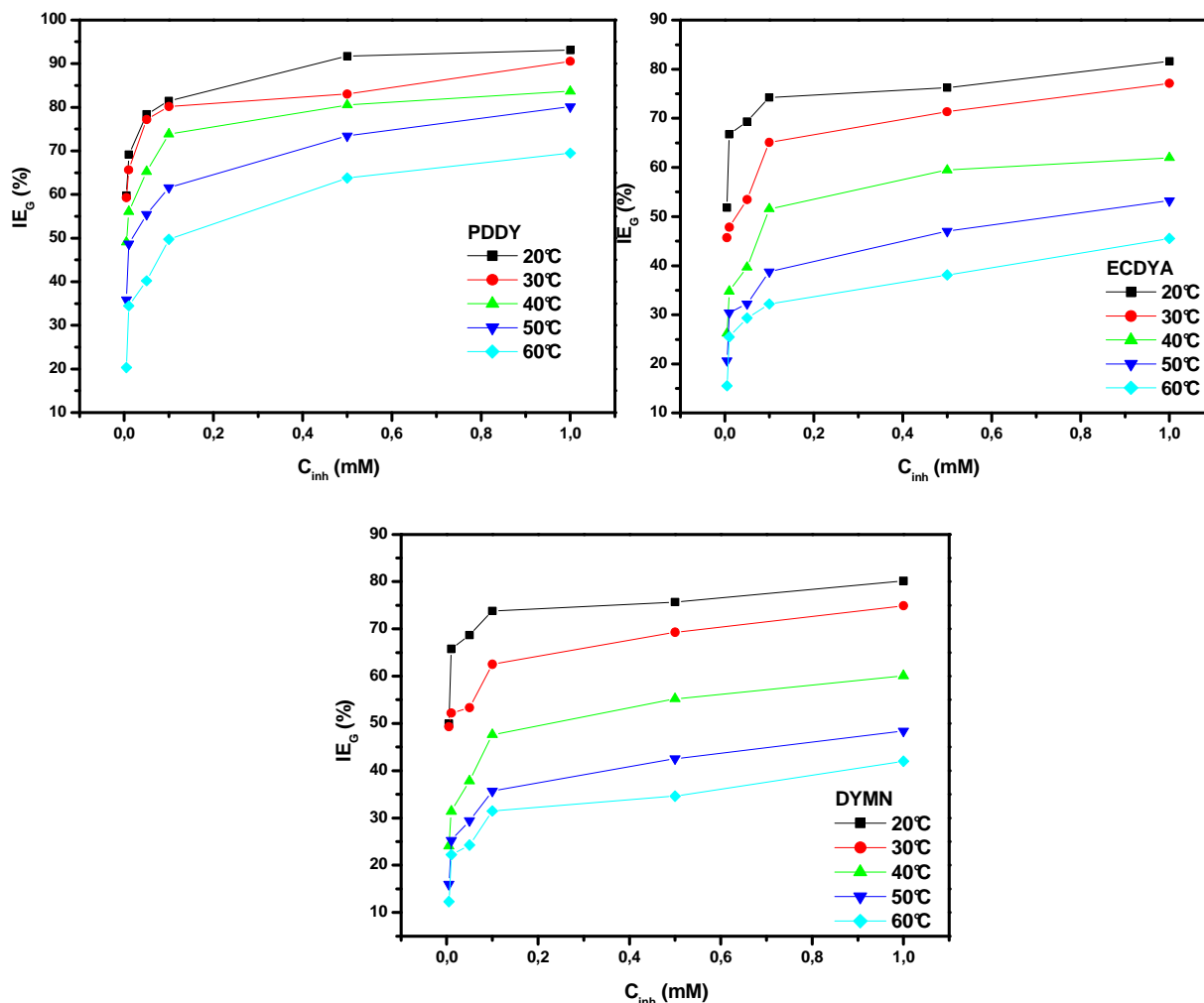


Fig. IV.2 Evolution de l'efficacité inhibitrice IE (%) en fonction de la concentration des trois inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures

IV.3 Etude de l'effet de la température par les mesures potentiostatiques

Afin de déterminer l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs (PDDY, ECDYA et DYMN), nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de PDDY, ECDYA et DYMN, dans la plage de température (20- 60°C). La figure IV.3 représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 1×10^{-3} M des inhibiteurs. Pour les autres concentrations, le même effet à été observé et les courbes ont évolué de la même manière (voir annexe 1).

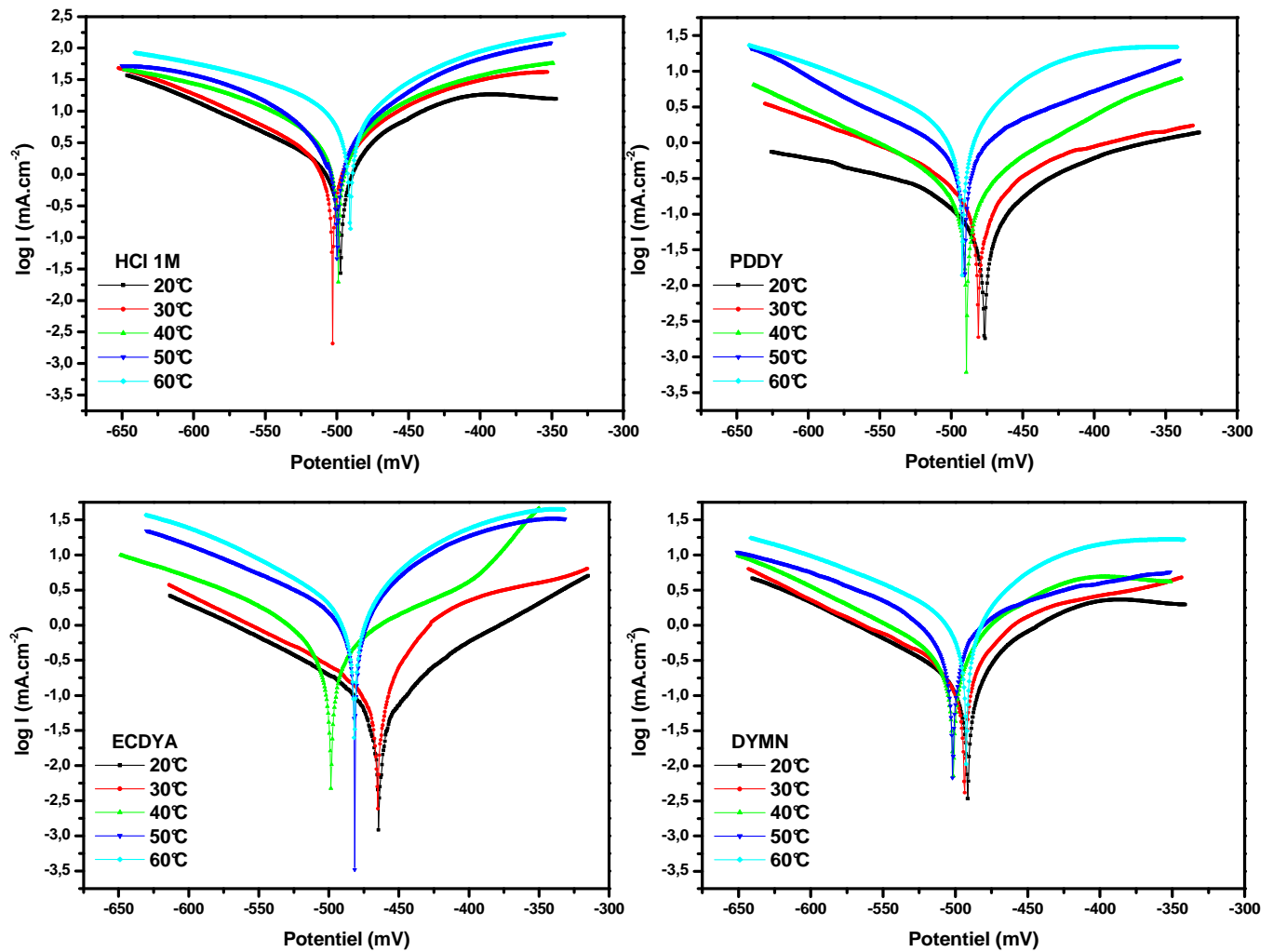


Fig. IV.3 Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 10^{-3} M des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN

les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que les paramètres électrochimiques associés à la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations et à différentes températures sont rassemblées dans les tableaux IV.2, IV.3 et IV.4.

Tableau IV.2 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de PDDY obtenus par les mesures potentiostatiques

Température (K)	Concentration en inhibiteur (M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (mAcm ⁻²)	IE_p (%)	θ
293	blanc	502.6	0.7925	-	-
	5×10^{-6}	476.7	0.1912	75.87	0.76
	1×10^{-5}	452.5	0.1484	81.27	0.81
	5×10^{-5}	459.5	0.1219	84.62	0.85
	1×10^{-4}	463.5	0.086	89.15	0.89
	5×10^{-4}	460.0	0.070	91.17	0.91
	1×10^{-3}	450.7	0.0451	94.31	0.94
303	blanc	499.0	0.9892	-	-
	5×10^{-6}	484.5	0.4154	58.01	0.58
	1×10^{-5}	484.4	0.3847	61.11	0.61
	5×10^{-5}	495.6	0.2927	70.41	0.70
	1×10^{-4}	464.4	0.2091	78.86	0.79
	5×10^{-4}	491.1	0.1631	83.51	0.83
	1×10^{-3}	460.0	0.1230	87.56	0.88
313	blanc	502.7	1.524	-	-
	5×10^{-6}	493.9	0.8324	45.38	0.45
	1×10^{-5}	500.6	0.7424	51.29	0.51
	5×10^{-5}	492.1	0.6734	55.81	0.56
	1×10^{-4}	492.1	0.4108	73.04	0.73
	5×10^{-4}	475.8	0.3693	75.77	0.76
	1×10^{-3}	487.0	0.2488	83.67	0.84
323	blanc	508.1	1.9381	-	-
	5×10^{-6}	495.5	1.4339	26.01	0.26
	1×10^{-5}	510.7	1.0844	44.05	0.44
	5×10^{-5}	497.2	0.9519	50.88	0.51
	1×10^{-4}	458.9	0.7557	60.83	0.61
	5×10^{-4}	461.2	0.7039	63.68	0.64
	1×10^{-3}	490.7	0.5630	70.95	0.71
333	blanc	501.9	6.8801	-	-
	5×10^{-6}	493.0	5.4955	20.12	0.20
	1×10^{-5}	513.4	4.1526	39.64	0.40
	5×10^{-5}	507.9	3.6724	46.62	0.47
	1×10^{-4}	491.1	3.4834	49.37	0.49
	5×10^{-4}	481.7	2.6112	62.05	0.62
	1×10^{-3}	493.9	2.4447	64.43	0.64

Tableau IV.3 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de ECDYA obtenus par les mesures potentiostatiques

Température (K)	Concentration en inhibiteur (M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	IE_p (%)	θ
293	blanc	502.6	0.7925	-	-
	5×10^{-6}	489.8	0.2522	68.18	0.68
	1×10^{-5}	482.8	0.1732	78.14	0.78
	5×10^{-5}	489.0	0.1459	81.59	0.82
	1×10^{-4}	488.4	0.1218	84.63	0.85
	5×10^{-4}	474.0	0.1087	86.28	0.86
	1×10^{-3}	464.0	0.0856	89.20	0.89
303	blanc	499.0	0.9892	-	-
	5×10^{-6}	473.9	0.5175	47.68	0.48
	1×10^{-5}	476.6	0.4424	55.28	0.55
	5×10^{-5}	488.2	0.3339	66.24	0.66
	1×10^{-4}	488.2	0.2805	71.64	0.72
	5×10^{-4}	492.2	0.2656	73.15	0.73
	1×10^{-3}	465.5	0.2310	76.65	0.77
313	blanc	502.7	1.524	-	-
	5×10^{-6}	505.0	1.1876	22.07	0.22
	1×10^{-5}	498.8	1.0987	27.91	0.28
	5×10^{-5}	473.4	0.8519	44.10	0.44
	1×10^{-4}	492.1	0.6801	55.37	0.55
	5×10^{-4}	490.3	0.6401	57.99	0.58
	1×10^{-3}	507.7	0.5878	61.43	0.61
323	blanc	508.1	1.9381	-	-
	5×10^{-6}	517.4	1.744	15.17	0.15
	1×10^{-5}	497.7	1.5406	20.51	0.20
	5×10^{-5}	486.4	1.3626	29.69	0.30
	1×10^{-4}	481.5	1.2557	35.21	0.35
	5×10^{-4}	485.6	1.122	42.10	0.42
	1×10^{-3}	480.0	0.9995	48.43	0.48
333	blanc	501.9	6.8801	-	-
	5×10^{-6}	511.0	6.0512	12.05	0.12
	1×10^{-5}	495.2	5.8401	15.12	0.15
	5×10^{-5}	496.1	5.4187	21.24	0.21
	1×10^{-4}	490.3	4.9509	28.04	0.28
	5×10^{-4}	495.6	4.4966	34.64	0.35
	1×10^{-3}	480.5	4.0998	40.41	0.40

Tableau IV.4 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de DYMN obtenus par les mesures potentiostatiques

Température (K)	Concentration en inhibiteur (M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	IE _p (%)	θ
293	blanc	502.6	0.7925	-	-
	5×10 ⁻⁶	499.9	0.2511	68.31	0.68
	1×10 ⁻⁵	492.8	0.1978	75.04	0.75
	5×10 ⁻⁵	488.9	0.159	79.94	0.78
	1×10 ⁻⁴	484.7	0.1253	84.19	0.84
	5×10 ⁻⁴	468.0	0.122	84.61	0.85
	1×10 ⁻³	482.1	0.095	88.01	0.88
303	blanc	504.0	0.9892	-	-
	5×10 ⁻⁶	498.0	0.569	42.48	0.42
	1×10 ⁻⁵	494.4	0.4801	51.46	0.51
	5×10 ⁻⁵	493.3	0.4011	59.45	0.59
	1×10 ⁻⁴	490.0	0.3518	64.43	0.64
	5×10 ⁻⁴	488.9	0.3082	68.84	0.69
	1×10 ⁻³	487.6	0.2624	73.47	0.73
313	blanc	502.7	1.524	-	-
	5×10 ⁻⁶	500.0	1.3182	13.50	0.13
	1×10 ⁻⁵	496.6	1.2150	20.27	0.20
	5×10 ⁻⁵	495.0	0.8771	42.45	0.42
	1×10 ⁻⁴	494.4	0.8290	45.60	0.46
	5×10 ⁻⁴	490.0	0.6997	54.09	0.54
	1×10 ⁻³	486.5	0.6118	59.85	0.60
323	blanc	508.1	1.9381	-	-
	5×10 ⁻⁶	506.6	1.7552	09.44	0.09
	1×10 ⁻⁵	504.7	1.6216	16.33	0.16
	5×10 ⁻⁵	501.0	1.4569	24.83	0.25
	1×10 ⁻⁴	499.9	1.4182	26.82	0.27
	5×10 ⁻⁴	486.9	1.1563	40.34	0.40
	1×10 ⁻³	500.0	1.0563	45.50	0.45
333	blanc	490.1	6.8801	-	-
	5×10 ⁻⁶	505.9	6.2852	08.65	0.09
	1×10 ⁻⁵	502.4	5.9568	13.42	0.13
	5×10 ⁻⁵	501.9	5.5288	19.64	0.20
	1×10 ⁻⁴	596.6	4.6791	31.99	0.32
	5×10 ⁻⁴	495.6	4.5718	33.55	0.33
	1×10 ⁻³	481.0	4.1909	39.09	0.39

D'après les trois tableaux (IV.2, IV.3 et IV.4), on peut constater que :

- la température provoque la diminution de l'efficacité inhibitrice
- l'augmentation des vitesses de corrosion avec la température confirme l'accroissement de la cinétique du processus de corrosion de l'acier en fonction de ce paramètre.

- pour toutes les concentrations des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN, le courant de corrosion (i_{corr}) croît également avec la température mais prend des valeurs inférieures à celles du courant de corrosion (i_{corr}) dans la solution acide seule.
- lorsque les trois composés PDDY, ECDYA et DYMN sont ajoutés au milieu corrosif avec la même concentration ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), ils conservent toujours une bonne efficacité, quelque soit la température considérée.
- le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est peu modifié par l'accroissement de la température de 20 à 60°C dans HCl 1M sans et avec l'ajout des trois inhibiteurs.
- d'après les résultats obtenus par les courbes de polarisation on remarque qu'il y'a une bonne concordance entre ces résultats et ceux obtenus par la méthode gravimétrique.

IV.4 Etude de l'effet de la température par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist obtenus à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont présentés sur la figure IV.4. Le tracé de Nyquist ne révèle qu'une seule boucle capacitive qui diminue quand la température augmente. Il est important de noter que la boucle capacitive apparaît aplatie ; ce qui suggère un mécanisme complexe loin d'un simple transfert de charge. Pour les autres concentrations, le même effet a été observé et les courbes sont modifiées de la même manière (annexe 1).

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t), de la capacité de la double couche (C_{dl}), de la résistance de la solution (R_s) et celles de l'efficacité inhibitrice $EI_{\text{Imp}}(\%)$ pour différentes concentrations des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN en milieu HCl 1M, en fonction des différentes températures, sont portées dans les trois tableaux IV.5, IV.6 et IV.7. Suite à l'analyse de ces résultats, nous remarquons que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) diminuent avec l'augmentation de la température pour toutes les concentrations des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN. On peut aussi constater que les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) augmentent en fonction de la température. Ceci peut être expliqué par deux effets: l'augmentation de la température contribue d'une façon considérable au phénomène de la corrosion et change l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption. Ceci diminue le pouvoir inhibiteur des trois molécules, ce qui confirme l'action par adsorption à la surface métallique des trois inhibiteurs (PDDY, ECDYA et DYMN).

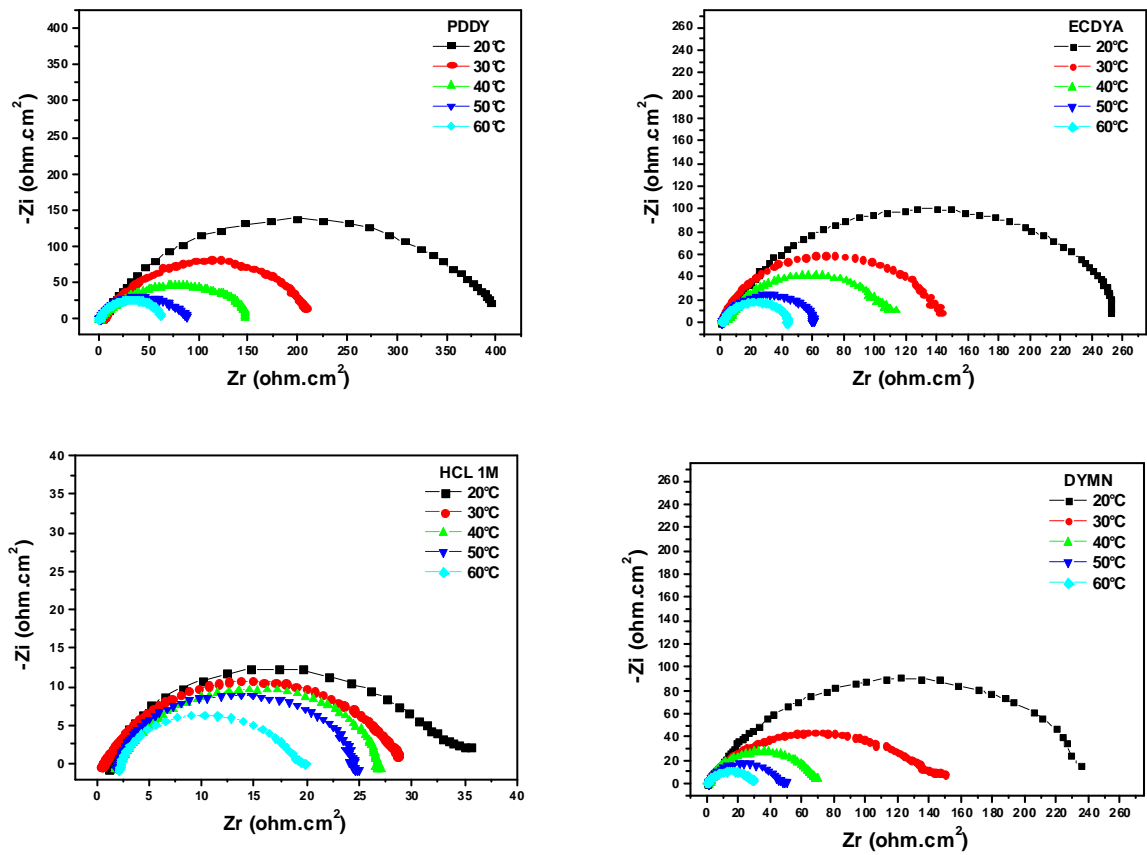


Fig. IV.4 Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de 1×10^{-3} M PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures

Tableau IV.5 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de PDDY obtenus par EIS

concentration en inhibiteur (M)	Température (K)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	IE_{Imp} (%)
blanc	293	33.13	1.213	430.4	-
	303	30.19	1.803	494.2	-
	313	24.56	2.266	596.5	-
	323	22.44	2.077	695.3	-
	333	16.93	2.363	832.0	-
5×10^{-6}	293	111.9	1.983	113.7	70.39
	303	72.20	1.780	227.8	58.18
	313	45.62	1.970	299.6	46.16
	323	30.35	1.715	535.4	26.06
	333	20.98	2.853	662.8	19.30
1×10^{-5}	293	163.7	1.180	77.75	79.76
	303	100.0	2.600	200.3	69.81
	313	54.94	1.361	239.7	55.30
	323	40.07	1.210	417.4	43.99
	333	25.71	2.798	575.1	34.15
5×10^{-5}	293	201.6	2.115	72.54	83.57
	303	126.8	1.315	150.2	76.19
	313	64.83	1.200	255.1	62.12
	323	51.98	1.607	283.6	56.83
	333	30.52	2.962	485.2	44.53
1×10^{-4}	293	236.4	1.812	67.29	85.99
	303	125.6	1.271	128.4	75.96
	313	78.62	2.196	226.7	68.76
	323	62.12	2.245	302.4	63.88
	333	32.04	1.838	440.8	47.16
5×10^{-4}	293	365.7	2.115	68.75	90.94
	303	131.1	1.900	116.8	76.97
	313	93.03	1.620	178.5	73.60
	323	70.39	1.237	270.5	68.12
	333	35.59	2.880	416.5	52.43
1×10^{-3}	293	404.6	2.579	62.13	91.81
	303	209.4	2.300	98.70	85.58
	313	150.3	1.530	124.1	83.66
	323	95.90	2.121	241.1	76.60
	333	65.37	1.670	327.8	74.10

Tableau IV.6 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de ECDYA obtenus par EIS

concentration en inhibiteur (M)	Température (K)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	IE_{Imp} (%)
blanc	293	33.13	1.213	430.4	-
	303	30.19	1.803	494.2	-
	313	24.56	2.266	596.5	-
	323	22.44	2.077	695.3	-
	333	16.93	2.363	832.0	-
5×10^{-6}	293	108.3	1.997	185.0	69.41
	303	55.71	1.440	254.5	45.81
	313	31.36	2.880	455.5	21.68
	323	27.48	1.744	587.0	18.34
	333	19.28	2.596	720.1	12.19
1×10^{-5}	293	150.7	1.913	133.0	78.02
	303	68.65	2.525	189.4	56.02
	313	40.22	1.859	365.9	38.93
	323	29.52	1.674	497.8	23.98
	333	20.28	2.633	706.1	16.52
5×10^{-5}	293	187.5	2.309	134.0	82.33
	303	90.50	2.350	153.9	66.64
	313	46.87	2.026	274.8	47.60
	323	31.48	1.761	470.9	28.72
	333	22.32	1.568	651.7	24.15
1×10^{-4}	293	225.0	1.946	124.6	85.27
	303	95.82	2.472	200.2	68.49
	313	66.65	1.230	255.1	63.15
	323	45.49	1.900	303.9	50.67
	333	25.52	1.162	585.2	33.66
5×10^{-4}	293	235.1	1.779	85.28	85.91
	303	118.5	1.669	120.0	74.52
	313	70.82	1.971	195.6	65.32
	323	40.32	2.933	364.5	44.34
	333	24.96	2.957	495.5	32.17
1×10^{-3}	293	256.8	1.115	78.080	87.10
	303	140.2	2.899	110.20	79.90
	313	100.77	1.225	175.6	75.63
	323	65.19	1.849	321.1	65.58
	333	45.48	2.770	400.8	62.77

Tableau IV.7 Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de DYMN obtenus par EIS

concentration en inhibiteur (M)	Température (K)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	IE_{Imp} (%)
blanc	293	33.13	1.213	430.4	-
	303	30.19	1.803	494.2	-
	313	24.56	2.266	596.5	-
	323	22.44	2.077	695.3	-
	333	16.93	2.363	832.0	-
5×10^{-6}	293	113.2	1.818	222.4	70.73
	303	52.78	2.780	266.48	42.80
	313	35.23	1.970	435.2	30.29
	323	26.98	1.715	597.1	16.83
	333	19.09	1.853	744.2	11.31
1×10^{-5}	293	145.1	2.684	126.2	77.17
	303	65.03	2.600	199.5	53.57
	313	35.55	1.361	376.4	30.91
	323	29.82	1.210	477.3	24.75
	333	20.20	1.798	673.1	16.19
5×10^{-5}	293	167.6	1.760	119.6	80.23
	303	70.50	2.472	191.5	57.18
	313	42.45	1.230	316.0	42.14
	323	30.27	1.900	469.9	25.87
	333	21.30	2.350	646.2	20.52
1×10^{-4}	293	190.3	2.095	105.3	82.59
	303	82.97	2.050	157.5	63.61
	313	47.56	1.888	265.7	48.36
	323	33.30	1.320	427.3	32.61
	333	23.92	2.720	583.0	29.22
5×10^{-4}	293	227.8	1.724	88.01	85.46
	303	130.1	1.120	127.2	76.79
	313	65.82	1.620	197.9	62.69
	323	39.57	1.237	350.2	43.29
	333	32.80	1.880	543.0	28.86
1×10^{-3}	293	243.8	1.748	65.26	86.41
	303	148.0	2.300	120.4	79.60
	313	76.24	1.530	180.0	67.79
	323	52.37	1.610	313.0	57.15
	333	30.68	2.670	297.7	44.82

IV.5 Détermination des énergies d'activation

Les paramètres d'activation jouent un rôle important dans la compréhension des mécanismes d'inhibition. La relation entre la vitesse de corrosion $V_{corr G}$ ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius suivante [17]:

$$\ln V_{corr G} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV.1})$$

Dans cette relation, E_a représente l'énergie d'activation, $V_{corr G}$ la vitesse de corrosion obtenue à partir des mesures de la perte de poids, A le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, R la constante des gaz parfaits et T la température. La figure IV.5 représente la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température ($\ln V_{corr G} = f(1/T)$). Cette variation est une droite pour les différentes concentrations sans et en présence des trois inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et en présence des trois inhibiteurs à partir de la relation d'Arrhenius.

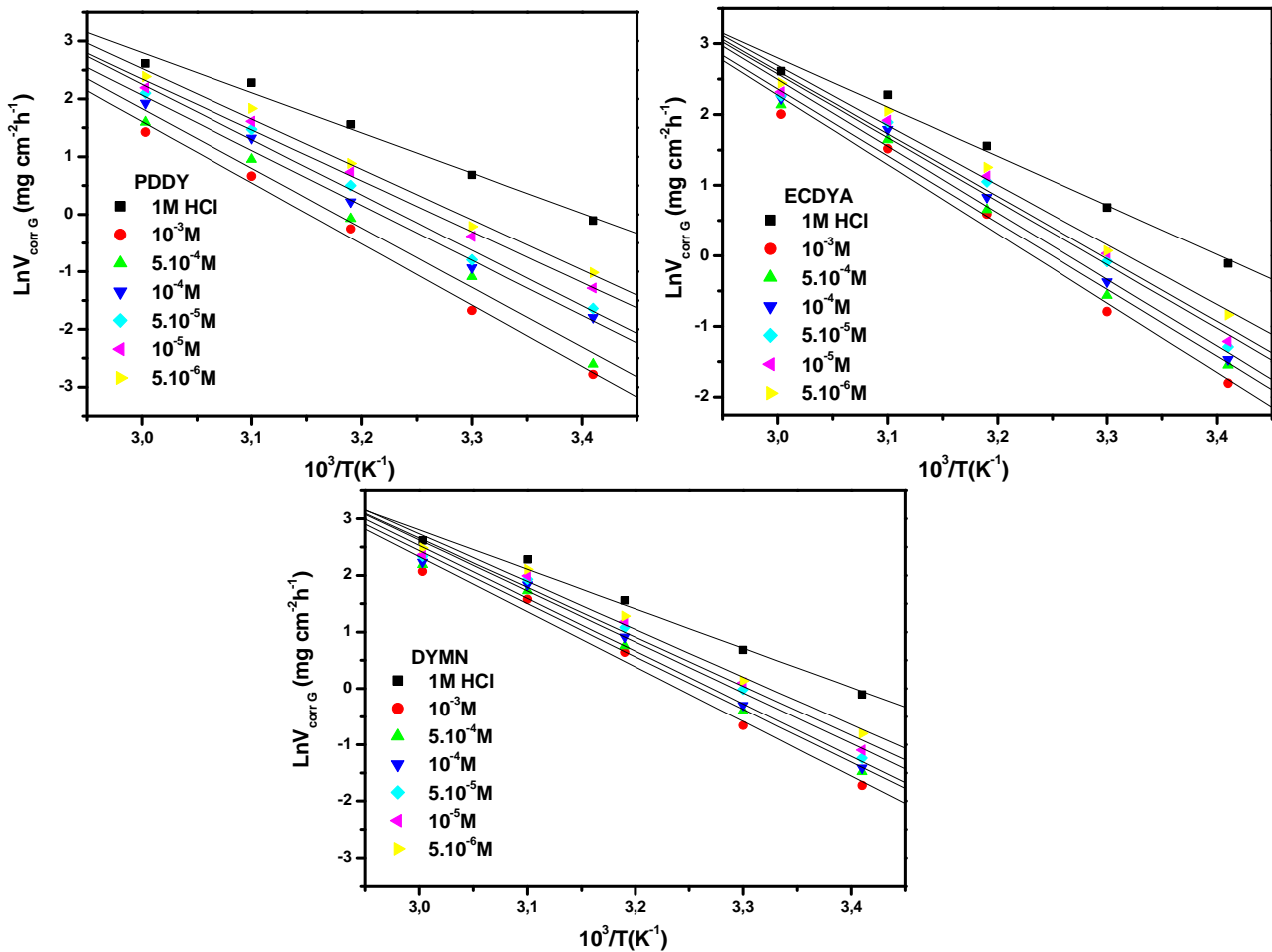


Fig. IV.5 Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN

Les valeurs de l'énergie d'activation en absence et en présence des trois inhibiteurs sont représentées dans le tableau IV.8. Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence des inhibiteurs qu'en leur absence et augmente avec l'accroissement de la concentration. Par contre, l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente. Ce comportement est fortement lié au phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. En 1965, Radovici [18] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur ($E_{a_{inh}}$). Il distingua :

- ❖ Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a_{inh}} > E_a$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- ❖ Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a_{inh}} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
- ❖ Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a_{inh}} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Le taux de recouvrement étant très faible aux températures plus élevées; ceci suggère, qu'à de telles températures, la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation. A la concentration de 10^{-3} M, lorsque le taux de recouvrement est presque maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence de PDDY est de $88.378 \text{ kJ mol}^{-1}$, celle de ECDYA est de $81.635 \text{ kJ mol}^{-1}$ alors qu'elle n'est que de $80.829 \text{ kJ mol}^{-1}$ en présence de DYMN. Ceci confirme que le composé PDDY contribue dans une adsorption physique plus forte que celle de ECDYA et DYMN par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace. L'enthalpie et l'entropie d'activation ont été calculées en utilisant la forme alternative de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$V_{corr G} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (\text{IV.2})$$

Dans cette relation, h est la constante de Planck, N le nombre d'Avogadro, ΔH_a^0 l'enthalpie d'activation et ΔS_a^0 l'entropie d'activation.

La variation de $\ln\left(\frac{V_{corr}G}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations des trois inhibiteurs (figure IV.6), avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right)$ et une ordonnée égale à $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R}\right]$ à l'origine. Les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a^0 ont été calculées et énumérées dans le tableau IV.8.

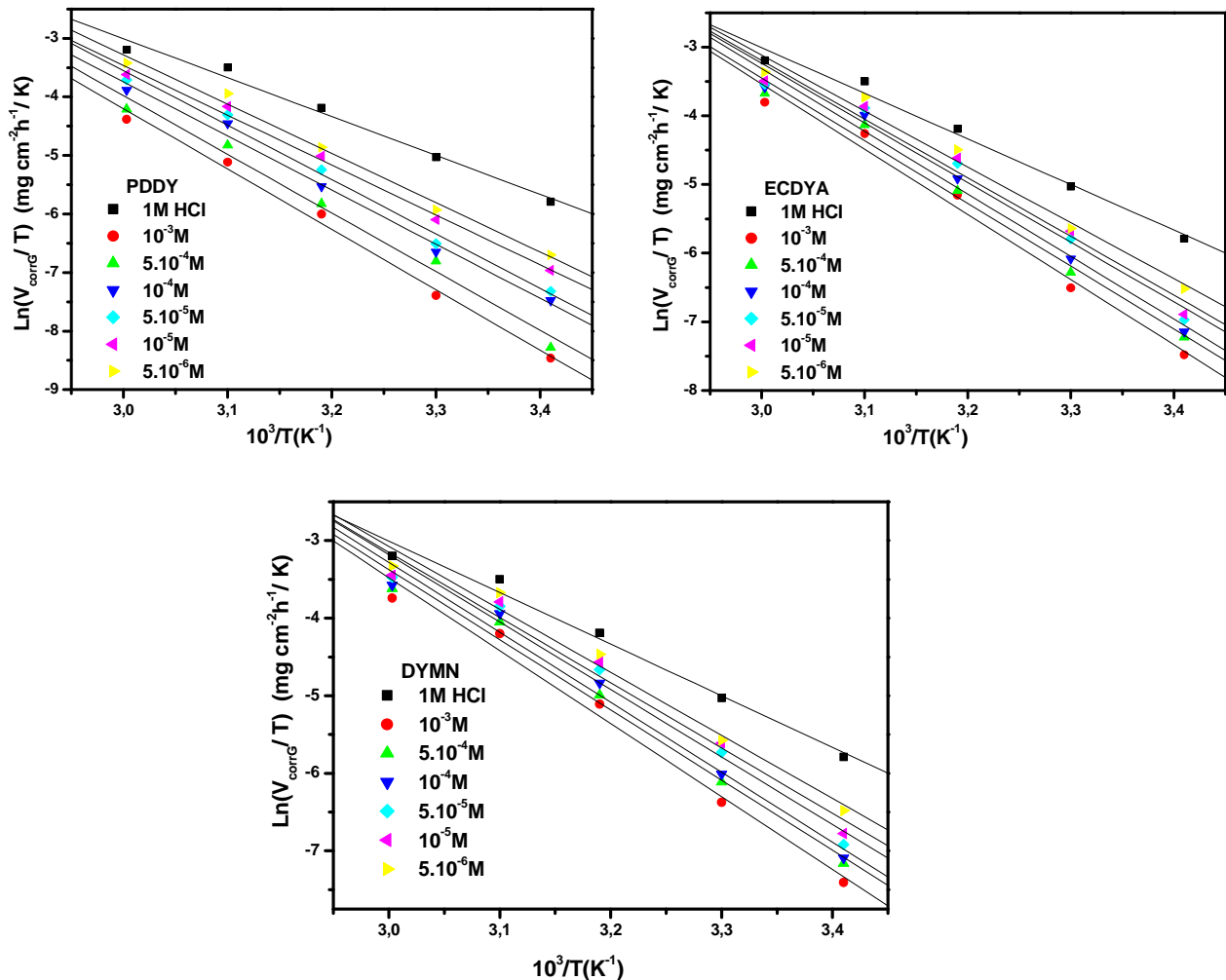


Fig. IV.6 Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN

On peut constater que, d'après le tableau IV.8, en présence d'inhibiteurs, ΔH_a^0 montre des valeurs plus élevées que celles obtenues à partir de la solution non inhibée, ce qui indique une plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Cela peut être attribué à la présence d'une barrière d'énergie pour la réaction. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a^0) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Tableau IV.8 Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a et ΔS_a) du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN

Inhibiteurs	Concentration (M)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_a^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_a^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
PDDY	blanc	57.874	53.750	-56.768
	5×10 ⁻⁶	72.664	70.045	-14.682
	1×10 ⁻⁵	73.413	70.794	-13.826
	5×10 ⁻⁵	79.897	77.278	4.897
	1×10 ⁻⁴	79.482	76.863	1.929
	5×10 ⁻⁴	85.883	83.264	19.314
	1×10 ⁻³	88.378	85.759	24.818
ECDYA	5×10 ⁻⁶	70.286	67.668	-20.444
	1×10 ⁻⁵	73.712	71.093	-10.808
	5×10 ⁻⁵	74.826	72.240	-7.698
	1×10 ⁻⁴	78.401	75.948	2.411
	5×10 ⁻⁴	78.567	76.007	1.813
	1×10 ⁻³	81.635	79.016	10.135
DYMN	5×10 ⁻⁶	70.212	67.593	-20.311
	1×10 ⁻⁵	72.556	69.937	-13.909
	5×10 ⁻⁵	74.909	72.290	-7.116
	1×10 ⁻⁴	77.578	74.959	0.067
	5×10 ⁻⁴	77.844	75.225	0.100
	1×10 ⁻³	80.829	78.210	8.181

De plus, pour tous les systèmes, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a^0$) est environ 2.619 kJ mol⁻¹ proche de la valeur moyenne du produit RT (2.602 kJ mol⁻¹), où T est comprise entre 293K et 333K; ceci est expliqué par le fait que le processus de corrosion est une réaction unimoléculaire, caractérisés par l'équation suivante [19,20-23]:

$$E_a - \Delta H_a^0 = RT \quad (IV.3)$$

IV.6 Isotherme d'adsorption

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Plusieurs modèles théoriques qui sont

cités dans le chapitre I ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de PDDY, ECDYA et DYMN, obtenues à partir des mesures gravimétriques dans la plage de température (20-60°C) ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des composés dithioacétals de cétène. Différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par des équations qui sont déjà expliquées en détail dans le chapitre III. Les coefficients de corrélation (R^2) ont été utilisés pour choisir l'isotherme la plus représentative.

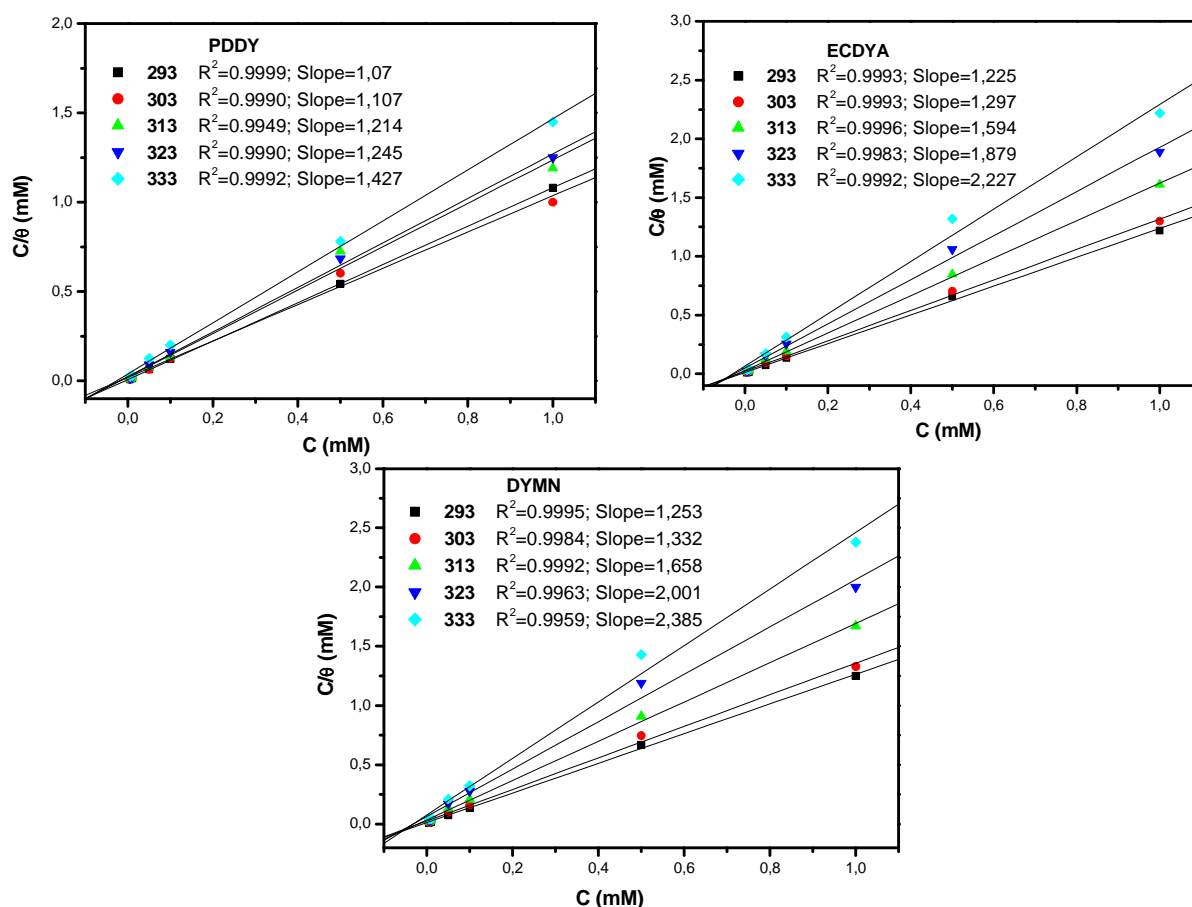


Fig. IV.7 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures

Les courbes $\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right)$ en fonction de la concentration des trois inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN sont linéaires pour différentes températures avec un coefficient de corrélation de 0.999 (figure IV.7); cela montre que l'adsorption de ces produits sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et ceci pour toutes les températures étudiées. Nous avons aussi tracé les courbes des autres isothermes d'adsorption Temkin, Frumkin et Freundlich (annexe 2).

IV.7 Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Pour les différents produits de cette étude, nous avons déterminé les paramètres thermodynamiques à différentes températures en milieu chlorhydrique en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Comme nous l'avons déjà détaillé dans le chapitre III, les valeurs de la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) qui sont portées sur le tableau IV. 9 pour les produits PDDY, ECDYA et DYMN ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K} + nC_{inh} \quad (IV.4)$$

La constante d'équilibre K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \times \exp \frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \quad (IV.5)$$

La valeur 55.5 représente la concentration de l'eau en solution (mole. L⁻¹). L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) et sa variation en fonction de la température peuvent donc être calculées. Les données thermodynamiques obtenues pour le PDDY, ECDYA et DYMN, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau IV. 9.

Tableau IV.9 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de PDDY, ECDYA et DYMN dans HCl 1M à différentes températures

Inhibiteurs	Température (K)	K_{ads} (M)	ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)	ΔH_{ads}^0 (kJ/mol)	ΔS_{ads}^0 (J/mol. K)
PDDY	293	1.355×10^5	-38.569	-26.384	41.28
	303	9.660×10^4	-39.033		
	313	5.461×10^4	-38.837		
	323	5.059×10^4	-39.873		
	333	3.663×10^4	-40.213		
ECDYA	293	1.046×10^5	-37.939	-21.703	54.56
	303	6.170×10^4	-37.904		
	313	5.711×10^4	-38.854		
	323	3.903×10^4	-39.176		
	333	3.429×10^4	-40.031		
DYMN	293	1.133×10^5	-38.134	-24.601	44.37
	303	5.187×10^4	-37.467		
	313	4.712×10^4	-38.453		
	323	3.164×10^4	-38.612		
	333	3.132×10^4	-39.780		

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 et les valeurs élevées de K indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [24].

Dans notre cas, la forte interaction entre les inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN et l'acier peut être attribuée à la présence d'hétéroatomes tels que l'azote (N), l'oxygène (O) et le soufre (S) et des liaisons π dans les molécules des inhibiteurs testés [25]. D'après le tableau IV.9, dans les mêmes conditions :

- La constante d'équilibre K du composé PDDY est nettement supérieure à celle de ECDYA et de DYMN; elle suit l'ordre : $K_{ads} (PDDY) > K_{ads} (ECDYA) > K_{ads} (DYMN)$. Ceci suggère que PDDY permet un meilleur recouvrement à comparer avec les produits ECDYA et DYMN, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Les valeurs de K_{ads} des trois inhibiteurs diminuent avec l'augmentation de la température.

- Les valeurs de ΔG_{ads}° calculées pour les trois inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN sont proches de -40 kJ/mol. Habituellement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargés (adsorption physique) tandis que celles plus négatives que -40 kJ/mol impliquent un transfert de charges entre les molécules inhibitrices et la surface métallique afin de former une liaison de coordination (chimisorption) [26-28].

- Dans le cas des composés dithioacétals de cétène, il a été montré que le mécanisme d'adsorption de ces inhibiteurs est physisorbé à la surface de l'acier avec une légère chimisorption. Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas de PDDY, indique que ce dernier est plus fortement adsorbé à la surface du métal. Cette différence de comportement pourrait être due à l'encombrement stérique différent de ces trois inhibiteurs. Ceci confirme les études qui ont montré qu'il y a une forte adsorption lorsque la structure des substances organiques contient des hétéroatomes et / ou des liaisons insaturées.

L'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° et l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° peuvent être calculées en utilisant respectivement l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (IV.6)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \ln \frac{1}{55.5} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} \quad (IV.7)$$

La variation de l'énergie libre standard d'adsorption, en fonction de la température (figure IV.8) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° ainsi que l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° grâce à l'équation (IV.6). Les valeurs de ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° ont été calculées et résumées dans le tableau IV.9.

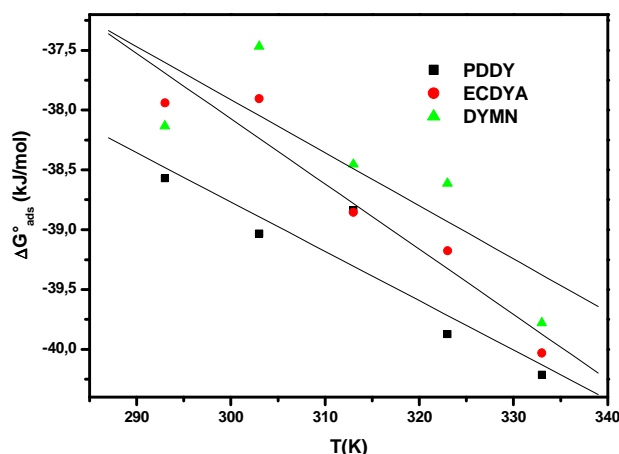


Fig. IV.8 Evolution de ΔG_{ads}° en fonction de la température.

La valeur ΔH_{ads}^0 donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. La valeur négative indique que le processus d'adsorption est exothermique. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^0 > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption [29], tandis que la réaction exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^0 < 0$) peut impliquer une physisorption ou une chimisorption ou bien encore au mélange des deux [30]. La valeur de ΔS_{ads}^0 , en présence des trois inhibiteurs, est positive traduisant ainsi une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [31]. La figure IV.9 présente la variation de $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température avec une pente de $(-\Delta H_{ads}^0/R)$ et une ordonnée à l'origine de $(\Delta S_{ads}^0/R + (\ln 1/55.5))$. La valeur de ΔH_{ads}^0 , calculée à partir de l'équation (IV.7), est égale à -26.582kJ/mol pour PDDY, -21.864kJ/mol pour ECDYA et -25.174kJ/mol pour DYMN, ce qui confirme le caractère exothermique de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique. La valeur obtenue par les deux méthodes est en bon accord. En plus, la valeur de ΔS_{ads}^0 déduite est égale à 40.65 J/ K mol pour PDDY, 54.120 J/ K mol pour ECDYA et 42.536 J/ K mol pour DYMN. Elles sont très proches de celles obtenues précédemment (Tableau IV.9).

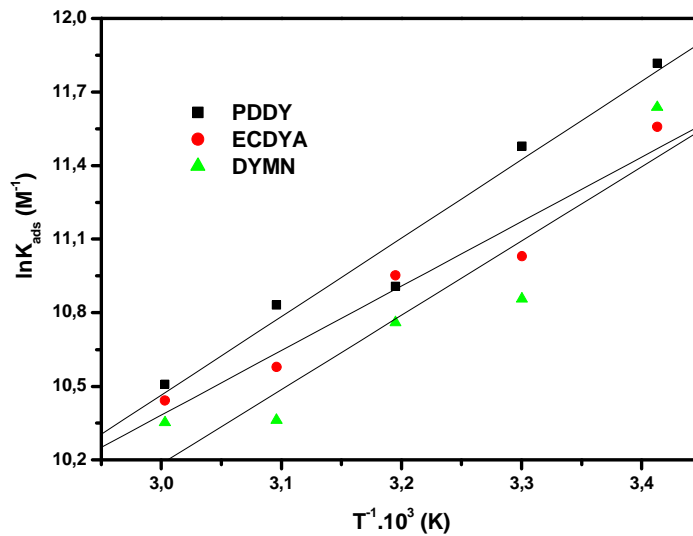


Fig. IV.9 Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température des trois inhibiteurs PDDY, ECDYA et DYMN

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur et la cinétique de la corrosion. D'après les résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1. Lorsque les trois composés PDDY, ECDYA et DYMN sont ajoutés au milieu corrosif avec la même concentration ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), ils conservent toujours une bonne efficacité, quelque soit la température considérée.
2. Pour toutes les concentrations des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN, le courant de corrosion (i_{corr}) croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles du courant de corrosion (i_{corr}) dans la solution acide seule.
3. L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température; ce qui confirme que l'adsorption de nos composés PDDY, ECDYA et DYMN, à la surface, se fait par une adsorption intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.
4. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN. La valeur négative de la variation de l'enthalpie d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) suggère un processus de nature exothermique.

5. L'augmentation de la température dans la spectroscopie d'impédance électrochimique provoque une diminution de la résistance de transfert de charge et l'augmentation de la capacité de la double couche de l'interface métal/solution.
6. Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorption de l'adsorption des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN à savoir : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est supérieure à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température, les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que la valeur négative de l'enthalpie d'adsorption.

• *Références bibliographiques*

- [1] G.K. GOMMA, Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe_{2+} ion, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 52,(3), pp. 200-206, (1998).
- [2] G.K. GOMMA, Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 55,(2), pp. 131-138, (1998).
- [3] A. CHETOUANI, K. MEDJAHED, K.E. SID-LAKHDAR, B. HAMMOUTI, M. BENKADDOUR, A. MANSRI, Poly(4-vinylpyridine-poly(3-oxide-ethylene) tosyl) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80 °C, *Corrosion Science*, Vol. 46,(10), pp. 2421-2430, (2004).
- [4] A. POPOVA, E. SOKOLOVA, S. RAICHEVA, M. CHRISTOV, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 45,(1), pp. 33-58, (2003).
- [5] I.B. OBOT, N.O. OBI-EGBEDI, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, Vol. 52,(1), pp. 198-204, (2010).
- [6] M. M. SINGH, A. GUPTA, Bull. Electrochem, Inhibition of mild steel corrosion in formic acid solution, *Bulletin of Electrochemistry (India)*, Vol. 12,, pp. 511-517, (1996).
- [7] M. H. WAHDAN, A. A. HERMAS, M. S. MORAD, Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H_2SO_4 solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 76,(2), pp. 111-118, (2002).
- [8] S. T. ARAB, E. A. NOOR, Inhibition of Acid Corrosion of Steel by Some S-Alkylisothiuronium Iodides, *Corrosion*, Vol. 49,(2), pp. 122-129, (1993).
- [9] Z. JIANG, J. WANG, Q. HU, S. HUANG, The influence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) on the corrosion of titanium in 10 N sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 37,(8), pp. 1245-1252, (1995).
- [10] F. BENTISS, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE, M. LAGRENEE, A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS, *Applied Surface Science*, Vol. 152,(3-4), pp. 237-249, (1999).
- [11] S.S. ABD EL-REHIM, S.A.M. REFAEY, F. TAHA, M.B. SALEH, R.A. AHMED, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium using 2-amino Thiophenol and 2-Cyanomethyl Benzothiazole, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31,(4), pp. 429–435, (2001).
- [12] S.T. ARAB, A.M. AL-TURKUSTANI, The Effect of Temperature on The Inhibition of the Acid Corrosion of Mild Steel by some Sulfonium Bromide Derivatives, *International Journal of Chemistry*, Vol. 12, pp. 249–268, (2002).
- [13] A. POPOVA, E. SOKOLOVA, S. RAICHEVA, M. CHRISTOV, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 45,(1), pp. 33-58, (2003).
- [14] H.L. WANG, H.B. FAN, J.S. ZHENG, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 77,(3), pp. 655-661, (2003).
- [15] M. BOUKLAH, N. BENCHAT, B. HAMMOUTI, A. AOUNITI, S. KERTIT, Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H_2SO_4 , *Materials Letters*, Vol. 60,(15), pp. 1901-1905, (2006).
- [16] A. POPOVA, M. CHRISTOV, A. VASILEV, Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part II:

- EIS results, Corrosion Science, Vol. 49,(8), pp. 3290-3302, (2007).
- [17] A. CHETOUANI, B. HAMMOUTI, T. BENHADDA, M. DAOUDI, Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media, Applied Surface Science, Vol. 249,(1-4), pp. 375-385, (2005).
- [18] O. RADOVICO, Proceeding 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [19] L. VRACAR, D.M. DRAZIC, Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid, Corrosion Science, Vol. 44,(8), pp. 1669-1680, (2002).
- [20] D. DAOUD, T. DOUADI, H. HAMANI, S. CHAFAA, M. AL-NOAIMI, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study, Corrosion Science, Vol.94, pp. 21-37, (2015).
- [21] K.J. LAIDLER, Reaction kinetics, 1st Edition, Vol. 1, Pergamon Press, New York (1963).
- [22] A. HAMDY, N.S. EL-GENDY, Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium, Egyptian Journal of Petroleum, Vol. 22,(1), pp. 17-25, (2013).
- [23] E. A. NOOR, Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 2,(12), pp. 17-25, (2007).
- [24] Y. ABOUD, O. TANANE, A. EL BOUARI, R. SALGHI, B. HAMMOUTI, A. CHETOUANI, S.JODEH, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution using pomegranate leave extracts, Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 51,(8), pp. 557-556, (2016).
- [25] M. LEBRINI, M. LAGRENEE, H. VEZIN, L. GENGEMBRE, F. BENTISS, Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, Corrosion Science, Vol. 47,(2), pp. 485-505, (2005).
- [26] G. AVCI, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, Materials Chemistry and Physics, Vol. 112,(1), pp. 234-238, (2008).
- [27] D. ÖZKIR, K. KAYAKIRILMAZ, E. BAYOL, A. A. GÜRTEN, F. FANDEMIRLI, Corrosion Science, Vol. 56,pp. 143-152, (2012).
- [28] M. A. HEGAZY, M.F.ZAKY, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, Corrosion Science, Vol. 52,(4), pp. 1333-1341, (2010).
- [29] M. BOBINA, A. KELLENBERGER, J.P. MILLET, C. MUNTEAN, N. VASZILCSIM, Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor, Corrosion Science, Vol. 69, pp. 389-395, (2013).
- [30] D.K. YADAV, D.S. CHAUHAN, I. AHAMAD, M.A. QURAIISHI, Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline, RSC Advances, Vol. 3,(2), pp. 632-646, (2013).
- [31] S.F. MERTENS, C. XHOFFER, B.C. DE COOMAN, E. TEMMERMAN, Short-Term Deterioration of Polymer-Coated 55% Al-Zn--Part 1: Behavior of Thin Polymer Films, Corrosion, Vol.53,(5), pp.) 381-388, (1997).
- [32] F. BENTISS, M. LEBRINI, M. LAGRENEE, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, Corrosion Science, Vol.47,(12), pp.) 2915-2931, (2005).

Chapitre V

Etude comparative du pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate dans deux milieux acides différents

Chapitre V

Etude comparative du pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate dans deux milieux acides différents

V.1 Introduction

Dans cette partie du travail, nous allons comparer le pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate ECDYA dans deux milieux acides différents : l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide chlorhydrique HCl . Le but principal est de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice de ce composé et la présence des ions sulfatent (SO_4^{2-}) provenant de l'acide sulfurique et les ions chlorure (Cl^-) provenant de l'acide chlorhydrique. Nous avons effectué des mesures pondérales et électrochimiques à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique et par impédancemétries en milieu acide sulfurique (0.5M) et acide chlorhydrique (1M).

V.2 Etude gravimétrique

La perte de poids effectuée sur les échantillons de l'acier objet de cette étude et dont la surface active vaut 0.76 cm^2 ont la même composition chimique que celle utilisée en milieu chlorhydrique. Les mesures pondérales sont réalisées à des températures de 293, 303, 313 et 323K à l'air libre.

V.2.1 Effet de la concentration du composé ECDYA

Dans cette étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier S9Mn28K en milieu H_2SO_4 (0.5M) en l'absence et en présence de différentes concentrations en ECDYA. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3 h d'immersion pour une série de températures de 293, 303, 313 et 323K à l'aide d'un bain thermostaté. La valeur de l'efficacité inhibitrice obtenue est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est déterminée par la relation suivante:

$$EI \% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (V.1)$$

Le tableau V.1 comporte les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du composé ECDYA en milieu H_2SO_4 0.5M à $T=293, 303, 313$ et 323 K .

Tableau V.1 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d' ECDYA pour la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5M 293, 303, 313 et 323K

T (K)	C (M)	V _{corr G} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	IE _G (%)
293	blanc	0.3208	-	-
	5×10 ⁻⁵	0.0875	0.73	72.72
	1×10 ⁻⁴	0.0682	0.75	78.74
	5×10 ⁻⁴	0.0599	0.81	81.33
	1×10 ⁻³	0.0435	0.86	86.44
303	blanc	0.3812	-	-
	5×10 ⁻⁵	0.1241	0.70	67.44
	1×10 ⁻⁴	0.1203	0.70	68.44
	5×10 ⁻⁴	0.0887	0.76	76.73
	1×10 ⁻³	0.0742	0.81	80.53
313	blanc	0.4810	-	-
	5×10 ⁻⁵	0.1711	0.64	64.43
	1×10 ⁻⁴	0.1610	0.69	66.53
	5×10 ⁻⁴	0.1382	0.71	71.27
	1×10 ⁻³	0.1098	0.77	77.17
323	blanc	0.8945	-	-
	5×10 ⁻⁵	0.4072	0.57	54.48
	1×10 ⁻⁴	0.3794	0.62	57.58
	5×10 ⁻⁴	0.3271	0.65	63.43
	1×10 ⁻³	0.2850	0.70	68.14

En analysant les résultats portés sur le tableau V.1, on remarque que la vitesse de corrosion ($V_{\text{corr G}}$) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 86.44% en présence d'une concentration de $1 \times 10^{-3} \text{M}$ du produit ECDYA à une température égale 20°C . D'autre part ($V_{\text{corr G}}$) croît également avec la température mais prend des valeurs inférieures pour des concentrations élevées en inhibiteur. Ceci nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice $IE_G(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est cependant plus marquée pour des concentrations plus fortes en inhibiteur. La figure V.1 montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K immergé dans H₂SO₄ (0.5M) en fonction de la concentration de l'inhibiteur ECDYA. La courbe illustre clairement que la vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration de l'ECDYA, par contre la vitesse de corrosion augmente en fonction de la température.

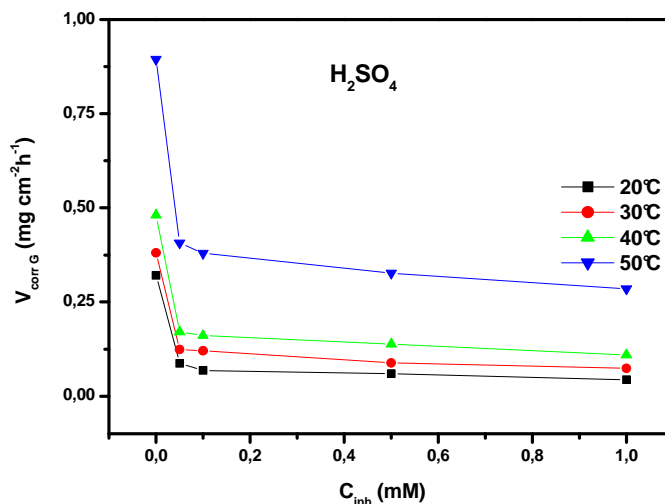


Fig. V.1 Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition d'ECDYA à différentes températures

La figure V.2 montre l'évolution du pouvoir inhibiteur en fonction de la concentration en inhibiteur à différentes températures. On constate une augmentation de l'efficacité d'inhibitrice avec l'augmentation de la concentration jusqu'à l'atteinte d'une valeur qui avoisine 86.44% et correspondant à $T=293K$. Par ailleurs, le tableau V.1 révèle que l'élévation de la température conduit à une diminution du taux d'inhibition qui est égal à 68.14% à 1×10^{-3} d'ECDYA pour une température égale à 323 K. Dans la gamme de température étudiée, ce facteur est susceptible de modifier le comportement de l'acier S9Mn28K dans le milieu acide ; ce qui modifie l'interaction métal-inhibiteur [1]. L'augmentation de la température du milieu provoque un accroissement de la vitesse de corrosion et la diminution du taux de recouvrement de la surface métallique [2].

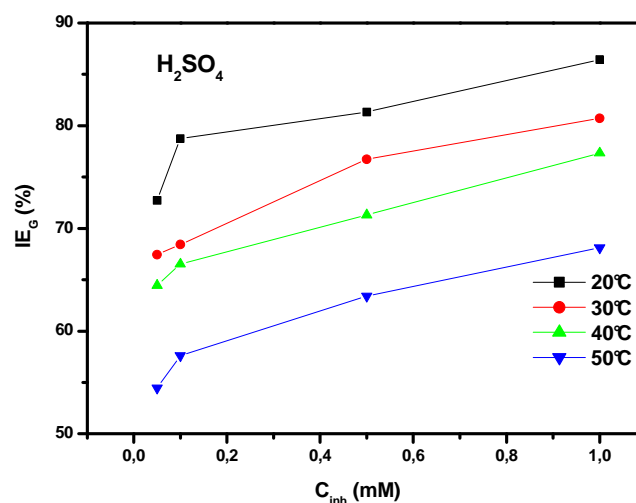


Fig. V.2 Evolution du taux d'inhibition de l'ECDYA dans H_2SO_4 0.5M à différentes températures

V.2.2 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

L'effet du temps d'immersion, dans un intervalle de 1 à 6 heures, a été examiné par la méthode de perte de masse. Les résultats présentés sur le tableau V.2 montrent que l'efficacité de l'inhibition varie de 83.64% à 97.91% pour une concentration optimale de (1×10^{-3} M). On peut remarquer également que l'efficacité d'inhibition est stable jusqu'à la période d'étude de 360 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition, après une longue période d'immersion, peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [3,4]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que le composé ECDYA présente de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier S9Mn28K dans une solution acide sulfurique 0.5 M.

Tableau V.2 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans H_2SO_4 0.5M en présence d'ECDYA

Temps (h)	C	$V_{corr G}$	θ	IE_G
1	blanc	0.4505	-	-
	1×10^{-3}	0.0737	0.86	83.64
2	blanc	0.3553	-	-
	1×10^{-3}	0.0491	0.81	86.18
3	blanc	0.3208	-	-
	1×10^{-3}	0.0435	0.86	86.44
4	blanc	0.3195	-	-
	1×10^{-3}	0.0239	0.70	92.52
5	blanc	0.3067	-	-
	1×10^{-3}	0.0064	0.98	97.91
6	blanc	0.2722	-	-
	1×10^{-3}	0.0092	0.97	96.62

V.3 Influence de la nature de l'acide

V.3.1 Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice d'ECDYA sur la corrosion de l'acier en milieu acide par gravimétrie est effectuée à 20°C pour une durée d'immersion de 3h. Le tableau V.3 regroupe les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculées par mesure de perte de poids pour différentes concentrations d'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate ECDYA en

milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M. Nous remarquons que, dans les deux acides, la vitesse de corrosion diminue, tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 86.44% dans H₂SO₄ 0.5 M et une autre de 81.60% dans HCl 1M en présence de 1×10⁻³M. Le composé ECDYA est plus efficace en milieu H₂SO₄ 0.5 M qu'en milieu HCl 1M.

Tableau V.3 Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations du composé ECDYA dans H₂SO₄ 0.5 M et HCl 1M à 20°C

Inhibiteur	Concentration (M)	V _{corr G} (mg/cm ² .h)	θ	IE _G (%)
H ₂ SO ₄	0	0.321	-	-
	5×10 ⁻⁵	0.087	0.73	72.72
	1×10 ⁻⁴	0.081	0.75	78.75
	5×10 ⁻⁴	0.060	0.81	81.33
	1×10 ⁻³	0.043	0.86	86.44
HCl	0	0.897	-	-
	5×10 ⁻⁵	0.275	0.69	69.34
	1×10 ⁻⁴	0.231	0.74	74.25
	5×10 ⁻⁴	0.213	0.76	76.25
	1×10 ⁻³	0.165	0.82	81.60

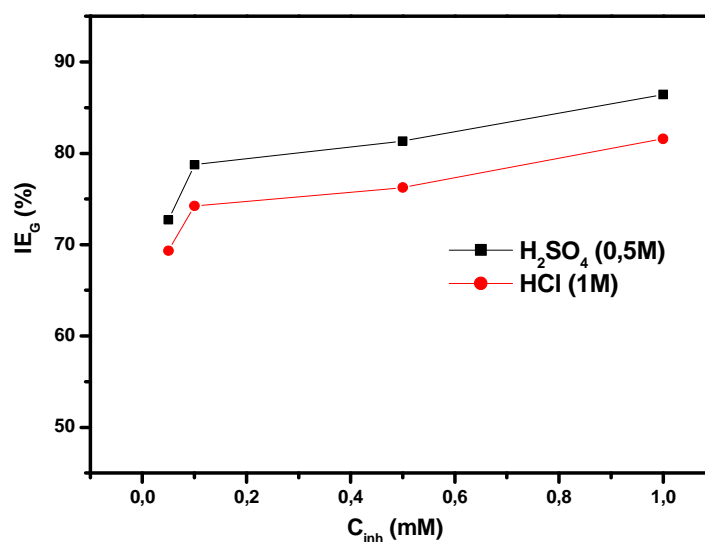


Fig. V.3. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acier S9Mn28K dans H₂SO₄ 0.5 M et HCl 1M à 20°C

V.3.2 Courbes de polarisation

La figure V.4 rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition du composé ECDYA à des concentrations variant de 5×10⁻⁶M à 1×10⁻³M. La température des essais est de 20°C. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau V.4. D'après ces résultats, on peut conclure que :

- la densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente et cela pour les deux acides.
- l'addition du composé ECDYA modifie les pentes de Tafel cathodiques et anodiques en milieu HCl 1M. Cette modification est légère en milieu H₂SO₄ (0.5M). Le composé ECDYA peut donc être classé comme un inhibiteur mixte en milieu sulfurique et chlorhydrique.
- L'efficacité inhibitrice $EI_p(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides.
- Les performances du composé ECDYA sont meilleures en milieu H₂SO₄ (0.5M) qu'en milieu HCl (1M).

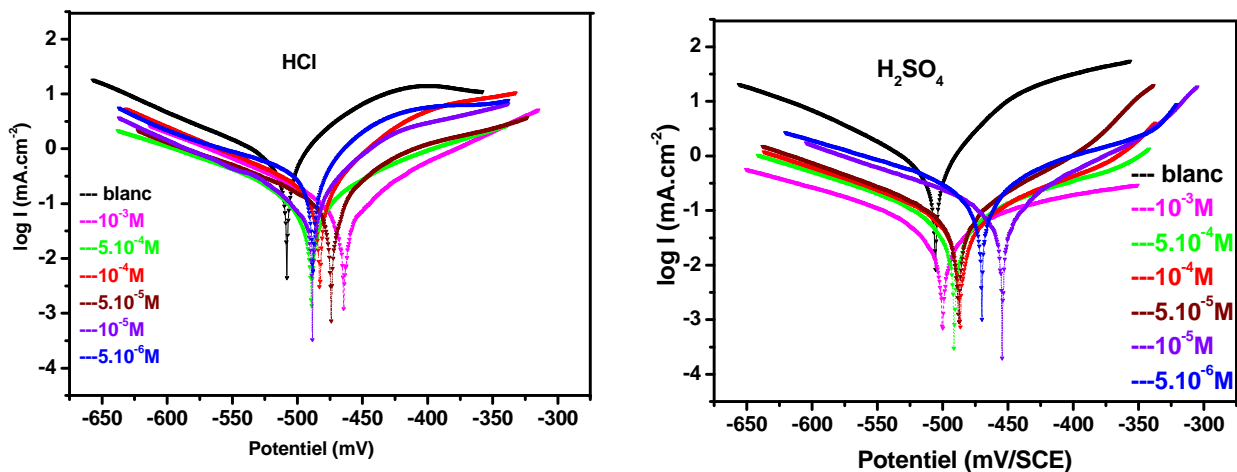


Fig. V.4 Courbes de polarisation de l'acier S9Mn28K dans H₂SO₄ 0.5M et HCl 1M contenant différentes concentrations du composé ECDYA

Tableau V.4 Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du composé ECDYA pour la corrosion de l'acier S9Mn28K dans H₂SO₄ 0.5 M et HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation à 20°C

Inhibiteur	C _{inh} (M)	-E _{corr} (mV/SCE)	i _{corr} (mA/cm ²)	IE _p (%)
H ₂ SO ₄	0	505.6	0.5748	/
	5×10 ⁻⁶	474.1	0.1447	74.82
	1×10 ⁻⁵	454.4	0.1061	81.54
	5×10 ⁻⁵	488.4	0.0833	85.51
	1×10 ⁻⁴	486.7	0.0805	85.99
	5×10 ⁻⁴	491.1	0.0559	90.27
	1×10 ⁻³	500.2	0.0306	94.68
HCl	0	502.6	0.7925	/
	5×10 ⁻⁶	489.8	0.2522	68.18
	1×10 ⁻⁵	482.8	0.1732	78.14
	5×10 ⁻⁵	489.0	0.1459	81.59
	1×10 ⁻⁴	488.4	0.1218	84.63
	5×10 ⁻⁴	474.0	0.1087	86.28
	1×10 ⁻³	464.0	0.0856	89.20

V.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance (figure V.5) de l'acier S9Mn28K en milieux acides sulfurique et chlorhydrique, en absence et en présence de différentes concentrations du composé, sont tracés dans les mêmes conditions vues précédemment. Les résultats issus de cette technique sont rassemblés dans le tableau V.5. Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle correspondant à la résistance de transfert de charges. Nous constatons que cette résistance de transfert de charges augmente avec l'addition du composé ECDYA dans les deux milieux corrosifs. La capacité de la double couche diminue avec la concentration (Tableau V.5). Cette diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [5]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue.

Chapitre V : Etude comparative du pouvoir inhibiteur de l'éthyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate dans deux milieux acides différents

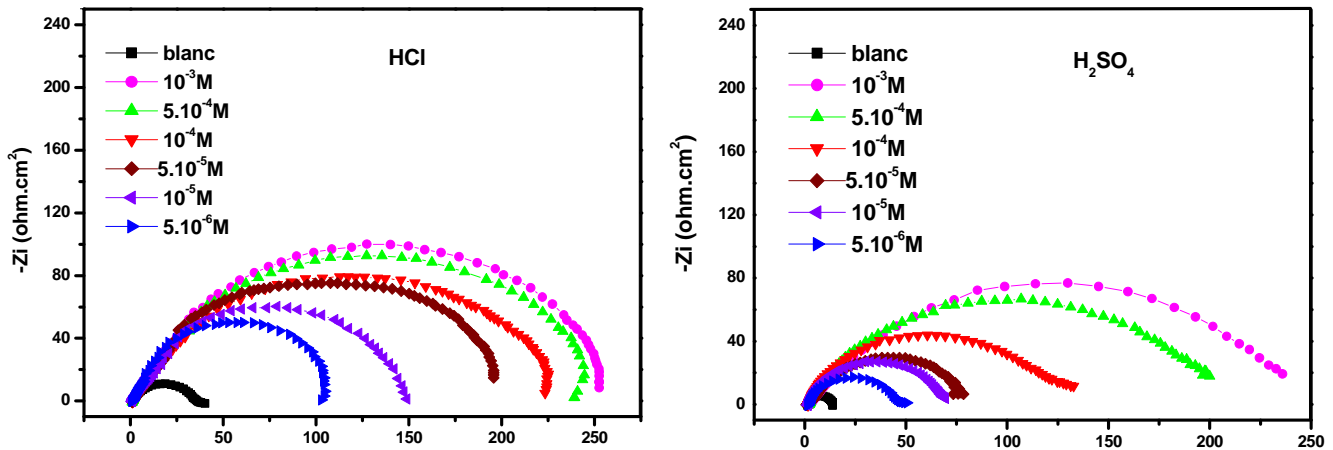


Fig. V.5 Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M contenant différentes concentrations du composé ECDYA

L'efficacité inhibitrice $IE_{Imp}(\%)$, déterminée par mesures d'impédance à partir de la résistance de transfert de charges (R_t), augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides. Le composé ECDYA est plus performant en milieu H₂SO₄ (0.5M) qu'en milieu HCl (1M); cela peut s'expliquer par le fait que les ions SO₄⁻² s'adsorbent plus que les ions Cl⁻ sur la surface métallique. Machu [3] recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Les composés contenant à la fois de l'azote et du soufre seraient quant à eux meilleurs inhibiteurs que ceux contenant seulement l'un de ces deux hétéroatomes [4-6].

Tableau V.5 Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du composé ECDYA pour la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5 M et HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique à 20°C

Inhibiteur	C _{inh} (M)	R _s (Ω.cm ²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	IE _{Imp} (%)
H ₂ SO ₄	0	1.382	12.22	2433.7	/
	5×10 ⁻⁶	1.841	50.03	929.23	75.57
	1×10 ⁻⁵	1.702	66.27	755.1	81.56
	5×10 ⁻⁵	1.272	75.32	569.2	83.10
	1×10 ⁻⁴	1.840	125.17	468.8	90.24
	5×10 ⁻⁴	2.159	196.01	372.0	93.76
	1×10 ⁻³	2.850	245.21	333.9	95.01
HCl	0	1.213	33.13	/	/
	5×10 ⁻⁶	1.997	108.3	185.0	69.41
	1×10 ⁻⁵	1.913	150.7	133.0	78.02
	5×10 ⁻⁵	2.309	187.5	134.0	82.33
	1×10 ⁻⁴	1.946	201.6	124.6	83.57
	5×10 ⁻⁴	1.779	235.1	85.28	85.91
	1×10 ⁻³	1.115	256.8	78.08	87.10

V.3.4 Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) de la surface sont représentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'allure de la courbe (C_{inh}/θ) en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire; cela montre que l'adsorption du composé ECDYA sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 et HCl suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Fig V.6).

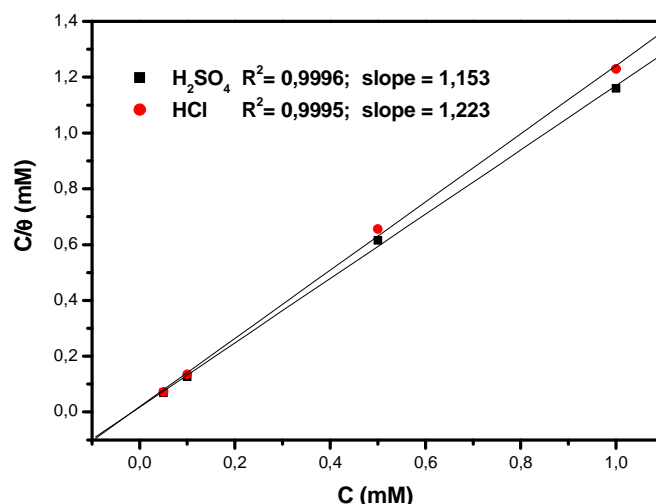


Fig. V.6 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0.5M et HCl 1M contenant différentes concentrations du composé ECDYA.

Les calculs des énergies libres et des valeurs de la constante d'équilibre (K) sont déjà expliqués en détails dans le chapitre III.3.3. Les données thermodynamiques obtenues pour ECDYA, en utilisant l'isotherme d'adsorption, sont présentées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption du produit ECDYA dans H_2SO_4 0.5 M et dans HCl 1M à 20°C.

Milieu acide	Inhibiteur	$K_{ads} (M^{-1})$	ΔG_{ads}^0 (kJ. mol ⁻¹)
H_2SO_4	ECDYA	8.851×10^4	-37.532
HCl	ECDYA	6.526×10^4	-36.790

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 et les valeurs élevées de K indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique du composé ECDYA dans les deux milieux corrosifs. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées du composé ECDYA dans les deux milieux H_2SO_4 et HCl sont respectivement égales à -37.532 et -36.790 kJ mol⁻¹ (Tableau V.6). La constante d'équilibre K du composé ECDYA dans le

milieu H_2SO_4 0.5M est nettement supérieure à celle obtenu dans le milieu HCl (1M). Ceci indique que le produit ECDYA permet un meilleur recouvrement dans le milieu sulfurique, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. L'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) plus négative dans le milieu H_2SO_4 (0.5M) en présence du composé ECDYA, indique que ce dernier est fortement adsorbé à la surface du métal.

V.3.5 Etude topographique par MEB

Afin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier en présence d'inhibiteur cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate après 5h d'immersion dans le milieu corrosif, des observations MEB ont été prises sur des échantillons d'acier avant et après 5h d'immersion à $T=293\text{K}$ dans le milieu H_2SO_4 (0.5M) seul et avec addition de $1 \times 10^{-3}\text{M}$ de l'inhibiteur ECDYA. Nous avons effectué des observations systématiques des échantillons par comparaison de l'état de surface avec l'échantillon qui n'a subi aucune attaque (Figure V.7.a). Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier (Figure V.7.a) que cette dernière est attaquée; ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre; en présence d'ECDYA, nous constatons sur l'image de la surface de l'acier immergé après 5h d'immersion à $T=293\text{K}$, que la surface est recouverte d'un produit. Dans ce cas la corrosion est considérablement réduite (Figure V.7. c). Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

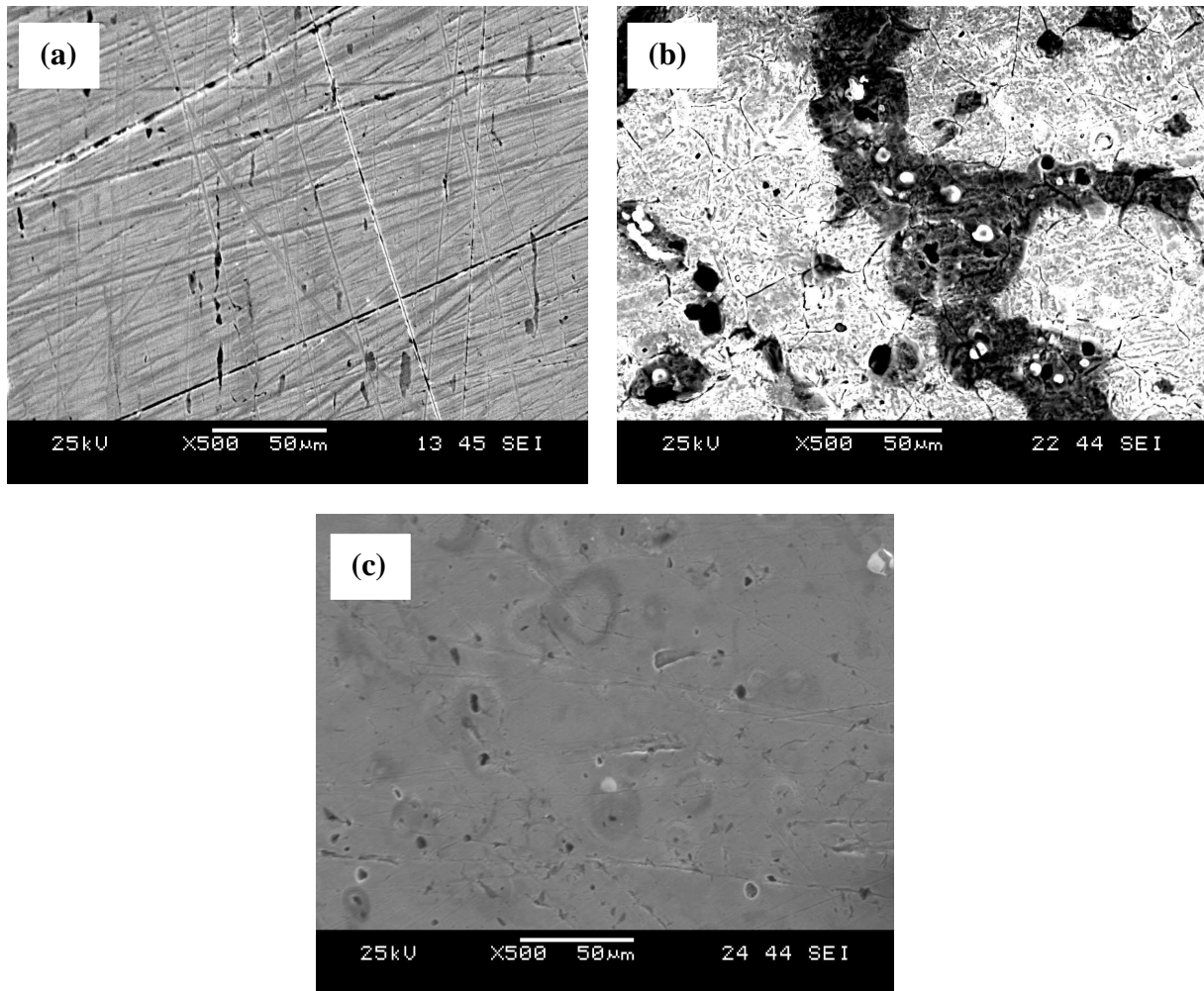


Fig. V.7 Micrographie (MEB) de la surface de l'acier à température ambiante : avant l'immersion (a), après 5heures d'immersion dans H_2SO_4 (b), après 5heurs d'immersion dans H_2SO_4 0.5M en présence de $10^{-3}M$ de ECDYA(c)

V.4 Conclusion

Le composé Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA) est un bon inhibiteur de corrosion dans les deux milieux acides (HCl 1M et H_2SO_4 0.5M). L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 97.91% pour une concentration optimale de $10^{-3}M$ en milieu H_2SO_4 (0.5M), pour un temps d'immersion de 300min. L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. La vitesse de corrosion diminue, tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 86.44% dans H_2SO_4 0.5 M et 81.60% dans HCl 1M en présence de $10^{-3}M$ pour une durée d'immersion de 3h. Le composé ECDYA est plus efficace en milieu H_2SO_4 0.5 M qu'en milieu HCl 1M. La constante d'équilibre K du composé ECDYA dans le milieu H_2SO_4 0.5M est nettement supérieure à celle obtenue dans le

milieu HCl (1M); ceci indique que ce produit permet un meilleur recouvrement dans le milieu sulfurique, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. L'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) est plus négative dans le milieu H_2SO_4 (0.5M) en présence du composé ECDYA, indiquant que ce dernier est fortement adsorbé à la surface du métal. L'adsorption de l'ECDYA sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux acides objets de ce travail. L'étude de la morphologie de la surface de l'acier doux S9Mn28K par la technique MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent et compact qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal. Les performances du composé ECDYA sont meilleures en milieu H_2SO_4 (0.5M) qu'en milieu HCl (1M).

• *Références bibliographiques*

- [1] D. DAOUD, T. DOUADI, S. ISSAADI, S. CHAFAA, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, Corrosion Science, Vol. 79, pp. 50-58, (2014).
- [2] P. MUTHUKRISHNAN, B. JEYAPRABHA, P. PRAKASH, Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of Hyptis Suaveolens leaves, International Journal of Industrial Chemistry, Vol. 5, (5), pp. 1-11, (2014).
- [3] D. F. SHRIVER, P.W. ATKINS, C. H. LANGFORD, Inorganic Chemistry, second edition, Oxford University Press, Oxford, pp. 238,(1994).
- [4] I. AHAMAD, R. PRASAD, M.A. QURAIISHI, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, Corrosion Science, Vol. 52, (4), pp. 1472-1481, (2010).
- [5] S. MURLIDHARAN, K.L.N. PHNI, S. RAVICHANDRAN, S. V. K. IYER, Polyamino-Benzoquinone Polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 142, (5), pp. 1478-1483, (2010).

Conclusion Générale

• *Conclusion générale et perspectives*

Le travail présenté dans cette thèse a été consacré à la synthèse et à la caractérisation des composés organiques appartenant à la famille du dithioacétal de cétène dans le but d'étudier leurs propriétés anticorrosives sur l'acier dans le milieu acide. Les composés étudiés sont le 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY), Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA) et 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile (DYMN). L'efficacité de ces composés organiques sur la tenue à la corrosion de l'acier doux S9Mn28K en milieu acide par des méthodes gravimétriques et électrochimiques, à la fois stationnaires (courbes de polarisation potentiostatique) et transitoires (mesures de l'impédance électrochimique) a été examinée. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes d'action de ces inhibiteurs, nous avons associé à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface telle que la microscopie électronique à balayage (MEB).

Suite à cette étude, nous nous sommes parvenu aux résultats suivants :

- Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont montré que ces dérivés possèdent un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier doux S9Mn28K dans le milieu acide chlorhydrique 1M.
- L'effet inhibiteur des trois composés organiques (PDDY, ECDYA et DYMN) croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur selon l'ordre : PDDY > ECDYA > DYMN et atteint la valeur maximale de 94,31 % pour PDDY, 89,20% pour ECDYA et 88,01% pour DYMN à 10^{-3} M. D'autres paramètres peuvent influencer l'activité inhibitrice comme la température et le temps d'immersion de l'acier.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les trois composés hétérocycliques étudiés agissent comme inhibiteurs de type mixte, sans modification du mécanisme d'évolution de l'hydrogène et s'adsorbent selon l'isotherme de Langmuir.
- Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique se présentent sous forme d'une boucle capacitive individuelle. L'addition de ces inhibiteurs dans le milieu HCl 1M augmente la résistance de transfert de charge, tandis qu'elle réduit la capacité de la double couche. Ce résultat est attribué à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique due à l'adsorption de ces inhibiteurs.
- L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion a aidé à la compréhension du mode d'action de ces inhibiteurs ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion.

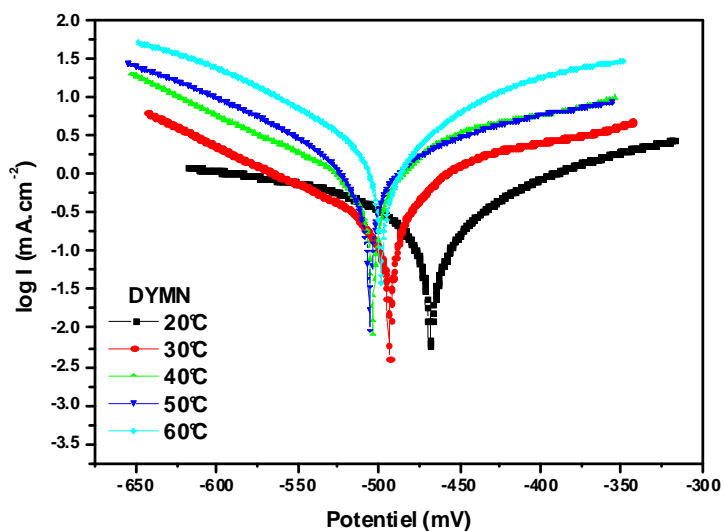
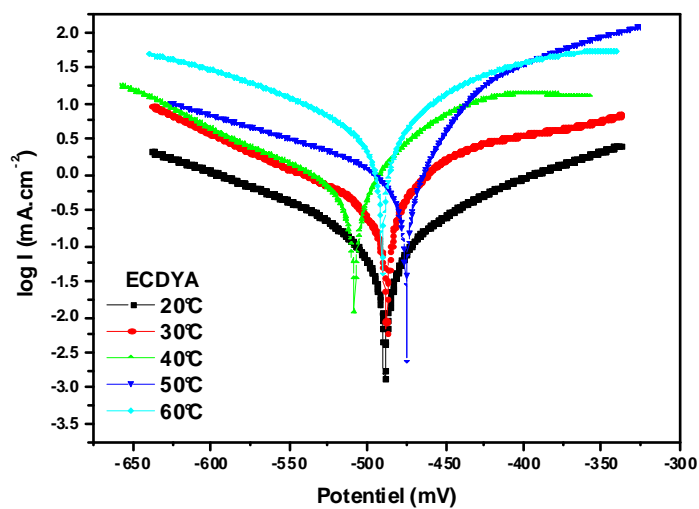
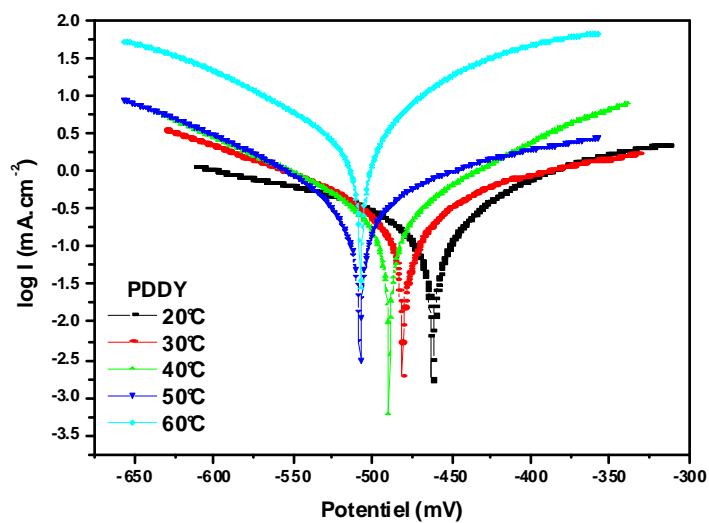
- Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorption de l'adsorption des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN à savoir : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est supérieure à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température, les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que la valeur négative de l'enthalpie d'adsorption.
- L'étude de la morphologie de la surface de l'acier doux S9Mn28K par microscopie électronique à balayage (MEB) montre la présence d'une couche protectrice et adhérente sur la surface métallique qui limite la pénétration de l'électrolyte.
- Une comparaison du pouvoir inhibiteur du composé Ethyle cyano (1,3-dithian-2-ylidene) acétate (ECDYA) dans l'acide chlorhydrique 1M et l'acide sulfurique 0,5M a été effectuée. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides. L'adsorption de l'ECDYA sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans les deux acides. Les performances du composé ECDYA sont meilleures en milieu H₂SO₄ (0,5M) qu'en milieu HCl (1M). La constante d'équilibre K du composé ECDYA dans le milieu H₂SO₄ 0,5M est nettement supérieure à celle obtenue dans le milieu HCl (1M). Ceci indique que le produit ECDYA permet un meilleur recouvrement dans le milieu sulfurique; d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. L'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) est plus négative dans le milieu H₂SO₄ (0,5M) en présence du composé ECDYA; ceci indique que ce dernier est fortement adsorbé à la surface du métal.
- Les résultats fournis par les trois méthodes présentent une bonne concordance; ce qui confirme la complémentarité de ces méthodes.
- Enfin, une corrélation entre l'efficacité inhibitrice issue des différentes méthodes et la structure moléculaire des inhibiteurs testés a été établie en faisant appel au calcul des différents paramètres quanto-chimiques. Les résultats obtenus montrent effectivement que plus le gap d'énergie ($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) est faible plus l'inhibiteur est efficace et s'adsorbent sur la surface métallique à travers les centres actifs des atomes d'oxygène, d'azote de soufre. L'inhibition des composés synthétisés est expliquée aussi en se basant sur les paramètres chimiques quantiques E_{HOMO} , E_{LUMO} , χ et ΔN . Les calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, ils montrent que ces dérivés hétérocycliques ont des structures moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif.

Ce travail prévoit de multiples perspectives à savoir :

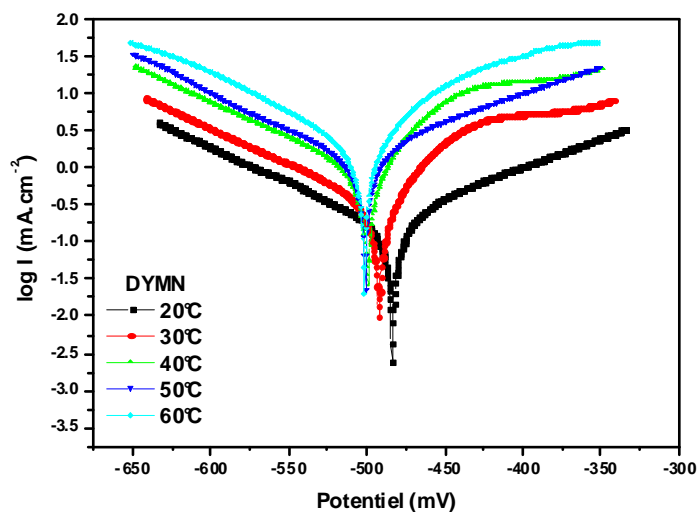
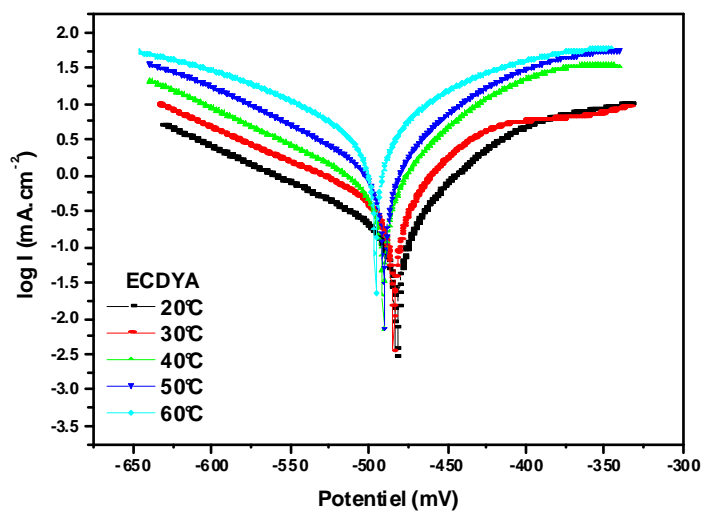
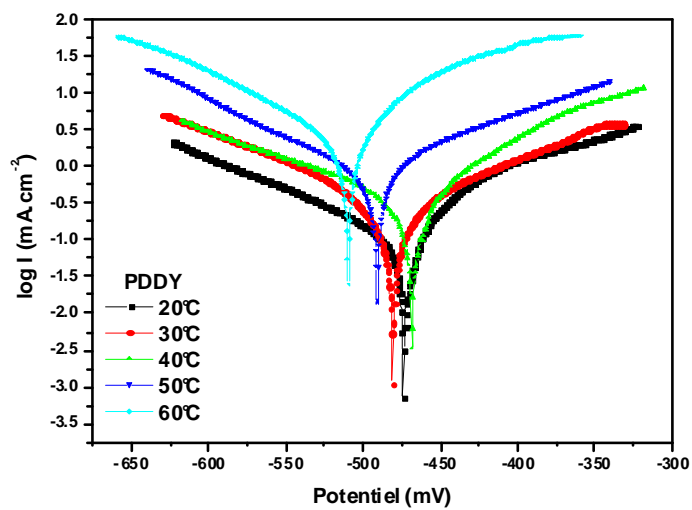
- Les recherches peuvent être concentrées sur la formulation des mélanges d'inhibiteurs efficaces (l'effet de synergie) dans les conditions réelles du fonctionnement.
- L'application de ces composés dans d'autres milieux agressifs et sur d'autres matériaux peut être intéressante.

Annexes

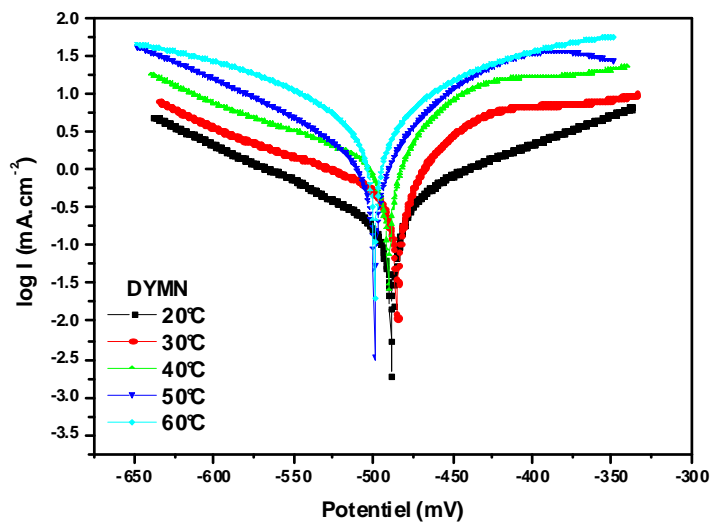
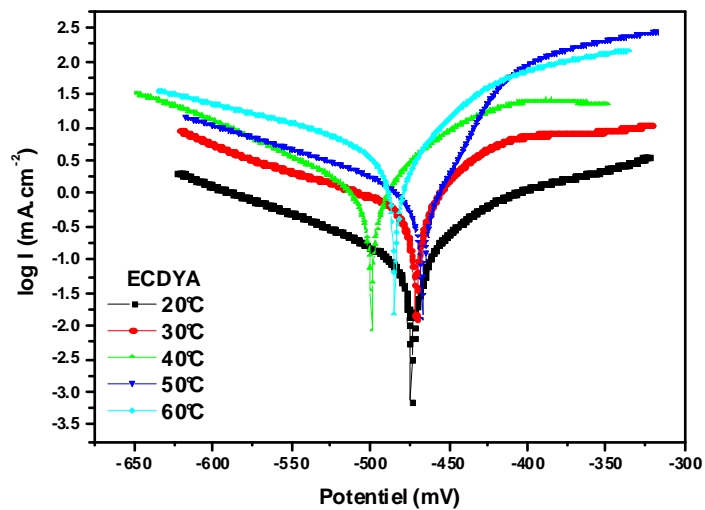
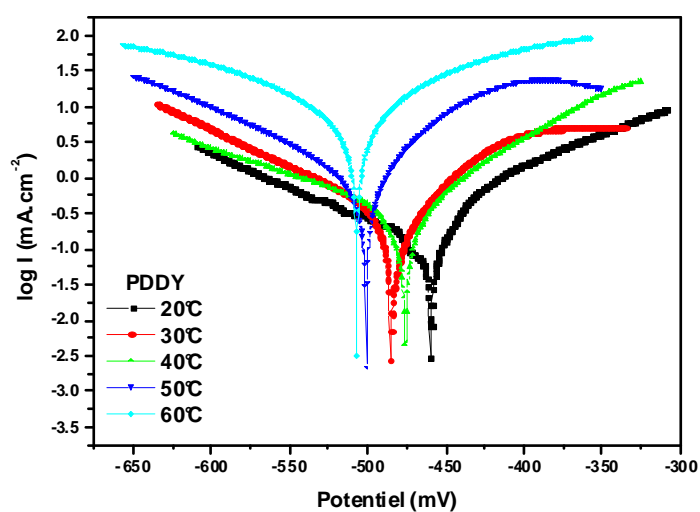
Annexe 1



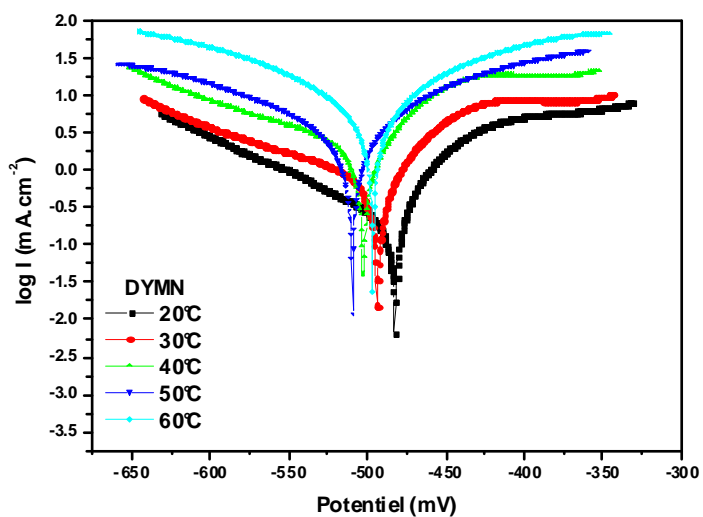
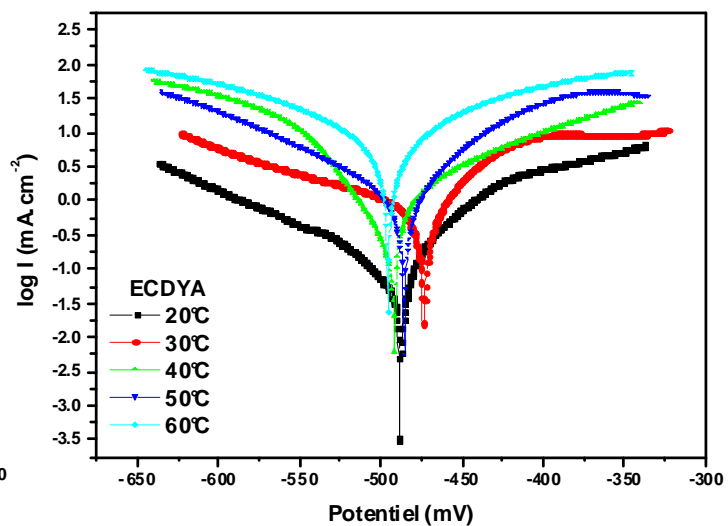
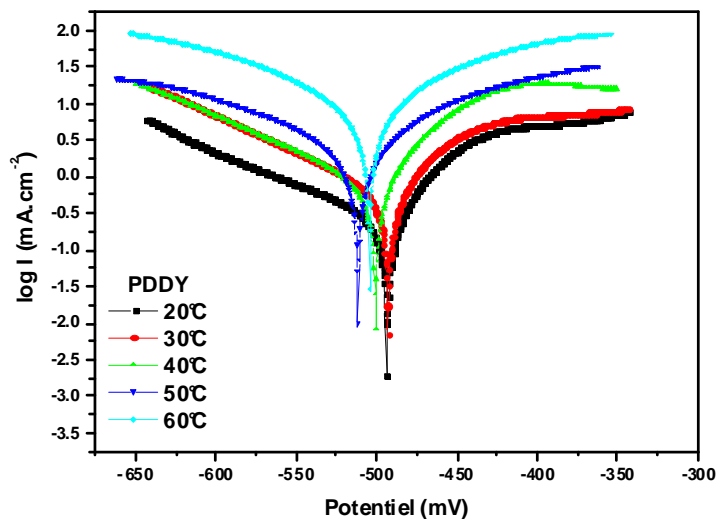
Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 5×10^{-4} M des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN



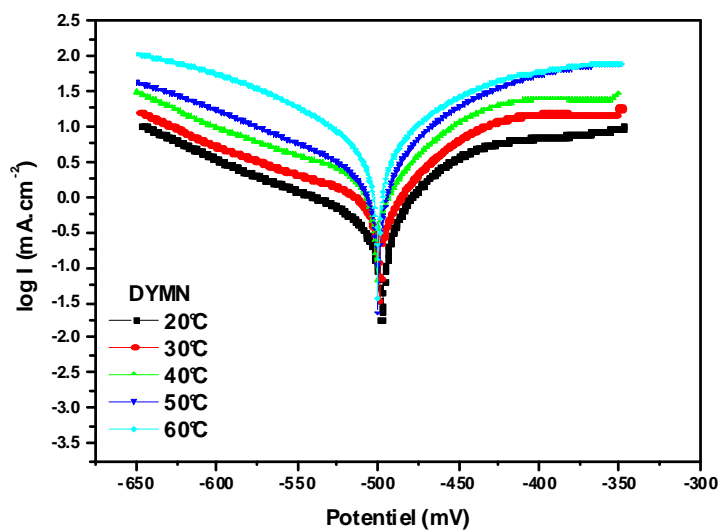
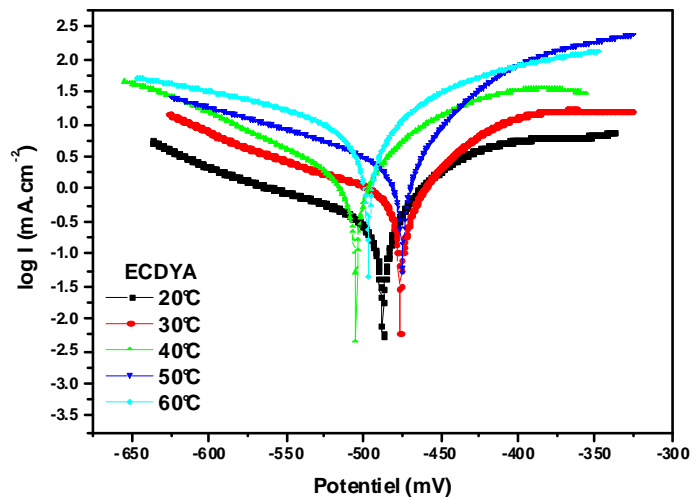
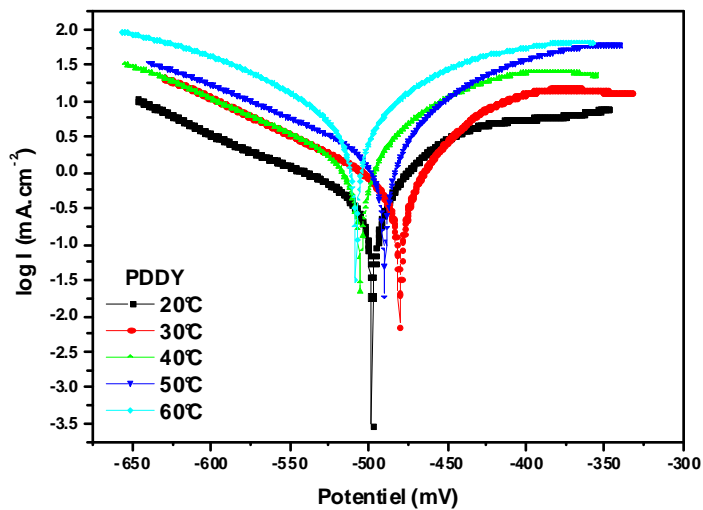
Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 10^{-4} M des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN



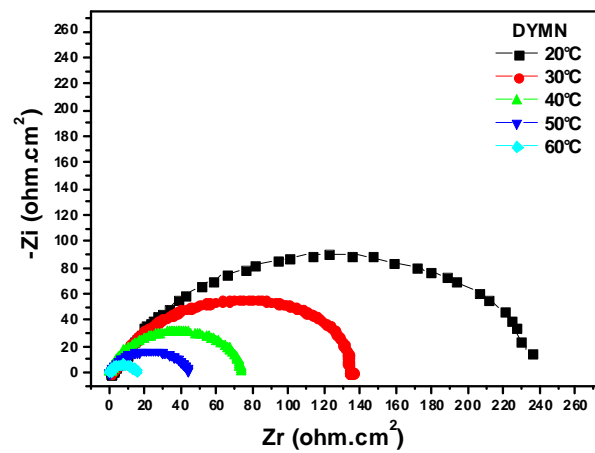
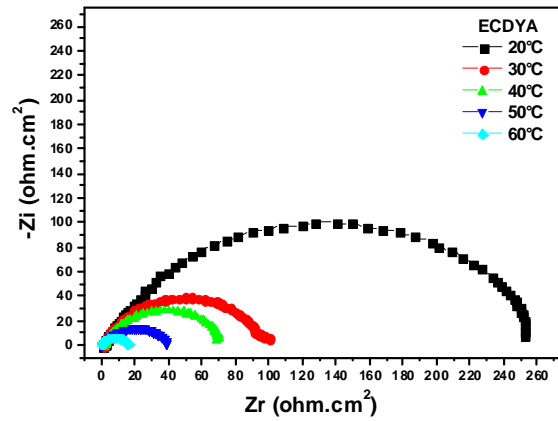
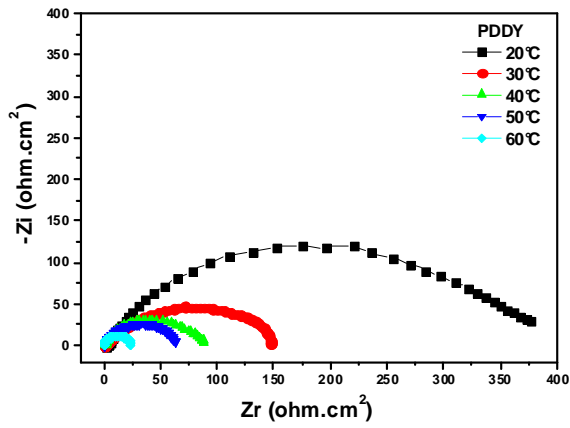
Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 5×10^{-5} M des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN



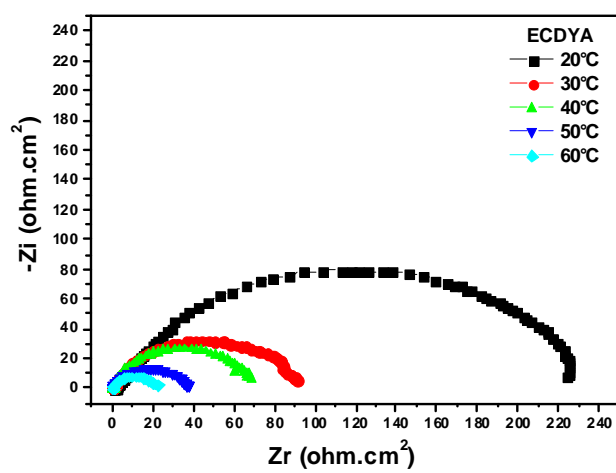
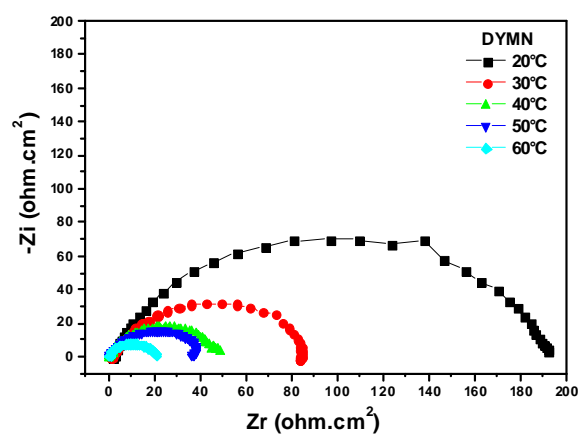
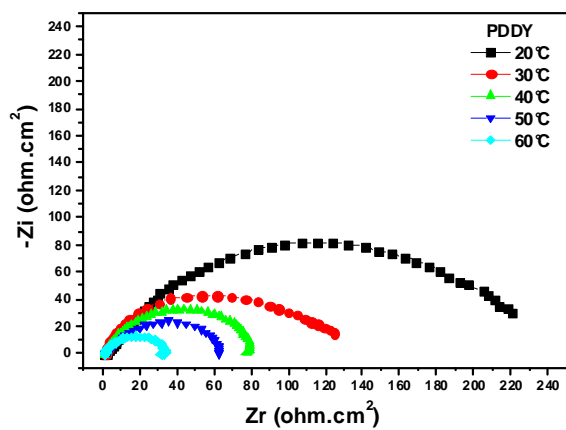
Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 10^{-5} M des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN



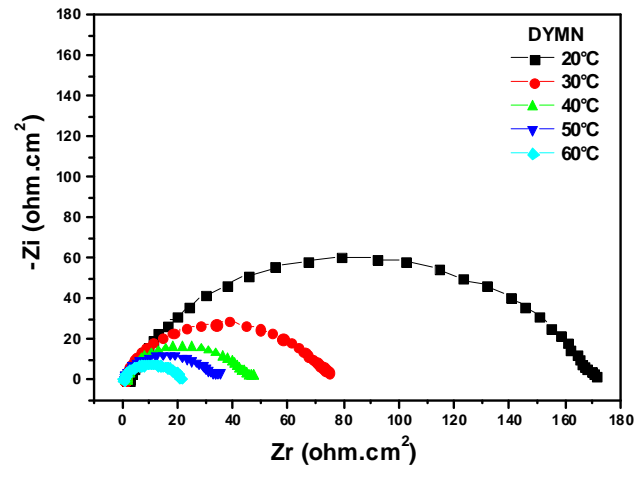
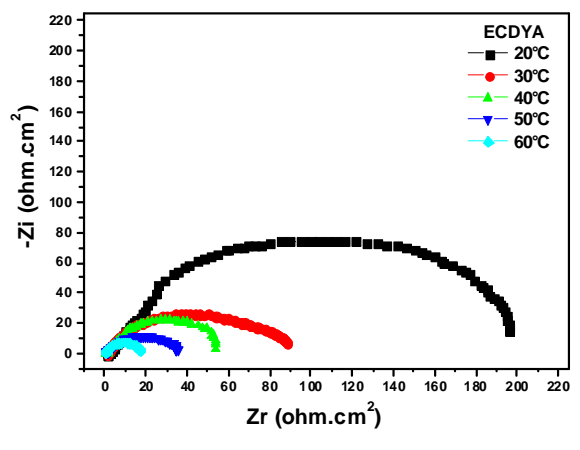
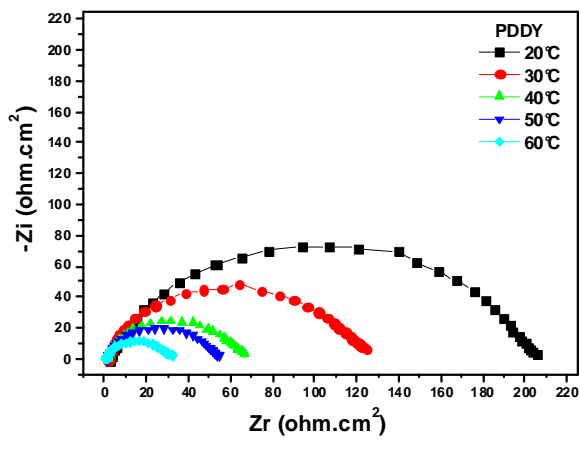
Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de 5×10^{-6} M des trois composés PDDY, ECDYA et DYMN



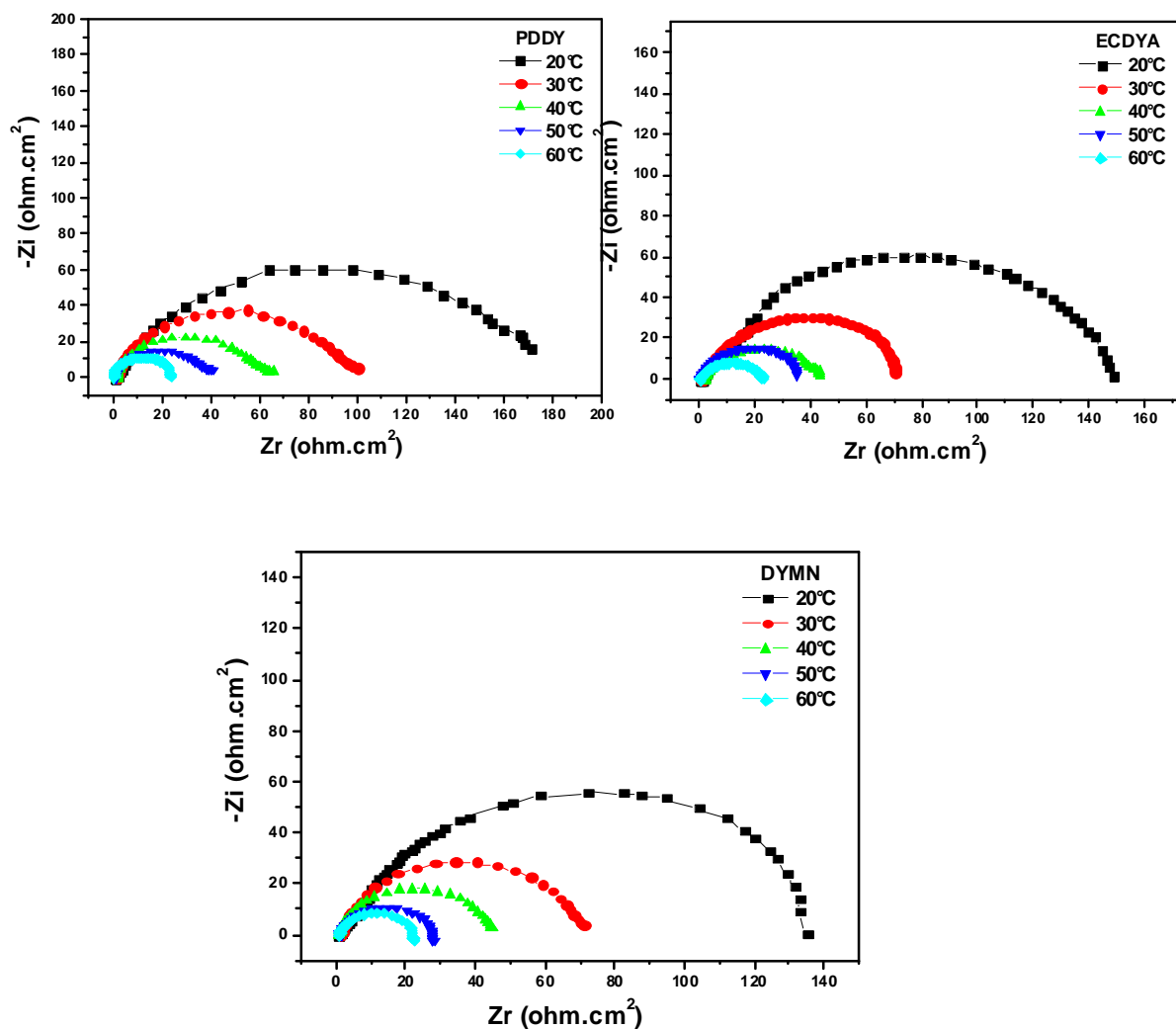
Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de 5×10^{-4} M PDDY, ECDYA et DYMN à différentes température



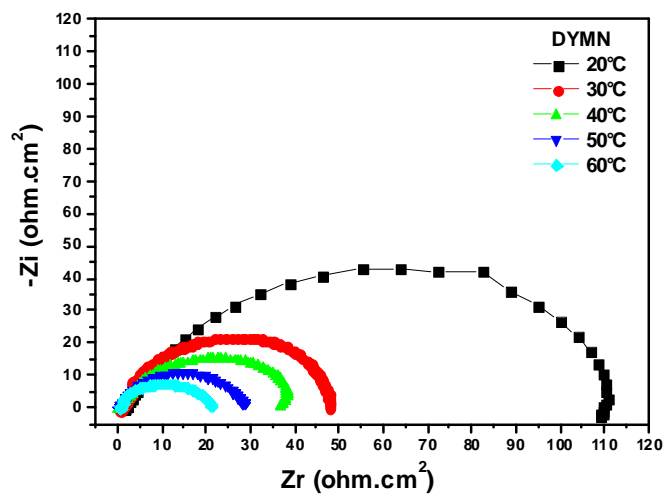
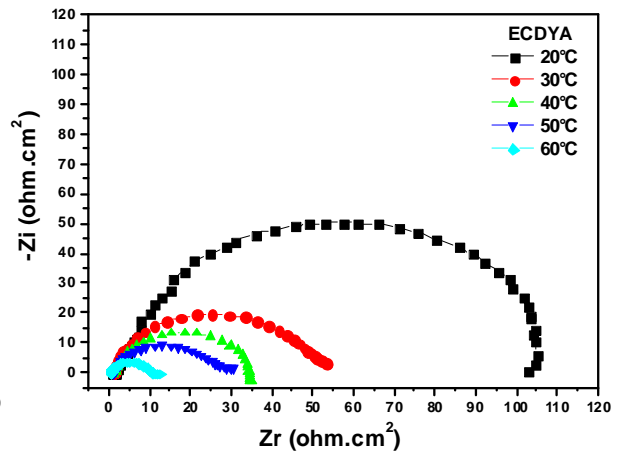
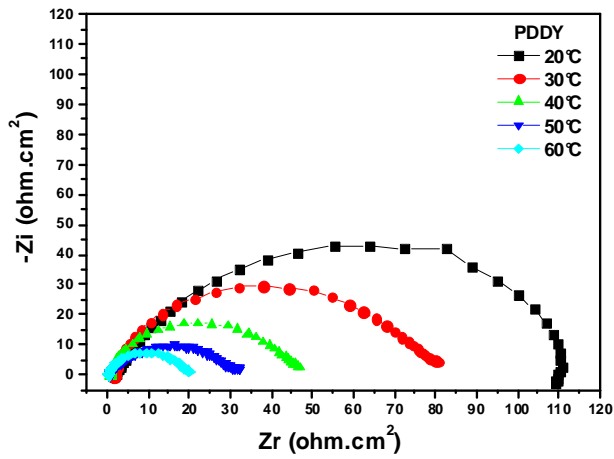
Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de $1 \times 10^{-4}M$ PDDY, ECDYA et DYMN à différentes température



Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de $5 \times 10^{-5} M$ PDDY, ECDYA et DYMN à différentes température

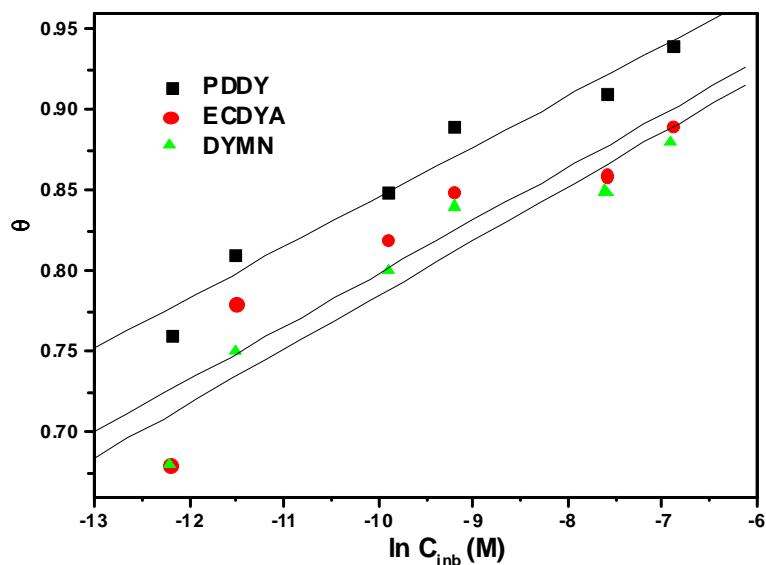


Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de 1×10^{-5} M PDDY, ECDYA et DYMN à différentes température

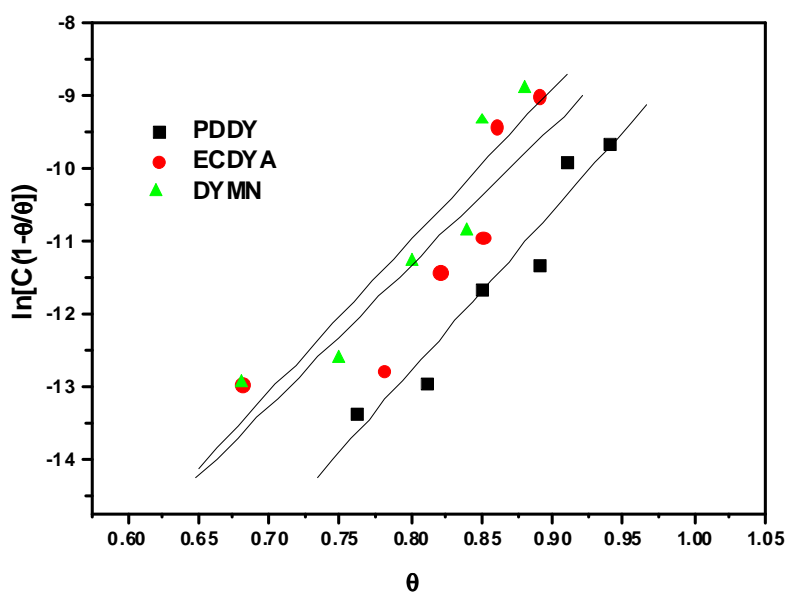


Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de 5×10^{-6} M PDDY, ECDYA et DYMN à différentes température

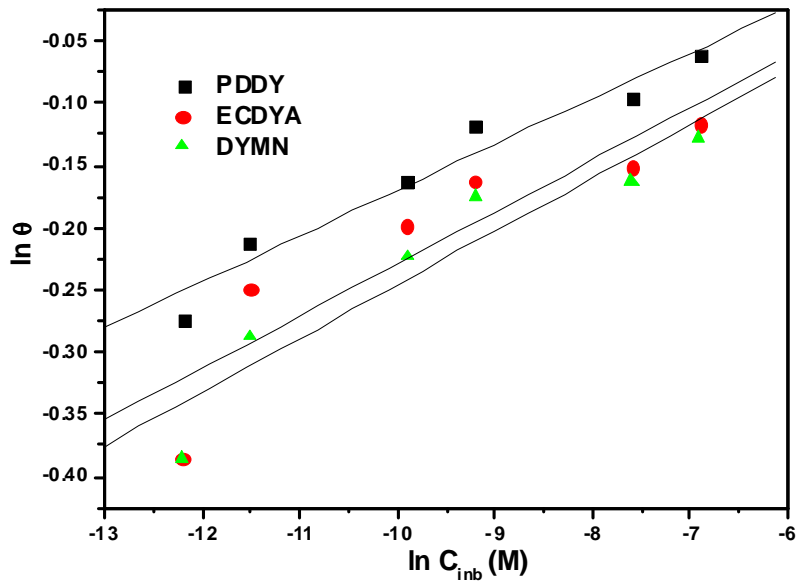
Annexe 2



Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures



Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures



Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY, ECDYA et DYMN à différentes températures

• *Résumé*

Ce travail est consacré à la synthèse et à l'évaluation du pouvoir inhibiteur d'une série de composés organiques hétérocycliques de la famille dithioacétal de cétène telles que PDDY, ECDYA et DYMN. Leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux S9Mn28K en milieu acide chlorhydrique 1M ont été examinées à différentes concentrations par les mesures de pertes de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les mesures gravimétriques ont montré que les composés étudiés possèdent un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M. Les courbes de polarisation ont révélé que ces composés agissent essentiellement comme inhibiteurs mixtes et s'adsorbent sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques tels que la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie d'activation, la constante d'équilibre d'adsorption, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre standard d'adsorption ont été calculés et interprétés. L'étude de la morphologie de la surface de cet acier par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré la présence d'une couche protectrice et adhérente sur la surface métallique qui limite la pénétration de l'électrolyte. L'étude théorique conduite à l'aide du logiciel DFT/B3LYP/6-31G(d,p) a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés: Acier, Milieu acide, Corrosion, Inhibition, Ketene dithioacetal.

• *Abstract*

This work is devoted to the synthesis and evaluation of the inhibitory power of a category of heterocyclic organic compounds of the ketene dithioacetal family such as PDDY, ECDYA and DYMN. The inhibition ability of these synthesized compounds towards mild steel S9Mn28K corrosion in 1M HCl was examined at various concentrations and temperatures, using weight loss measurements, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. Gravimetric measurements showed that the studied compounds have a corrosion inhibiting character of mild steel in 1M HCl. The polarization curves revealed that these examined compounds are efficient mixed type corrosion inhibitors and their inhibition efficiencies increase with increasing concentration. The adsorption of these inhibitors on the metal surface obeys to the Langmuir isotherm. Thermodynamic parameters, such as: activation energy value, enthalpy and entropy of activation, adsorption constant, enthalpy, entropy and standard free energy adsorption were calculated and interpreted. The study of the surface morphology of S9Mn28K mild steel by scanning electron microscopy (SEM) showed the presence of a protective and adherent layer on the metal surface, which limits the penetration of the electrolyte. The theoretical study conducted using the DFT / B3LYP / 6-31G (d, p) software showed a good agreement with the experimental results.

Key words: Steel, Acidic medium, Corrosion, Inhibition, Ketene dithioacetal.

• *ملخص*

الهدف الأساسي من هذا العمل هو تحضير وتقييم الفعالية لسلسلة من المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة من عائلة كيتين ديثيوإيستال: PDDY ، ECDYA و DYMN . تم فحص الخصائص المثبطة لهذه المركبات بتركيز مختلفة على ظاهرة تآكل الفولاذ من نوع S9Mn28K في محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيز 1.0 مولاري باستخدام قياسات فقدان الوزن، منحنيات الاستقطاب ومطياف الممانعة الكهروكيميائية. أظهرت القياسات التجريبية أن المركبات المدروسة تتميز بخصائصها المثبطة لتآكل الفولاذ وبأنها من المثبطات المزدوجة التأثير. كشفت منحنيات الاستقطاب أن هذه المركبات تعمل كمثبطات وفقاً لقانون لانجموير. تم أيضاً حساب معاملات الديناميكا الحرارية المتمثلة في طاقة التنشيط، حرارة التنشيط، عشوائية التنشيط، ثابتة الإدمصاص، حرارة الإدمصاص، عشوائية الإدمصاص، وطاقة الإدمصاص الحرة. كما سمحت تقنية المسح المجهر الإلكتروني بالتوصل إلى نتيجة أن العمل التثبيطي لهذه المركبات يتم عبر إنشائها لطبقة عازلة على سطح الفولاذ. أجريت أيضاً دراسة نظرية باستخدام برنامج DFT / B3LYP / 6-31G (d, p) أدت إلى نتائج جيدة تطابقت مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الصلب، الوسط الحمضي، التآكل، التثبيط، الكيتين ديثيوإيستال.