

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : / / 2007

Série : / / 2007

## **THESE**

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

## **DOCTORAT D'ETAT EN CHIMIE**

---

**SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE NOUVELLES  
MOLECULES CONTENANT DU SOUFRE ET DE L'AZOTE, ETUDES  
DE LEUR EFFET INHIBITEUR SUR LA CORROSION DES METAUX  
DE TRANSITION  
APPLICATION A LA PROTECTION DU CUIVRE EN MILIEUX  
ACIDES**

---

**OPTION : *ELECTROCHIMIE***

**PAR**

**Abdelali FIALA**

Devant Le Jury :

Président	M. H. MERAZIG	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur	M. A. CHIBANI	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Examineurs	M. A. BELATTAR	Prof. Univ. Mentouri Constantine
	M. K. BELMOKRE	Prof. Univ. de Skikda
	M. T. DOUADI	Prof. Univ. de Sétif
	M. S. CHAFAA	Prof. Univ. de Sétif

Soutenue publiquement le :  
25 /12 / 2007

A ma mère en témoignage de ma grande affection

A mon épouse Houria,

A mes enfants

A tous les membres de ma famille

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physicochimiques de l'Université Mentouri Constantine et au Laboratoire de Physicochimie de L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, sous la direction de Monsieur le Professeur A. DARCHEN que je remercie très vivement pour m'avoir accueilli dans son laboratoire durant les périodes de mes stages de courte durée en France, pour ses précieux conseils et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je prie Monsieur A. CHIBANI, Professeur à l'Université Mentouri Constantine et Directeur de cette thèse, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour toute son aide et ses conseils.

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

Monsieur A. BELATTAR, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, a bien voulu participer au jury, Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur T. DOUADI, Professeur à l'Université de Sétif, a accepté d'examiner ce travail de thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur S. CHAFAA, Professeur à l'Université de Sétif, pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur K. BELMOKRE, Professeur à l'Université de Skikda, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire, Mesdemoiselles S. Ghizlaoui, F. Louafi et M. Boulkroune ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail.



I.4.4 – Spectroscopie d’impédance électrochimique	25
I.4.5- La gravimétrie	25
I.5 – Méthodes d’analyse utilisées	25
I.5.1- Le microscope Electronique à Balayage (MEB)	25
I.5.2- La fluorescence des rayons X	26
I.6 – Conclusion du chapitre 1	26
<b>II – SYNTHÈSE DES THIOACETALS DE CETÈNE SUBSTITUÉS PAR DEUX GROUPEMENTS ÉLECTROATTRACTEURS</b>	29
Introduction	29
II.1 – Préparation des substrats	31
II.1.1 – Principe des préparations	31
II.1.2 – Préparation des 1,3 dithioétanes <b>6</b>	32
II.1.3 – Préparation des 1,3 dithiolanes <b>7</b>	33
II.1.4 – Préparation des 1,3 dithianes <b>8</b>	34
II.2 - Caractérisations spectroscopiques	35
II.2.1 – Spectroscopies RMN	35
II.2.1.1- RMN <sup>1</sup> H	35
II.2.1.2- RMN <sup>13</sup> C	36
II.2.2 – Spectroscopie IR	38
II.3 – Conclusion du chapitre 2	38
II.4 – Techniques expérimentales	39
II.4.1 – Résonance magnétique nucléaire (RMN)	39
II.4.2 – Spectroscopie infra rouge (IR)	39
II.4.3 – Point de fusion	39
II.4.4 – Chromatographie	39
II.5 – Préparation des substrats	40
II.5.1 – Mode opératoire générale	40
II.5.2 – Caractéristiques des composés préparés	40
<b>III – ÉTUDE DE LA CORROSION DU CUIVRE ET DE SON DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D’ACIDE NITRIQUE</b>	45
Introduction	45
III.1 – Techniques expérimentales	47
III.1.1 – Matériaux et solutions	47
III.1.2 – Mesures gravimétriques	47
III.1.2.1 – Essais de corrosion	47

III.1.2.2 – Mesure de la vitesse de corrosion	47
III.1.3 – Mesures électrochimiques	48
III.1.3.1 – Voltammétrie	48
III.1.3.2 – Courbes de polarisation	48
III.1.3.3 – Etude d'une couche mince	49
III.1.3.4 – Etude à la microbalance à cristal de quartz	49
III.2 – Etudes bibliographiques	51
III.2.1 – Le cuivre	51
III.2.1.1 – Propriétés électriques	51
III.2.1.2 – Conductibilité thermique	51
III.2.1.3 – Aptitude à la constitution d'alliages	52
III.2.1.4 – Résistance à la corrosion	52
III.2.1.5 – Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin	53
III.2.2 – L'acide nitrique	54
III.2.2.1 – Comportement chimique	54
III.2.2.1.1 – Caractère acido-basique	55
III.2.2.1.2 – Caractère redox	55
III.2.2.2 – Comportement électrochimique	56
III.2.2.2.1 – Potentiel redox	56
III.2.2.2.2 – Mécanismes	57
III.2.3- Produits de réduction de l'acide nitrique	58
III.2.3.1 – Comportement redox de l'acide nitreux	58
III.2.3.1.1- Processus chimiques	58
III.2.3.1.2 – Processus électrochimiques	58
III.3 – Etude de la corrosion du cuivre et de son dépôt électrolytique dans des solutions aqueuses d'acide nitrique	59
III.3.1 – Comportement électrochimique du cuivre en milieu acide nitrique	59
III.3.1.1 – Voltammétrie d'une électrode de cuivre	59
III.3.1.2 – Méthode de création in situ d'une électrode de cuivre	61
III.3.1.3 – Oxydation d'une couche mince de cuivre	62
III.3.2 – Etudes gravimétriques et microgravimétriques de la corrosion du cuivre	64
III.3.2.1 – gravimétrie	64
III.3.2.2 – Microgravimétrie	65
III.4 – Identification d'intermédiaires issues de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique	67
III.4.1 – Etude à la microbalance à cristal de quartz	67
III.4.2 – Courbes de polarisation	69
III.4.3 – Analyse d'une solution de corrosion par les techniques voltammétriques	71
III.4.4 – Hydroxylamine	78
III.4.5- Conclusion	81

III.5- Conclusion du chapitre III	81
<b>IV – ETUDE DE L’INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE NITRIQUE PAR LES DITHIOACETALS DE CETENE</b>	83
Introduction	83
IV.1 – Techniques expérimentales	84
IV.1.1 – Perte de masse	84
IV.1.2 – Courbes de polarisation	84
IV.1.3 – Electrolytes	85
IV.1.4 – Analyse de surface	85
IV.2 – Etude comparative entre le 6 et le 7a en milieu HNO <sub>3</sub> 3M contenant 10% alcool	87
IV.2.1 – Influence de la concentration de l’inhibiteur sur l’efficacité inhibitrice	87
IV.2.2 – Influence de la durée d’immersion sur la vitesse de corrosion	90
IV.2.3 – Influence de la température sur la vitesse de corrosion	92
IV.2.4- Courbes de polarisation potentiodynamique	94
IV.2.5-Conclusion	98
IV.3 – Etude des propriétés inhibitrice du 7b, 8b et 9 en milieu HNO <sub>3</sub> 3M	99
IV.3.1- Etude gravimétrique	99
IV.3.1.1- Influence de la concentration	99
IV.3.1.2- Influence du temps d’immersion	100
IV.3.2 – Méthodes électrochimiques	102
IV.3.2.1 – Effet de la concentration	102
IV.3.2.1 – Effet de la température	106
IV.3.3- Isotherme d’adsorption	110
IV.3.4- Analyse du film organique formé	112
IV.3.4.1- Etude topographique par MEB	112
IV.3.4.1- Analyse de surface par XRF	114
IV.3.4.1- Analyse par UV-vis	
IV.3.5- Discussion	117
IV.3.6- Conclusion	119
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	121
<b>PERSPECTIVES</b>	123
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	125
<b>RESUME</b>	137

# ***INTRODUCTION***

## INTRODUCTION

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'utilisation de plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anti-corrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion du cuivre dans des solutions aqueuses d'acide nitrique et de développer l'utilisation d'inhibiteurs organiques pour sa protection en ce milieu. Le choix de ce métal est justifié par ses propriétés conductrices et son coût moins important que d'autres métaux plus

conducteurs tels que l'or ou l'argent. Il se justifie également dans le cadre de l'utilisation de l'acide nitrique comme agent décapant dans le domaine de l'électronique où le cuivre est notamment le matériau conducteur par excellence.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du cuivre en milieu acide [1-8]. Ainsi les thiols ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [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  $\pi$  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 [24-27]. De ce fait, il nous a semblé intéressant d'étudier le pouvoir inhibiteur d'une série de composé organique de la famille de dithioacétal de cétène vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. On peut espérer que ces dérivés ayant plusieurs sites actifs, il se produira un effet inhibiteur plus important de la dissolution du cuivre. Si la capacité inhibitrice de certains disulfures a été mise en évidence [28,29], aucune étude n'a été menée avec ces composés pour le cuivre en milieu acide.

Le plan du présent travail est le suivant :

Dans le premier chapitre, nous présentons succinctement des éléments généraux sur la protection par les inhibiteurs, puis nous faisons une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection du cuivre. Les méthodes d'étude des inhibiteurs sont décrites.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la synthèse et la caractérisation spectroscopique d'une série de dérivés des dithioacétals de cétènes.

Le troisième chapitre présente l'étude de la corrosion du cuivre et son électrodéposition dans une solution d'acide nitrique. Le comportement électrochimique du cuivre sera étudié par des méthodes voltammétriques.

Enfin le dernier chapitre est focalisé sur l'action inhibitrice de cette série de composé organique. Pour cela nous étudions successivement l'influence de la

concentration sur les courbes de la perte de masse et sur les courbes de la polarisation potentiodynamique ainsi que l'influence du temps d'immersion. Puis nous observons l'influence de la température.

Des analyses de la surface à l'aide du microscope à balayage électronique (MEB), de l'EDS et de la spectroscopie XRF complètent cette étude afin d'obtenir une meilleure connaissance du film formé sur la surface du cuivre.

***CHAPITRE I***

***ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES DE  
L'ETUDE***

## **CHAPITRE I**

### **ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ETUDE**

#### **I.1. CORROSION ET PROTECTION**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... les propriétés des matériaux sont alors altérées.

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

#### **I.2. LES INHIBITEURS DE CORROSION**

##### **I. 2.1. Historique**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [30], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de

refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers ...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [31].

### **I.2.2. Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [32].

### **I.2.3. Propriétés**

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

### **I.2.4. Utilisation industrielles courantes**

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

- ◇ le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- ◇ l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à

tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

◇ la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des Installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation au huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

◇ l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### **I.2.5. Les classes d'inhibiteurs**

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

- ◇ la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ◇ les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- ◇ les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

#### *I.2.5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur*

##### **I.2.5.1.1. Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [33]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ◇ le radical aminé (-NH<sub>2</sub>),
- ◇ le radical mercapto (-SH),
- ◇ le radical hydroxyle (-OH),
- ◇ le radical carboxyle (-COOH).

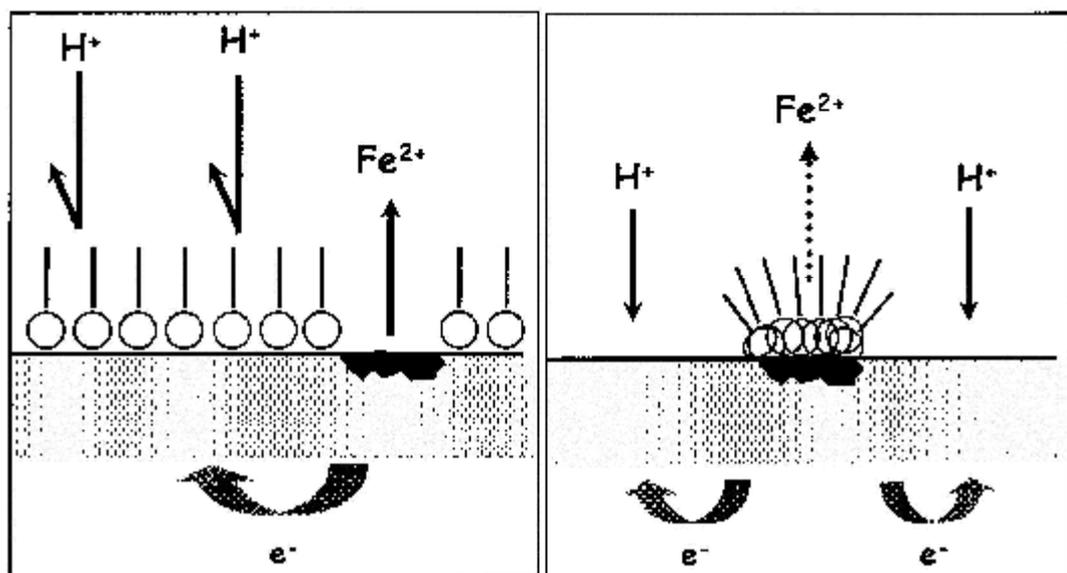
##### **I.2.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la

neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$ . 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.

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

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $\text{H}^+$  en milieu acide), voire les deux (figure I.1).



**a) blocage des sites CATHODIQUES    b) blocage des sites ANODIQUES**

**Figure I.1** : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

[d'après 34]

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

### *1.2.5.3. Mécanismes d'action interfaciale*

#### *1.2.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique*

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

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

- ◇ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- ◇ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- ◇ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

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

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de 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.

#### I.2.5.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [35-37]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

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

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

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

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

## I.3. LES INHIBITEURS SPECIFIQUES AU CUIVRE ET SES ALLIAGES

Du fait que l'adsorption à l'interface métal- solution constitue toujours l'étape primaire dans l'action des inhibiteurs organiques de corrosion dans les milieux acides, plusieurs molécules organiques contenant les hétéro atomes sont utilisées pour inhiber la corrosion du cuivre en ces milieux ainsi nous allons décrire dans cette partie de notre

mémoire des travaux, traitant particulièrement, l'inhibition de la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique [38-55], Ensuite ceux traitant le domaine de la protection du cuivre et de ses alliages contre la corrosion en milieux différents.

L'influence de quelques dérivés de l'hydrazone sur la corrosion du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$  3M a été étudiée par Fouada et coll. en utilisant la perte de poids et les méthodes électrochimiques [38]. Il a été montré que ces dérivés de l'hydrazone inhibent la corrosion du cuivre en ce milieu et que leur efficacité inhibitrice diminue avec la température. Leur adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique molaire par l'imidazole a été réalisée par Lee Woo-Jin [39]. L'auteur a évalué le pouvoir inhibiteur de l'imidazole étudié en utilisant la perte de poids et les techniques électrochimiques à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie de l'impédance électrochimique. Il a été montré que le composé agit essentiellement comme inhibiteur cathodique et que l'inhibition est due à la formation d'un complexe qui se précipite à la surface du métal.

L'effet de sept dérivés de la thiourée sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$  3M en utilisant la perte de poids et les courbes de polarisation a été étudiée par Mostafa et coll.[40]. Il a été montré que l'efficacité inhibitrice de ces dérivés augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Leur adsorption sur la surface du métal s'effectue selon l'isotherme d'adsorption de Temkin.

Le 3-mercaptopmethyl-4-amino-5-hydroxy-1,2,4-triazole a été testé comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 5 M par El-Naggar et coll. [41]. Il s'est avéré un très bon inhibiteur d'une efficacité qui atteint une valeur de l'ordre de 99,9 % à  $10^{-3}$  M.

Mostafa et coll. ont étudié l'effet des dérivés de 1-benzoyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazide sur la corrosion du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$  3M à l'aide de techniques électrochimiques et de la perte de poids dans un domaine de température de 30 à 60 °C

[42]. Ils ont montré que l'adsorption de ces dérivés sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'efficacité inhibitrice de quelques composés hétérocycliques de type 3-arylo-1,2,4-triazole a été étudiée sur le cuivre en milieu acide nitrique 0,5 M par la technique de polarisation de Tafel [43]. L'étude montre que ces dérivés présentent de bonnes efficacités inhibitrices et agissent comme des inhibiteurs cathodiques. Leurs paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été déterminés.

Les dérivés du benzaldéhyde benzoylhydrazone substitués sont utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 3M à 30 °C [44]. Leur pouvoir inhibiteur a été étudié par la perte de poids et les courbes de polarisation. Les courbes de polarisation ont prouvé que tous les dérivés du benzaldéhyde benzoylhydrazone étudiés agissent comme inhibiteurs cathodiques dans le milieu d'étude considéré. Il a été montré que leur adsorption sur la surface métallique s'effectue selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'effet de quelques acides aminés à savoir le d-alanine (AL), le 1-phenylalanine (PAL), le 1-cystine (CYS) et le 1-méthionine (MET) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 3M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la gravimétrie [45]. Il a été trouvé que ces produits sont efficaces dans le milieu corrosif étudié et que leur efficacité inhibitrice évolue selon l'ordre suivant :  
MET > CYS > PAL > AL.

L'influence des dérivés de benzoyl hydrazide sur la corrosion du cuivre en milieu HNO<sub>3</sub> 3M a été étudiée par El-Tagoury et Bekheit [46]. Il s'est avéré que l'adsorption de ces dérivés se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'effet du 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone sur la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 3M a été étudié par Mohamed en utilisant la perte de poids, les méthodes électrochimiques et la technique thermométrique [47]. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type anodique et que son adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La comparaison des propriétés inhibitrices de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique du monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine ethylene glycol et de l'ethylenediamine a été réalisée [48]. Il s'est avéré que ces composés agissent comme des inhibiteurs cathodiques et que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : Monoethanolamine > diethanolamine > ethylene glycol > l'ethylenediamine > triethanolamine triethanolamine.

L'influence du rusorcinol de l'o-, p-aminophenols, du catechol, de l'o-cresol et du salicylaldehyde sur la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique a été étudiée par Fouda et coll. [49]. La perte de poids et les courbes de polarisation ont été utilisées. Les auteurs montrent que ces alcools agissent comme des inhibiteurs cathodiques et que leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

El-Kot et Al-Suhybani ont étudié le pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique par la technique thermométrique [50]. Il a été constaté que ces composés organiques inhibent la corrosion et que leurs efficacités sont dues à leur action sur l'acide nitreux.

L'influence du glyucose, fructose, mannose et galactose a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique par Beccaria et Mor dans un domaine de température de 15 à 30 °C [51]. Ces composés ont montré des efficacités inhibitrices supérieures à 50 % en milieu HNO<sub>3</sub> 1M. Les résultats obtenus indiquent que ces oses sont des inhibiteurs de type cathodique en milieu HNO<sub>3</sub> 1M et agissent comme inhibiteurs anodiques en milieu HNO<sub>3</sub> 0,01 et 0,1 M.

L'aniline, l'o-toluidine, l'o-chloroaniline et l'o-phenetidine ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique [52]. L'effet de la concentration de ces composés sur la corrosion du cuivre dans les solutions d'acide nitrique (2-5N) a été examiné par les techniques électrochimiques et la perte de poids. Il a été montré que l'aniline et l'o-toluidine agissent comme inhibiteurs cathodiques et l'o-chloroaniline et l'o-phenetidine sont des inhibiteurs de type mixte. D'autres amines ont

également été testées comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre en ce même milieu et par les mêmes auteurs [53]. Il a été trouvé que ces composés sont efficaces.

Desai et coll. ont étudié l'effet de l'aniline et de ses dérivés sur la corrosion de l'alliage de cuivre – zinc (63-37 %) en milieu acide nitrique [54]. La corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité de l'aniline substituée en position ortho dépend de la nature du groupement fonctionnel du substituant utilisé. Ainsi, l'o-nitroaniline s'est avéré le meilleur inhibiteur.

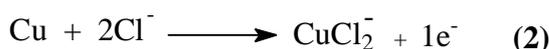
L'effet de l'addition de l'acide thioglycolique, l'o-anisidine et de la quinoline sur la corrosion du cuivre en milieu HNO<sub>3</sub> de concentration allant de 2 à 5N a été effectué par Rana et coll. [55]. Il a été trouvé que l'acide thioglycolique est le meilleur inhibiteur de la série étudiée. Ce dernier et la quinoline agissent comme inhibiteurs cathodiques et l'o-anisidine est un inhibiteur de type mixte.

Parmi les substances organiques connues, et possédant des propriétés inhibitrices de la corrosion du cuivre et de ses alliages dans les différents milieux, on trouve, en particulier le benzotriazole [56-71], les benzimidazoles [71-78] et les dérivés du 1,2,4-triazole [79-86] (voir aussi le Tableau I-1).

### **I.3.1. Benzotriazole BTA**

Le *benzotriazole* (BTA) est un des inhibiteurs organiques les plus utilisés. La première utilisation du benzotriazole remonte à *Poter* en 1947 [56]. Le mécanisme de son action et la nature des films protecteurs formés ont fait l'objet de plusieurs recherches. La majorité des travaux affirme la formation d'un film chimisorbé sur le cuivre lors de son contact avec la solution corrosive. Il a été admis que la présence d'une couche d'oxyde Cu<sub>2</sub>O sur la surface métallique est un facteur précurseur nécessaire pour la formation et la propagation du complexe *Cuivre-BTA*. *Chadwick et Hashemi* [57] ont étudié l'adsorption du BTA sur le cuivre et ses alliages par spectroscopie du photo-électron X (XPS). Ils ont mis en évidence la formation d'un complexe *Cu (I)-BTA* sur le cuivre et ses alliages. L'action inhibitrice de ce composé est attribuée à la formation d'un complexe polymère, semi-perméable  $[Cu (I)-BTA]_n$  à la surface du métal, qui renforce le film d'oxyde cuivreux normalement présent à la surface. En milieu chloruré,

*Modestov et coll.* [58] proposent le mécanisme suivant pour la formation du *Cu-BTA* :



D'après *Sutter et coll.* [59] et Roberts [60], le complexe cuivrique *Cu(II)-BTA* existe aussi dans le film d'inhibiteur, mais il paraît qu'il est moins protecteur que le complexe cuivreux [61]. D'après Lewis [62] le *BTA* ne forme plus de complexe avec le cuivre lorsque sa concentration est inférieure à  $5.10^{-3}$  M. Il n'agit plus que par adsorption, et en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  dont l'adsorption est également très facile sur les surfaces métalliques, le *BTA* ne joue plus un rôle inhibiteur marqué. Le mécanisme par lequel le complexe est formé peut être soit une réaction de surface /électrolyte, soit une réaction dans la solution suivie par une précipitation sur la surface. Une des questions soulevées concerne la stœchiométrie du complexe, à savoir le nombre d'atomes de cuivre par molécule de *BTA*. L'analyse par photo-émission du film formé par évaporation du benzotriazole à 100°C sur du cuivre, montre que deux atomes de ce dernier sont liés par une molécule de *BTA* [63,64]. D'un autre côté, Nilsson qui a formé un film de *BTA* dans des solutions désaérées de  $\text{NaCl}$  0.5M additionnées du *BTA* sur du cuivre nu ou des oxydes de cuivre, a identifié par spectroscopie d'absorption infrarouge une stœchiométrie 1/1 [65]. *Cotton* [66] a constaté que le film *Cu-BTA* agit comme inhibiteur de la réaction de réduction d'oxygène dans les solutions neutres. En milieu acide, ce film agit comme barrière physique contre la dissolution anodique et inhibe à la fois les réactions de réduction de l'hydrogène et de l'oxygène [67]. Ces résultats ont été confirmés par *Altura et Nobe* [68,69] en étudiant la réaction de dégagement d'hydrogène sur le cuivre dans une solution d'acide sulfurique, en présence du *BTA*.

Dans l'acide sulfurique 2M, *Otieno* a montré que le (N,N-bis (hydroxyéthyle) aminométhyte)-benzotriazole (*BTLY*) présente le même pouvoir inhibiteur que le benzotriazole sur la corrosion du cuivre [70]. *Otieno et coll.* [70] ont étudié l'effet de ce composé sur la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 60/40 dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M à 30°C. L'efficacité inhibitrice est obtenue à  $5.10^{-4}$  M du *BTLY*, elle est évaluée à 63,1%, du même ordre que celle obtenue par le *BTA* dans les mêmes conditions. Les analyses de la solution ont montré que le *BTLY* n'inhibe pas la dézincification de l'alliage cuivre-zinc. *H. Shih et coll.* [71] ont étudié l'effet du *benzotriazole* sur l'alliage

70Cu-30Zn soumis à une corrosion sous-contrainte en milieu NaF à 20°C. Dans cette étude ils ont montré que :

- ◇ la corrosion sous-contrainte de l'alliage peut se produire en milieu fluoré
- ◇ la concentration critique de NaF pour observer une corrosion sous-contrainte est 1 ppm
- ◇ une concentration de 300 ppm en BTA est suffisante pour stopper la corrosion sous-contrainte dans une solution de NaF 0.1%
- ◇ l'analyse de surface par spectroscopie IR montre que la protection de l'alliage Cu-Zn est due à la formation d'un complexe Cu-BTA.

L'analyse de ces données bibliographiques montre un grand nombre de travaux relatifs aux inhibiteurs d'interface. Parmi ces travaux, on trouve les études réalisées par P. Gupta et coll. [72] sur l'effet inhibiteur de quelques composés "Azoles" lors de la corrosion de l'alliage 70Cu-Zn en milieu ammoniacal. Ces auteurs montrent que ces composés s'adsorbent à la surface de l'alliage suivant l'isotherme de Langmuir et que l'ordre de leur efficacité inhibitrice contre la corrosion et la dezincification est le suivant:

*Benzimidazole (BIM) > 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) > benzotriazole (BTA)*

Dans les molécules de ces inhibiteurs, l'atome d'azote est un centre réactif qui forme des complexes avec les ions métalliques du cuivre. Le complexe Cu(I) s'oxyde rapidement pour former le complexe Cu(II) plus stable. En effet, l'action du BTA, dans le cas de la corrosion de l'alliages 70Cu-Zn en milieu ammoniacal, la dezincification n'est pas totalement arrêtée, par contre, le 2-MBT inhibe mieux la dissolution de cet alliage, puisqu'il possède deux atomes polaires, le soufre et l'azote. Quant au BIM, il présente une inhibition efficace à la fois de la corrosion et de la dezincification de l'alliage 70Cu-Zn dans une solution 13,4 NN<sub>4</sub>OH.

### **I.3.2. Benzimidazole BIM**

Cet inhibiteur est largement utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages, son mécanisme d'adsorption [73], montre une couche chimisorbée lors d'une simple immersion du cuivre dans une solution aérée contenant ce dernier. En effet, le BIM forme tout d'abord des ligands avec l'atome de cuivre via les azotes du pyridine

(adsorption latérale) pour former le complexe  $Cu(0)BIM$  ; comme la solution est aérée, ce complexe s'oxyde et se déprotonne pour former le *bis(benzimidazolato)cuivre(II)*.

Par ailleurs, l'application de la voltamétrie cyclique sur une électrode de cuivre immergée dans une solution aérée d'acétate contenant 0.05 M de cet inhibiteur (*BIM*) conduit à une diminution des densités de courant en fonction de l'augmentation du nombre de cycle. Cette diminution de la densité de courant résulte d'une réaction chimique à l'interface métal / solution qui entraîne la formation d'un film compact et isolant. Ce dernier inhibe l'oxydation du cuivre et anoblit son potentiel. En effet, le *BIM* est un acide faible ( $pK_a$  13,2), il se déprotonne en milieu aqueux pour former le *BIM*. Ce dernier réagit avec les cations cuivreux pour former  $Cu^+BIM$  à la surface du cuivre. Par ailleurs, l'effet de l'agitation active la formation d'un polymère infini dans lequel l'anion *benzimidazolato* (*BIM*) peut constituer le monomère de pontage du fait qu'il possède deux sites de coordination.

En absence d'agitation, les ions cuivriques présents en majorité au voisinage immédiat du cuivre, peuvent former un complexe  $Cu^{2+}(BIM)_i$  instable à la surface de ce dernier. L'étude de l'effet du benzimidazole (*BIM*) et du BTA sur l'inhibition de la corrosion des alliages cuivre-zinc a été menée en milieu chlorure de sodium par *Zucchi et coll.* [74] qui ont mis en évidence l'efficacité de ces inhibiteurs contre la dézincification des alliages cuivre-zinc. En milieu  $NH_4OH$ , l'examen de l'effet inhibiteur du BTA, du mercaptobenzothiazole et du *BIM* sur la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 70/30 montre que c'est ce dernier composé qui offre la meilleure protection [79]. Il doit son efficacité à un film de complexe stable qui se forme à la surface de l'alliage cuivre-zinc en présence du *BIM*. Selon *Patel et coll.* [75] un film similaire se forme sur l'alliage cuivre-zinc 63/37 en milieu  $NaOH$  additionné du BIA, mais aucun de ces auteurs n'a tenté d'identifier ce film.

*Bag et coll.* [76] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 70/30 dans une solution d'ammoniaque 1 M par le 2-aminobenzimidazole (2-ABZ). Ils ont montré que ce composé agit comme inhibiteur mixte en affectant les réactions anodique et cathodique. Son efficacité augmente avec la concentration, la température et la durée d'immersion, et atteint une valeur de 94% à  $10^{-3}$  M après 144 h d'immersion dans une solution maintenue à 303°K. Cette protection est due à la formation d'un film de complexes  $Cu(II)-ABZ$  et  $Zn(II)-ABZ$  qui bloque les sites des réactions de la

corrosion.

En utilisant la technique d'absorption atomique, *Elwarraky* [77] a étudié le comportement de l'alliage 70Cu-30Zn dans deux milieux désaérés différents (*HCl diluée* et *NaCl* à 4%) en présence du 2-méthylbenzimidazole (*MBIA*). Les résultats obtenus ont révélé d'une part que le *MBIA* n'a pas d'effet dans la solution de chlorure de sodium, mais à 300 ppm le *MBIA* apporte une efficacité inhibitrice de 84.6% dans *HCl dilué*.

Dans le même contexte *Gupta et coll.* [78,79] ont examiné l'effet inhibiteur du BIM, BTA et 2MBT (2-mercaptobenzotriazole) sur la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 70/30 dans l'acide sulfurique à 1%. Les résultats obtenus permettent de classer ces inhibiteurs selon l'ordre d'efficacité décroissant suivant :

$$MBTA > BTA > BIM$$

### I.3.3. Dérivées des azoles

Le *Tolyltriazole (TTA)*, agit par formation d'un film qui inhibe à la fois les réactions anodique et cathodique du processus de corrosion [80]. Selon les mêmes auteurs, ce film est formé d'une monocouche mince de complexe  $Cu(TTA)$ . *O'Neal et Borger* [81] ont fait une étude comparative entre l'effet du *BTA* et du *TTA* sur quelques alliages de cuivre. L'analyse de ces travaux montre que les deux composés présentent le même pouvoir inhibiteur qui est indépendant du pH pour des valeurs variant entre 6,5 et 7,5. Dans un autre travail, ces mêmes auteurs [82] ont constaté que la présence du chlore n'affecte pas les propriétés inhibitrices du *BTA* et du *TTA* par contre il détruit celles du *mercaptobenzothiazole (MBT)*. L'étude de l'effet inhibiteur du *BTA* et du *TTA* sur l'alliage *Cu-Zn* montre que le film formé en présence du *TTA* est très mince mais plus hydrophobe que celui formé avec le *BTA* [83]. Cette différence d'épaisseur est attribuée aux effets stériques liés au groupement méthyle du *TTA* qui empêche la superposition des plans de polymères *Cu-TTA*. Ces deux composés doivent, en partie, leur pouvoir inhibiteur à la stabilisation de l'ion cuivreux par le cycle triazole. Par ailleurs, une étude comparative menée sur le *BTA* et le *TTA* a montré quelques différences de comportement [84]. Ainsi, l'épaisseur du film d'oxyde superficiel dans les deux cas est sensiblement identique; et le pouvoir protecteur du *TTA* est plus faible que

celui du *BTA*. D'après *Hollander et May* [85], le film du *BTA* se dégrade après une centaine d'heures tandis que le film du *TTA* n'est pas du tout affecté pendant toute la durée d'essai.

Le *3-Amino-1,2,4-triazole (ATA)* a été utilisé comme inhibiteur de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu *NaCl 0,5M, HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Son pouvoir inhibiteur de la corrosion a été évalué à 92% pour une concentration de  $10^{-4}M$ , essentiellement par des méthodes stationnaires [87,88,89].

Par ailleurs *Gad-Allah et coll.* [90] ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un alliage *67Cu-33Zn* dans *HCl 0,1 M*, par une série de composés de la famille *aminopyrazole*. Les résultats obtenus montrent que ces composés agissent principalement comme des inhibiteurs cathodiques. L'influence des groupements substitués sur l'efficacité inhibitrice a été expliquée en se basant sur les valeurs de la densité électronique mesurée sur le cycle du pyrazole. Ainsi ils ont pu montrer que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la densité électronique.

D'autres classes de composés organiques ont été testées récemment en inhibition de la corrosion de l'alliage cuivre-zinc comme les sels *d'acide gluconique de sodium (SAGS)*. En effet, *F. Mansfeld et coll.* [91] ont comparé l'effet inhibiteur du *SAGS* qui dépasse 95% à  $10^{-2} M$ , avec celui du *BTA*, dans *NaCl* à 3%. Une parfaite corrélation entre l'impédance électrochimique et le bruit électrochimique a été démontrée.

*Healy et coll.* [92], ont entrepris l'étude de l'effet inhibiteur des *amines alkylées* en milieu *NaCl 4%* sur la corrosion d'un alliage *Cu-Ni* ou du cuivre à l'aide d'électrode à cylindre tournant. Ces travaux, menés à l'aide de techniques stationnaires de l'étude du transport (relevé du courant diffusionnel en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode) mettent en évidence l'effet barrière de diffusion engendré par le dépôt d'un film d'amine sur la surface métallique.

*Lafont et coll.* [93] ont réalisé des mesures électrochimiques pour caractériser le comportement de l'alliage cuivre-zinc *amirauté* dans une solution de chlorure de sodium *0,5 M* en l'absence d'inhibiteur et en présence d'un mélange d'amines à longue chaîne et

de dérivés *thiazolés*. Cette formulation est utilisée pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement. Les courbes courant-tension stationnaires et les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus avec une électrode tournante. Les essais électrochimiques ont montré que l'effet inhibiteur est d'autant plus marqué que la concentration augmente. Une légère diminution de la protection de la surface de l'alliage cuivre-zinc *amirauté* a été observée avec l'augmentation du temps de maintien au potentiel de corrosion. Pour la concentration de  $0,1 \text{ mg/l}$  l'action inhibitrice des dérivés *thiazolés* n'a pas été clairement mise en évidence. Ainsi, la protection contre la corrosion des circuits de refroidissement en alliage cuivre-zinc *amirauté* avec le mélange est apportée principalement par les *alkylamines*. Celles-ci forment un film compact très protecteur à la surface de l'électrode. Pour des valeurs de concentration plus importantes, l'addition de  $0,5 \text{ mg/l}$  de dérivés *thiazolés* à  $5 \text{ mg/l}$  d'*alkylamines* améliore la protection du matériau.

*Zucchi et coll.* [94] ont étudié l'action inhibitrice de certains composés organiques de la famille de la *quinoline* sur l'alliage *Cu-21Zn-2Al* dans une solution de *HCl 2M*. Les résultats obtenus par perte de poids montrent que ces inhibiteurs sont efficaces et présentent une efficacité inhibitrice supérieure à 90%. Ils ont montré aussi que pour certains composés on assiste à une dissolution sélective de l'alliage, ceci a été expliqué par la tendance de ces composés à former des complexes insolubles avec le cuivre.

**Tableau I.1.** *Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection du cuivre et de son alliage Cuivre-zinc en milieux humides*

Composé	Milieux et conditions	Réf.
Benzotriazole (BTA)	NaCl	[74]
	NaCl 3%	[80]
	NaCl 3%	[91]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%	[78,79]
	NH <sub>4</sub> OH 13,4 N	[71]
	NaOH 0,2 M	[75]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sup>3+</sup>	[95]

**Tableau I.1 suite**

Composé	Milieux et conditions	Réf.
Benzotriazole (BTA)	HF, 20 °C, pH= 6,5	[71]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N	[97]
	HCl 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M NH <sub>4</sub> Cl 0,1M	[96]
	Eau potable et de mer 40 heures 25 – 70 °C	[83]
	NaCl 0,5 M	[86]
	Dans l'eau contenant des chlorures : (de l'hypochlorite, Chloramine-T et du Cl(g))	[82]
Methylbenzimidazole MBIA	HCl pur désaérée NaCl 4% , pH : 1,8 – 2	[77]
2-mercaptobenzothiazole (2-MBT)	NH <sub>4</sub> OH 13,4 N	[71]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%	[70]
Benzimidazole (BIM)	NH <sub>4</sub> OH 13,4 N	[71]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%	[74,75]
	NaCl	[74]
	solution ammoniacal	[72]
	Acétate tamponné pH = 6	[73]

**Tableau I.1 suite**

2-mercaptobenzimidazole (MBI)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH = 2	[98]
	NaCl 0,5 M, AcOH à pH= 4,43 60 °C	[99]
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30 °C	[100]
	AcOH 0,2 M ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H 0,2 M Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H 0,2 M 29 °C et 2 jours	[101]
	Acide citrique 0,1 M	[102]
1-[N,N-bis- (hydroxyethyl)aminomethyl]- benzotriazole (BTLY)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, 30 °C	[70]
3-amino-5-heptyl-1,2,4-triazole (AHT)	HCl	[103]
2-methylbenzothiazole (MBIA)	ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H 0,1 N Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> H 0,1 N Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H 0,1 N	[104]
	HCl, pH= 2, T = 60 °C	[76]
2-aminobenzimidazole (2-ABZ)	Ammoniaque 1M	[76]

**Tableau I.1 suite**

Les dérivés de aminopyrazole	HCl 0,1 M	[90]
Mélange de dérivés d'amines à longue chaîne et les dérivés de thiazoles	NaCl 0,5 M	[93]
Aminométhylmercaptotriazole (AMMT)	NaCl 3%	[105]
Aminoéthylmercaptotriazole (AEMT)		
Aminopropylmercaptotriazole (APMT)		
D-Gluconie acide sodium salt (GASS)	VNSS, pH 7,5 NaCl 3%	[91]
Thiourea	Acide nitrique 0,1-5,0 M	[106]
	NH <sub>4</sub> OH 13,4 N	[107]
N-phenylthiourea	30 °C	
diphenylthiourea		

## **I.4. METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION**

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [108,109]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

### **I.4.1. Mesure du potentiel de corrosion**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-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 de potentiel.

### **I.4.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel**

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

Il faut toutefois se rappeler que :

les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit être faite en tenant compte de ses possibilités ;

le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ).

### **I.4.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion**

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

### **I.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique**

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $i=f(E)$  et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

### **I.4.5. La gravimétrie**

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta P$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

## **I.5. METHODES D'ANALYSE UTILISEES**

### **I.5.1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des 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 à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques du fond continu (1 m) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'élément à analysés.

### **I.5.2. La fluorescence des rayons X**

Cette méthode seconde et complète l'analyse spectroscopique, et aide à mener à bien un dosage commencer par voie chimique.

On sait que l'énergie nécessaire à l'émission d'un rayonnement caractéristique par un atome peut être fournie, soit par des électrons sous une tension élevée (émission directe), soit par des photons X d'énergie suffisante. Cette dernière technique, ou fluorescence des rayons X, consiste à placer un échantillon dans un faisceau de rayons X primaires ; le rayonnement X secondaire réémis par l'échantillon est analysé dans un spectromètre à compteur. On utilise généralement, comme rayonnement X primaire, le rayonnement de fond continu émis par une anticathode de tungstène qui possède une intensité relativement élevée pour un grand domaine de longueurs d'onde ; de cette façon, on provoque la fluorescence de tous les éléments dont la discontinuité d'adsorption est supérieure à la limite du spectre continu. En pratique, avec un tube au tungstène sous 50 kV, on excite les raies K de tous les éléments jusqu'au numéro atomique 50 et les raies L des éléments plus lourds.

## **I.6. CONCLUSION DU CHAPITRE I**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire

du milieu corrosif [110].

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

En particulier, pour la protection du cuivre et de ses alliages, les inhibiteurs à base de groupements aminés ou soufrés (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés.

**CHAPITRE II**

**SYNTHESE DES DITHIOACETALS DE  
CETENE SUBSTITUES PAR DEUX  
GROUPEMENTS ELECTROATTRACTEURS**

## CHAPITRE II

### SYNTHESE DES DITHIOACETALS DE CETENE SUBSTITUES PAR DEUX GROUPEMENTS ELECTROATTRACTEURS

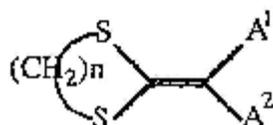
#### INTRODUCTION

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

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [33].

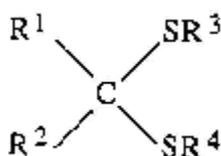
Ils exigent, en milieu acide, un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amines, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [111,112]. Il a été reporté dans la littérature que les composés organiques susceptibles de fonctionner comme, inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N [26, 113-126], O [3, 4, 114-116, 120, 122, 127-133], P [134,135] et S [4, 5, 6, 7, 116, 118, 136-141]. Les études traitant la relation entre l'adsorption et l'inhibition de la corrosion sont d'une importance considérable. Du fait que l'atome de soufre s'adsorbe fortement à la surface du cuivre, plusieurs chercheurs ont étudié le rôle du groupement mercaptan dans l'inhibition de la corrosion. Tremont et coll. [142] ont suggéré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface du cuivre à travers l'atome de soufre. Ils ont conclu que l'inhibition est due à la formation d'un complexe protecteur insoluble sur la surface du métal, et que cette formation n'est que la conséquence de l'interaction entre l'atome de soufre et les atomes superficiels du métal [143,144]. D'autres chercheurs ont observé que le 2-mercapto-1-méthylimidazole agit par la formation d'un film sur la surface du cuivre [145]. Récemment, Zhao et coll. [146,147] ont conclu que l'adsorption du 2-mercapto-1-méthylimidazole sur la surface

du cuivre est une réaction endothermique. Les résultats, encourageants, obtenus lors de ces travaux, et d'autres non cités ici, sur l'utilisation de composés organiques de ce type comme inhibiteurs de corrosion nous ont incité à se diriger vers des substances organiques possédant des liaisons  $\pi$  et contenant les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote. Le choix a été fixé sur une classe de composé apparentée aux dithioacétals de cétène, dont la structure générale est la suivante :

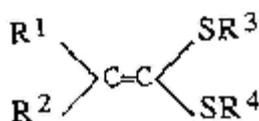


( $n = 1, 2$  ou  $3$  ;  $A^1 A^2$  : groupes attracteurs)

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.



Dithioacétal



Dithioacétal de cétène

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 [148-152].

Les gem- dithioacétals de cétène sont aisément préparés à partir de cétones, d'aldéhydes ou de méthylènes activés [153-158]. Ces composés sont utilisés en synthèse organique comme intermédiaires réactionnels. A notre connaissance, ils n'ont jamais fait

l'objet d'études sur l'inhibition de la corrosion.

C'est dans des objectifs de recherche de nouveaux inhibiteurs de corrosion que nous avons préparé divers dithioacétals de cétène. Le groupement dithioalkyle, qui exerce un effet électrodonneur sur la double liaison C=C, est associé à deux groupes électroattracteurs. De nombreux travaux, consacrés aux inhibiteurs organiques de corrosion en milieux acides, portent sur la recherche de nouvelles molécules de forte polarisabilité et possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

D'une manière générale, nous avons été amené à modifier progressivement la structure d'un composé de base, doué d'efficacité inhibitrice. Les synthèses ont été conduites en tenant compte des résultats des tests d'inhibition réalisés progressivement au cours de notre travail.

Nous présentons dans ce second chapitre de notre mémoire, les résultats des préparations des dithioacétals de cétène.

## **II.1. PREPARATION DES SUBSTRATS**

### **II.1.1. Principe des préparations**

Diverses méthodes permettent d'accéder aux dithioacétals de cétène. Compte tenu des structures recherchées, substituées par deux groupes électroattracteurs, nous avons essentiellement utilisé la méthode de préparation faisant appel à des méthylènes activés dans les substrats de départ. La méthode générale de synthèse est représentée sur le schéma 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 [159], le tertio-butylate de potassium dans un mélange éther-dioxane [160], le carbonate de potassium dans le DMF [161], l'hydrure de sodium dans le DMF [162] ou le DMSO [163].

Les deux atomes de soufre sont introduits par l'intermédiaire du sulfure de carbone qui réagit comme électrophile vis-à-vis du carbanion **2** (Schéma 1). En raison de

l'effet électroattracteur du groupe thioxo, l'acidité de l'hydrogène méthylinique de **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 électroattracteurs  $A^1$  et  $A^2$  et par celle des substituants alkyles R.

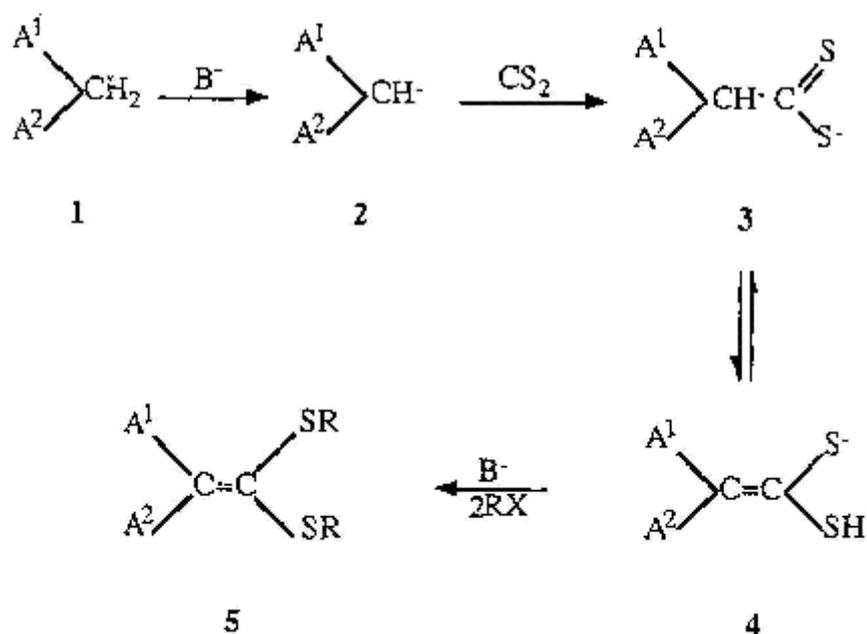


Schéma 1

### II.1.2. Préparation des 1-3-dithiétanes

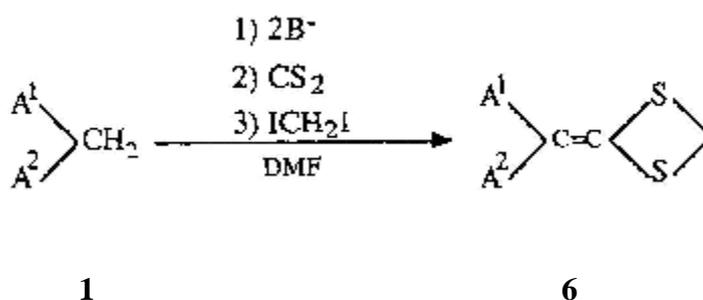


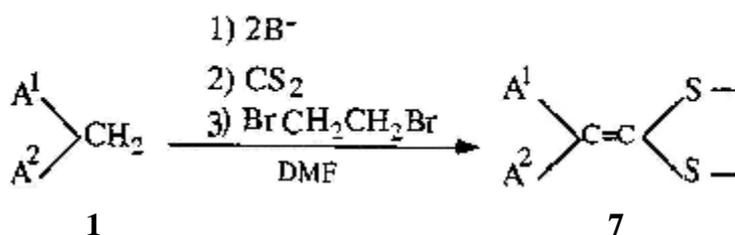
Schéma 2

Les 1,3-dithiétanes sont des hétérocycles à quatre chaînons contenant deux atomes de soufre [152, 157, 164]. Nous avons préparé les 1,3-dithiétanes **6** en alkylant, dans le DMF, les dianions dithiolates précurseurs à l'aide du diiodométhane (Schéma 2). Les substrats de départ sont tous des méthylènes diactivés commerciaux. Les réactions conduisent aux produits attendus avec des rendements de 70 à 90%. Le méthyl 2-(1,3-dithiétan-2-ylidène)-3-oxobutanoate (composé) **6** ( $A^1 = \text{COMe}$ ,  $A^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ ) est préparé comme prototype de ces produits. Ce dernier est un composé cristallisé jaune pâle.

A priori, les composés **6** offrent des avantages dans une perspective d'utilisation comme inhibiteurs de la corrosion. Ces composés présentent la structure générale d'une molécule organique de la corrosion acide : un système d'électron; (double liaison C=C) comportant à ses extrémités des groupements contenant des hétéroatomes.

Lorsque les substituants de la double liaison C=C sont peu volumineux, et constituent des groupements électroattracteurs et électrodonneurs, ce qui est le cas du composé **6**, les substances pourraient de ce fait prétendre à une forte polarisabilité, ce qui est favorable à une bonne efficacité inhibitrice en milieu acide.

### II.1.3. Préparation des 1.3-dithiolanes



**Schéma 3**

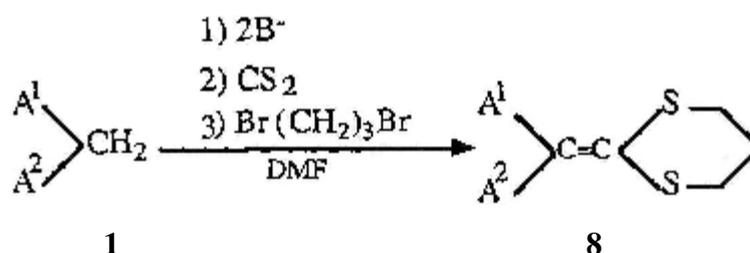
Les 1,3-dithiolanes sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons comportant deux atomes de soufre. De très nombreuses structures ont été décrites dans la littérature [152, 154, 160-163, 165, 166] car ces intermédiaires utilisés en synthèse

organique sont thermodynamiquement plus stables que les 1,3-dithiétanes. Nous avons préparé les composés **7**, rassemblés dans le tableau II.1, en réalisant l'alkylation des dianions dithiolates précurseurs à l'aide du 1,2 dibromoéthane (Schéma 3). Les rendements sont généralement supérieurs à 60 % et tous les composés obtenus, à l'exception de **7e**, sont des solides cristallisés blancs ou légèrement colorés (jaune). Les composés **7a** à **7e** contiennent les mêmes substituants électroattracteurs que les 1,3-dithiétanes **6** correspondants et présentent donc les mêmes avantages potentiels en tant qu'inhibiteurs de corrosion acide.

**Tableau II.1.** Caractéristiques des 1,3-dithiolanes **7** préparés

N° des Composés	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	Fusion (°C)
7a	-COMe	-CO <sub>2</sub> Me	84
7b	-COMe	-COMe	140
7c	-CO <sub>2</sub> Me	-CO <sub>2</sub> Me	71 Lit 72 [160]
7d	-CN	-CO <sub>2</sub> Me	146 Lit 147 [160]
7e	-CN	-CN	202 Lit 203 [160]

#### II .1.4. Préparation des 1.3-dithianes **8**



**Schéma 4**

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 diélectrophiles fonctionnalisés [152, 165, 167-171]. Pour notre part, nous sommes limité à la synthèse des composés **8a** à **8d** rassemblés dans le tableau II.2, en

faisant appel au 1,3 dibromopropane pour réaliser l'alkylation des dianions dithiolates intermédiaires (Schéma 4). Les composés obtenus sont tous des solides blancs ou jaune pâle. Par rapport aux 1,3 dithiétanes **6** ou aux 1,3-dithiolanes **7**, les 1,3-dithianes **8** conservent, dans des perspectives d'applications en inhibition, les avantages d'une efficacité prétendue et d'un faible encombrement.

**Tableau II.2.** *Caractéristiques des 1,3 dithianes 8 préparés*

N° des Composés	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	Fusion (°C)
8a	-COMe	-CO <sub>2</sub> Me	84
8b	-COMe	-COMe	98
8c	-CN	-CO <sub>2</sub> Me	158
8d	-CN	-CO <sub>2</sub> Et	93

## II.2. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE

Pour un certain nombre d'entre eux, les substrats préparés **6**, **7** et **8** étaient déjà décrits dans la littérature (Tableaux 1 et 2). Les méthodes de synthèse utilisées sont réputées non ambiguës. Nous avons cependant vérifié par spectroscopies RMN et IR que les composés préparés possédaient les structures attendues.

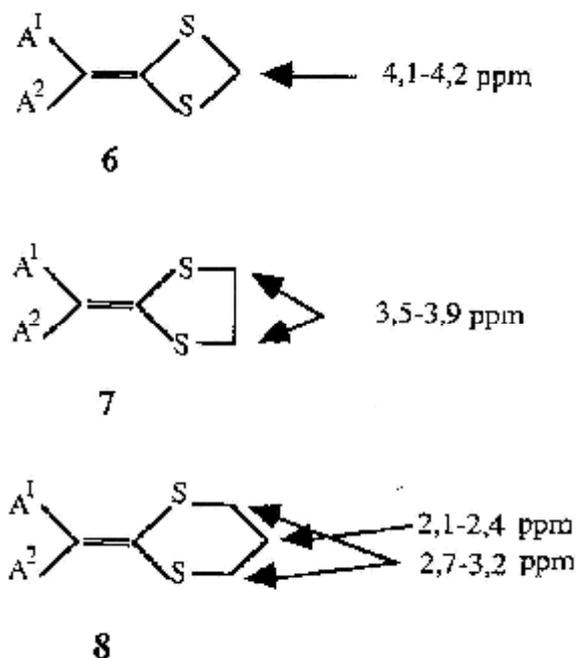
### II.2.1. Spectroscopies RMN

#### II.2.1.1. RMN <sup>1</sup>H

L'attribution des signaux des spectres RMN <sup>1</sup>H ne présente pas d'ambiguïté. Les déplacements chimiques des groupes électroattracteurs A<sup>1</sup> et A<sup>2</sup> des composés **6**, **7** et **8** sont peu modifiés par rapport à ceux des composés à méthylène activé de départ 1.

Les différents hétérocycles 1,3-dithiétanes, 1,3-dithiolanes et 1,3-dithianes ; sont identifiés par leurs signaux caractéristiques présentés dans le Schéma 5. Pour les

composés **6** la littérature indique que le déplacement chimique est de 4,1 – 4,2 ppm (singulet) pour les 2H adjacents aux atomes de soufre [157]. En ce qui concerne les composés **7**, les 4H conduisent parfois à un singulet vers 3,5 ppm [161], ou à un multiplet [162], Enfin, pour les composés **8**, les 4H adjacents aux atomes de soufre résonnent vers 2,7-3,2 ppm sous forme de deux triplets. Les signaux des 2H en  $\beta$  des atomes de soufre sortent vers 2,1-2,4 sous forme de quadruplet [161].



**Schéma 5.** Déplacements chimiques en RMN  $^1H$

### II.2.1.2. RMN $^{13}C$

La spectroscopie RMN  $^{13}C$  confirme les structures attendues. Nous avons rassemblé dans le schéma 6 les déplacements chimiques observés pour quelques composés caractéristiques. Les carbones adjacents aux atomes de soufre résonnent vers 36 ppm, conformément aux données de la littérature [172]. On peut remarquer, quelle soit la structure, une différence d'environ 50 ppm entre les déplacements chimiques des deux carbones éthyléniques. Cette différence est compatible avec un transfert de charge intramoléculaire qui est plus important pour **6** que pour **7a** et **8a**. De même, le déplacement chimique des carbonyles des composés **6**, **7a** et **8a**, montre qu'il y a une plus grande densité de charge sur le carbonyle de **6** que sur le carbonyle de **7a** ou **8a**.

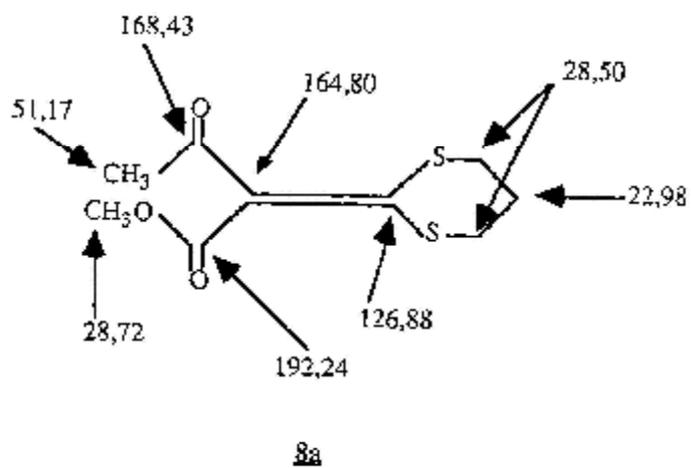
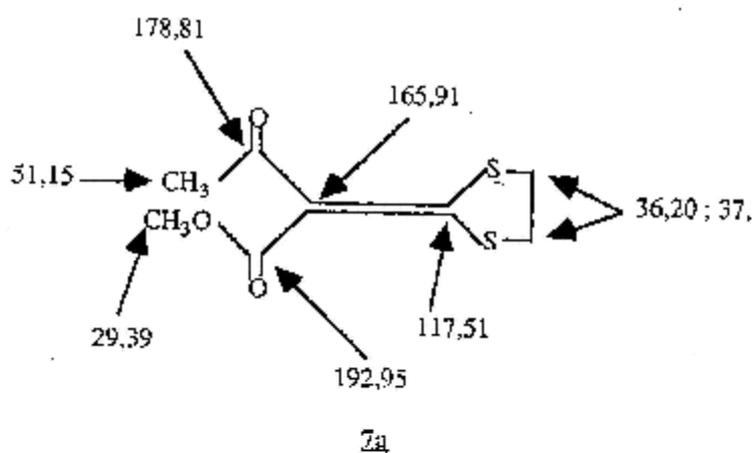
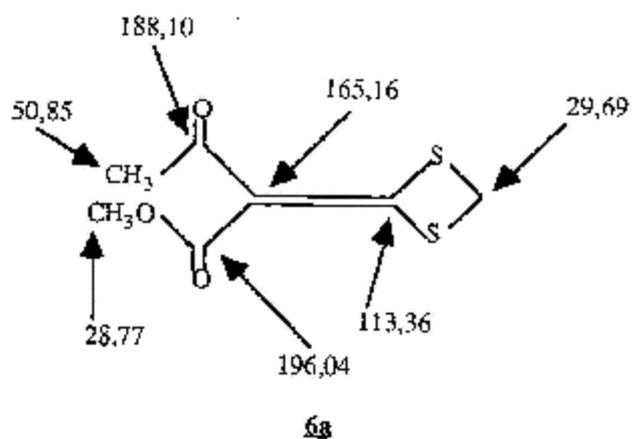


Schéma 6

## II.2.2. Spectroscopie IR

La spectroscopie I.R. confirme la présence des groupements électroattracteurs cyano, carbonyle ou ester. Les vibrations correspondantes sont observées respectivement vers 2200. 1620 et 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

## II.3. Conclusion du chapitre II

Les composés **6**, **7** et **8**, dont la structure générale est celle d'un dithioacétal de cétène cyclique substitué par deux groupements électroattracteurs, présentent un potentiel intéressant dans la perspective d'une utilisation en inhibition de la corrosion. Ces composé; sont en effet aisément synthétisés, avec une large diversité de structures moléculaires aussi bien en ce qui concerne la nature des substituants électroattracteurs que celle du cycle électrodonneur comportant deux atomes de soufres. Cette diversité de structure garantit statistiquement l'accès à quelques substances inhibitrices de la corrosion.

Cette méthode de synthèse décrite par Thuillier et Vialle [159] est suffisamment générale pour pouvoir être appliquée à la préparation des inhibiteurs de corrosion que certain d'entre eux (**6**, **7a**, **7b**, **8b** et **9**) seront testés dans la suite de ce travail. La facilité du mode opératoire, le faible coût des matières premières, les rendements élevés font que d'importantes quantités de produits peuvent être préparées. Une utilisation industrielle est donc envisageable. La diversité des substituants permet en outre d'envisager l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

A notre connaissance, les composés décrits dans le présent chapitre n'ont jamais fait l'objet d'aucune étude de leurs propriétés inhibitrices.

## **II.4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Au cours de notre travail, les techniques suivantes ont été utilisées lors de la synthèse, la purification ou la caractérisation des produits préparés.

### **II.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Avance DPX (Bruker) ( $^1\text{H}$  à 250 MHz et  $^{13}\text{C}$  à 60 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les constantes de couplages J sont exprimées en hertz (Hz). En RMN  $^1\text{H}$  elles sont relatives à des couplages proton-proton et en RMN  $^{13}\text{C}$  à des couplages carbone-proton. Les abréviations suivantes sont utilisées pour préciser la multiplicité des signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet ou massif non analysable), dd (doublet dédoublé). Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  ont généralement été enregistrés en découplage total, sauf indication contraire.

### **II.4.2. Spectroscopie infra-rouge (IR)**

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 Series. Les échantillons ont été examinés, en suspension dans le nujol, entre deux pastilles de bromure de potassium. Les fréquences des bandes d'absorption sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.4.3. Point de fusion**

Les points de fusion ont été déterminés sur un banc chauffant de KOFLER.

### **II.4.4. Chromatographies**

Le suivi des réactions et le contrôle de la pureté des produits ont été réalisés par chromatographie en phase liquide sur couche mince (CCM). Ces analyses chromatographiques ont été effectuées sur des plaques de gel de silice MERCK 60 F 254, de 0,2 mm d'épaisseur, sur support d'aluminium.

Les produits incolores ont été révélés par de la lumière UV (longueur d'onde 254 ou 365 nm).

## II.5. PREPARATION DES SUBSTRATS

### II.5.1. Mode opératoire générale

Dans un ballon tricol balayé par un courant d'azote et muni d'une ampoule à brome, une suspension de  $K_2CO_3$  (42 g; 0,3 mol) et du composé à méthylène activé **1** (0,1 mole) dans 50 mL de DMF est agitée magnétiquement. Le sulfure de carbone (9 mL; 0,15 mole) est additionné en une seule fois, à la température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 10 min avant l'ajout du réactif diélectrophile (0,12 mole) réalisé goutte à goutte pendant 20 min. Après 7 heures d'agitation à la température ambiante, 500 mL d'eau glacée sont additionnés au mélange réactionnel. Le précipité jaune qui se forme est filtré, séché puis recristallisé dans l'éthanol. Pour la préparation des composés **6**, **7** et **8** les diélectrophiles utilisés sont respectivement le diiodométhane, le 1,2-dibromoéthane et le 1,3-dibromopropane. Pour la préparation des composés **9** la réaction de méthylation a été réalisée par l'emploi du diméthyle sulfate. Les composés à méthylène activé  $A^1CH_2-A^2$  **1** et le diméthyle sulfate sont des produits commerciaux.

### II.5.2. Caractéristiques des composés préparés

**6.**  $A^1 = COMe$ ,  $A^2 = CO_2Me$ :

Methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-oxobutanoate

Rendement : 86 %

Fusion : 116 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $cm^{-1}$ ) 1617 (C=O, COMe); 1697 (C=O, CO<sub>2</sub>Me)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS):

2,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 3,81 (s, 3H, OMe); 4,09 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-S)

RMN <sup>13</sup>C : (22,50 MHz. CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS):

Découplage total : 28,77 (s, CH<sub>2</sub>-S); 29,77 (s, OCH<sub>3</sub>) ; 50,85 (s, CH<sub>3</sub>CO);

113,36 (s, C=C-S); 165,16 (s, C=C-CO); 188,10 (s, COMe) , 196,04 (s, CCO<sub>2</sub>Me).

**7a.**  $A^1 = COMe$ ,  $A^2 = CO_2Me$ :

Methyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate

Rendement : 84 %

Fusion : 84 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1630 (C=O, COMe); 1684 (C=O,  $\text{CO}_2\text{Me}$ )

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

2,42 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3,34 (s, 4H); 3,87 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  : (22,50 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

36,30 (s,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ); 37,36 (s,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ); 117,51 (s,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{-S}$ ); 165,91 (s,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{-CO}_2\text{Me}$ ); 179,48 (s,  $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}$ ); 192,95 (s,  $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ).

7b.  $\text{A}^1 = \text{COMe}$ ,  $\text{A}^2 = \text{COMe}$ :

3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2-4-dione

Rendement : 87 %

Fusion : 140 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1625 (C=O, COMe).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

2,48 (s, 6H,  $2\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3,34 (s, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  : (22,50 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

Découplage total: 37,20 (s, 2C,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ); 51,25 (s, 2C, 2OMe); 109,11 (s,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{-S}$ ); 164,75 (s,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{-COMe}$ ); 174,69 (s, 2C, 2  $\underline{\text{C}}\text{OMe}$ ).

7c.  $\text{A}^1 = \text{A}^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ :

2-[1,3]Dithiolan-2-ylidene-malonic acid ester

Rendement : 88 %

Fusion : 69 °C (EtOH) Lit. 72 [11]

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1688 (C=O,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

3,42 (s, 4H); 3,80 (s, 6H, 2OMe).

RMN  $^{13}\text{C}$  : (22,50 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

Découplage total: 37,20 (s, 2C,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ); 51,25 (s, 2C, 2OMe); 109,11 (s,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{-S}$ ); 164,75 (s,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{-CO}_2\text{Me}$ ); 174,69 (s, 2C, 2  $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$ ).

7d.  $\text{A}^1 = \text{CN}$ ,  $\text{A}^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ :

Cyano-[1,3]dithiolan-2-ylidene-acetic acid methyl ester

Rendement : 78 %

Fusion : 146 °C (EtOH) Lit. 147 °C [11]

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1703 (C=O,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 2203 (CN).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

3,62 (m, 4H); 3,83 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

7e.  $\text{A}^1 = \text{A}^2 = \text{CN}$ :

2-[1,3]Dithiolan-2-ylidene-malononitrile

Rendement : 81 %

Fusion : 202 °C (EtOH) Lit. [11] F = 204 °C

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2211 (CN).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

3,80 (s, 4H).

8a.  $\text{A}^1 = \text{COMe}$ ,  $\text{A}^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ :

2-[1,3]Dithian-2-ylidene-3-oxo-butyric acid methyl ester

Rendement : 85 %

Fusion : 84 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1620 (C=O, COMe); 1692 (C=O,  $\text{CO}_2\text{Me}$ )

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

2,27 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,25 (q, 2H,  $J^1 = 7,6$  Hz); 2,91 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J^1 = 7,6$  Hz); 2,95 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J^1 = 7,6$  Hz); 3,83 (s, 3H, OMe).

RMN  $^{13}\text{C}$  : (22,50 MHz.  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

Découplage total: 22,98 (s, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -S); 28,50 (s, 2C, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -S); 28,72 (s, OMe); 51,17 (s,  $\text{CH}_3$ -CO); 126,88 (s, C= $\text{C}$ -S); 164,80 (s, C= $\text{C}$ - $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 168,43 (s, OC- $\text{CH}_3$ ); 192,24 (s, 2  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

8b.  $\text{A}^1 = \text{A}^2 = \text{COMe}$ :

3-[1,3]Dithian-2-ylidene-pentane-2,4-dione

3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2-4-dione

Rendement : 92 %

Fusion : 102 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1621 (C=O, COMe).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

2,32 (s, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ); 2,34 (m, 2H); 2,98 (t, 4H,  $J^1 = 7,16$  Hz).

**8c.**  $A^1 = \text{CN}$ ,  $A^2 = \text{CO}_2\text{Me}$ :

Cyano-[1,3]dithian-2-ylidene-acetic acid methyl ester

Rendement : 81 %

Fusion : 158 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2207 (CN); 1697 (C=O,  $\text{CO}_2\text{Me}$ )

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

2,12 (q, 2H,  $J^1 = 7,6$  Hz); 2,77 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J^1 = 7,06$  Hz); 2,82 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J^1 = 7,06$  Hz); 3,73 (s, 3H, OMe).

**8d.**  $A^1 = \text{CN}$ ,  $A^2 = \text{CO}_2\text{Et}$ :

Cyano-[1,3]dithian-2-ylidene-acetic acid ethyl ester

Rendement : 87 %

Fusion : 93 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2209 (CN); 1700 (C=O,  $\text{CO}_2\text{Et}$ )

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

1,32 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J^1 = 7,23$  Hz); 2,30 (m, 2H,  $J^1 = 7,6$  Hz); 3,10 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J^1 = 7,6$  Hz); 3,20 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J^1 = 7,6$  Hz); 4,30 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J^1 = 7,23$  Hz).

**9.**  $A^1 = A^2 = \text{COMe}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ :

3-[Bis (methylthio) methylene] pentane-2-4-dione

Rendement : 85 %

Fusion : 74-76 °C (EtOH)

I.R.: (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1620 (C=O, COMe).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ):

2,48 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3,84 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ).

## ***CHAPITRE III***

# ***ETUDE DE LA CORROSION DU CUIVRE ET DE SON DEPOT ELECTROLYTIQUE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE NITRIQUE***

## CHAPITRE III

# ETUDE DE LA CORROSION DU CUIVRE ET DE SON ELECTRODEPOSITION DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE NITRIQUE

## INTRODUCTION

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques. Il est notamment le matériau conducteur par excellence des équipements électriques et électroniques [173]. Plus récemment, il est très employé dans l'industrie du circuit imprimé [174-176]. Le cuivre est un métal relativement noble, son oxydation ou sa dissolution nécessite l'emploi d'oxydants forts.

La dissolution chimique et l'électrodéposition constituent les principales réactions utilisées pendant la fabrication des équipements électroniques. Les bains de dissolution de ce métal, sont généralement formulés à base d'un oxydant puissant  $\text{HNO}_3$ .

Il est bien connu que les propriétés oxydantes de l'acide nitrique sont plus fortes que celles du proton [177]. De ce fait, il permet la dissolution ou la corrosion des métaux relativement nobles. De telles réactions ont été étudiées et en particulier la corrosion du cuivre [178-188]. Turrentine [189] s'interrogeait sur le produit final de la réduction d' $\text{HNO}_3$  sur le cuivre, il concluait qu'en présence des ions cuivre (II), le NO est le produit principal, mais c'est le  $\text{NH}_3$  qui devient prépondérant en absence de ces derniers. Smol'yaninov [190] a conclu que la vitesse de corrosion augmente avec la concentration et la température. Certains auteurs [191,192] supposaient que la corrosion du cuivre conduit à la formation d'oxydes. Repa et coll. [193] ont proposé un mécanisme de dissolution de cuivre en milieu acide nitrique, semblable à celui d'une réaction en chaîne dans lequel l'étape de propagation est celle produisant l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'azote avec libération de chaleur, cette chaleur dégagée, active les molécules d' $\text{HNO}_3$ . Ces derniers réagissent à leur tour avec celles d' $\text{HNO}_2$ . Milyutin et Shul'tin [194] ont conclu qu'en solutions diluées d'acide nitrique, l'oxydation du cuivre est une réaction électrochimique par contre, en milieu concentré, elle devient une réaction chimique. El-Cheikh et coll. [195] ont rapporté dans leur travail que la dissolution du cuivre dans les solutions aqueuses d'acide nitrique a lieu en deux étapes.

La première étape est une cinétique d'ordre un, par rapport à la concentration en  $\text{HNO}_2$ , Contrôlée par le phénomène d'adsorption- désorption. La seconde est une cinétique d'ordre zéro, par rapport à la concentration en acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ), gouvernée Par la diffusion. Sur la base des résultats obtenus en utilisant la technique du disque tournant, Hùlya Demir et coll. [196] ont présenté une équation cinétique décrivant la dissolution du cuivre métallique en milieu acide nitrique. Plusieurs auteurs [197-200] ont attribué le rôle de catalyseur à l'acide nitreux lors de la dissolution du cuivre dans les solutions aqueuses d'acide nitrique.

Il a été reporté dans la littérature que la dissolution du cuivre en milieu acide nitrique s'effectue selon un mécanisme autocatalytique. Pendant la première étape de ce mécanisme,  $\text{HNO}_2$  se forme et agit par la suite en tant que catalyseur. Ce mécanisme permet l'explication de curieuses observations telles que la diminution de la vitesse de corrosion par agitation [178,201,202] ou par ajout de  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  [203]. Où l'acide nitreux est, respectivement éloigné ou détruit chaque fois qu'il est formé à la surface du métal. Peu de travaux ont été consacrés à l'étude de la réduction cathodique de l'acide nitrique en solutions aqueuses. Inversement, la réduction cathodique des ions nitrates a fait l'objet de nombreuses études. Cependant, il a été établi que la réduction de l'acide nitrique sur des matériaux cathodiques tels que l'acier [204] ou le graphite [205] conduit en  $\text{HNO}_2$  qui n'est pas stable en solutions acides.

Malgré tous ces travaux concernant le mécanisme de la dissolution du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$ , il est surprenant de constater que la littérature ne présente pas de preuves expérimentales sur la nature des intermédiaires. Ce travail a été réalisé dans la perspective d'observer et de mettre en évidence par méthodes électrochimiques, l'existence d'espèces électroactives, issues de la dissolution du cuivre dans les solutions aqueuses d'acide nitrique, jouant un rôle prédominant dans les processus du mécanisme autocatalytique de cette dissolution et, essayer de se rapprocher de la nature de ces produits.

## III.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### III. 1.1. Matériau et solutions

Les solutions d'acide nitrique ont été préparées à partir de HNO<sub>3</sub> 65% (Merck) et d'eau distillée. Pour les essais de perte de poids, les échantillons de cuivre (99,9% Prolabo ou d'Aldrich) étaient constitués de plaques de surface définie. Le CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (Acros) a été employé pour le dépôt électrolytique du cuivre. Le NaNO<sub>2</sub> (98 %, Prolabo) et le NH<sub>2</sub>OH.HCl (98 %, Prolabo) ont été ajoutés dans les solutions pendant la recherche d'espèces intermédiaires issues de la réduction d'acide nitrique. Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes.

### III.1. 2. Mesures gravimétriques

#### III.1. 2. 1. Essais de corrosion

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 mL. Un bain Marie (Kottermann Labortechnik) à été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 200 mL. Les échantillons sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire de dimensions 2,5 cm × 2 cm × 0.1 cm. Avant chaque essai, l'échantillon subit un polissage chimique (décapé à l'acide nitrique concentré pendant 15 sec.), puis rincé à l'eau distillée, nettoyé et dégraissé dans l'éthanol, séché à l'air libre et finalement pesé. L'erreur relative sur la perte de poids était de ± 2%. Les essais de perte de masse sont réalisés à la température 25 ± 1 °C

#### III. 1. 2. 2. Mesure de la vitesse de corrosion

Le contrôle de la perte de masse d'échantillons de cuivre est effectué grâce à une balance de précision (Sartorius BL 60S). La vitesse moyenne de corrosion du cuivre ( $V_{\text{corr}}$ ) est évaluée à partir de la détermination de la perte de masse ( $W_t$ , mg/cm<sup>2</sup>) et traduite par mm /an selon l'équation (1) :

$$V_{\text{corr}} = 3.54 \times 10^4 \times \frac{W_t}{t} \quad (1)$$

où  $t$  est le temps d'exposition des échantillons à la solution corrosive (en seconde).

L'efficacité inhibitrice ( $\epsilon$ ) des composés est calculée en utilisant l'expression (2):

$$\varepsilon \% = \left( 1 - \frac{V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

dans laquelle  $V_{\text{corr}}$  et  $V'_{\text{corr}}$  présentent les vitesses moyennes de corrosion du cuivre, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

### III.1. 3. Mesures électrochimiques

#### III.1.3.1. Voltammétrie

Les études voltammétriques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat EG&G 362 équipé d'un enregistreur XY (KIPP et ZONEN). L'électrode de travail était un disque stationnaire ou rotatif de carbone vitreux de 3 mm de diamètre ou de platine de 2 mm de diamètre ou de cuivre de 5 mm de diamètre (Radiomètre de RDJ analytique). Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS). L'électrode auxiliaire était constituée d'un barreau de graphite. L'électrode de travail était nettoyée par polissage sur des papiers abrasifs de grains différents. La désoxygénation des solutions était assurée par un barbotage d'azote pendant 45 minutes. Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

#### III. 1.3.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiodynamique. Les mesures sont réalisées dans une cellule en verre Pyrex à trois électrodes, thermostatée et à double paroi (Tacussel type CEC/TH), avec une contre électrode en carbone vitreux (Tacussel type CV 12) et une électrode au calomel saturée (ECS) (Tacussel XR100) comme électrode de référence, positionnée à l'extérieur de la cellule. Le contact avec l'électrolyte est assuré à l'aide d'un capillaire de Luggin rempli d'une solution de KCl saturée. L'électrode de travail, constituée de cuivre (Tacussel type Cu 12), ayant la forme d'une tige, présente une surface de travail de 1,381 cm<sup>2</sup>.

Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat Radiometer (PGP201), relié à un ordinateur PC (HP Vectra 5/75) qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées grâce au logiciel VoltaMaser1. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, potentiodynamique, sont enregistrées à une

vitesse de balayage de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , après 30 mn d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (*bc*) et anodiques (*ba*) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

L'efficacité inhibitrice ( $\epsilon'$ ), peut aussi être calculée en appliquant la relation (3):

$$\epsilon' \% = \left( 1 - \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

dans laquelle  $i_{\text{corr}}$  et  $i'_{\text{corr}}$  sont les densités de courant de corrosion du cuivre, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

### III.1.3.3. Etude d'une couche mince

L'étude anodique d'une couche mince de cuivre en solution aqueuse d'acide nitrique contenant du sulfate de cuivre a été effectuée. Un potentiel constant de  $-0,18 \text{ V/ECS}$  a été appliqué pendant des périodes de 30 s, 60s, 90 s, 120 s, et 180 s, conduisant à des dépôts de cuivre d'épaisseurs différentes. Les essais ont été réalisés à la température ambiante dans une cellule à trois électrodes [206]. Avant chaque essai, la surface de l'électrode est polie aux papiers abrasifs au carbure de silicium de grade allant de 180 à 1000; puis rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée dans l'acétone et finalement séchée à l'air chaud pulsé.

### III. 1. 3. 4- Etude à la microbalance à cristal de quartz

Les variations de masses ont été mesurées à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz (EG&G). Le cristal de quartz, recouvert d'une électrode de platine de  $0,20 \text{ cm}^2$ , Présentait une coupe AT et résonnait à la fréquence de 9 MHz. La fréquence du cristal était enregistrée simultanément avec le potentiel de l'électrode et le courant grâce à un ordinateur interfacé à un analyseur de fréquence (SEIKO EG&G QCA-917) et à un potentiostat (EG&G 273A). Les variations de masse ont été calculées à partir de la variation de fréquence selon la relation de Sauerbrey [207] (Equation 4). Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS). L'électrode auxiliaire servant à fermer le circuit était constituée d'un fil de

platine. La désoxygénation des solutions était assurée par un barbotage d'azote. Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

$$\Delta m = \frac{\Delta f \cdot N \cdot r_q \cdot s}{f_0^2} \quad (4)$$

$\Delta m$  : Variation de masse (en g)

$\Delta f$  : Variation de fréquence (en Hz)

$N$  : Coefficient de cisaillement du quartz ( $1,65 \cdot 10^5$  Hz.cm)

$r_q$  : Masse volumique du quartz ( $2,648$  g.cm<sup>-3</sup>)

$s$  : Surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>)

$f_0$  : Fréquence de résonance fondamentale du cristal ( $8,8 \cdot 10^6$  Hz)

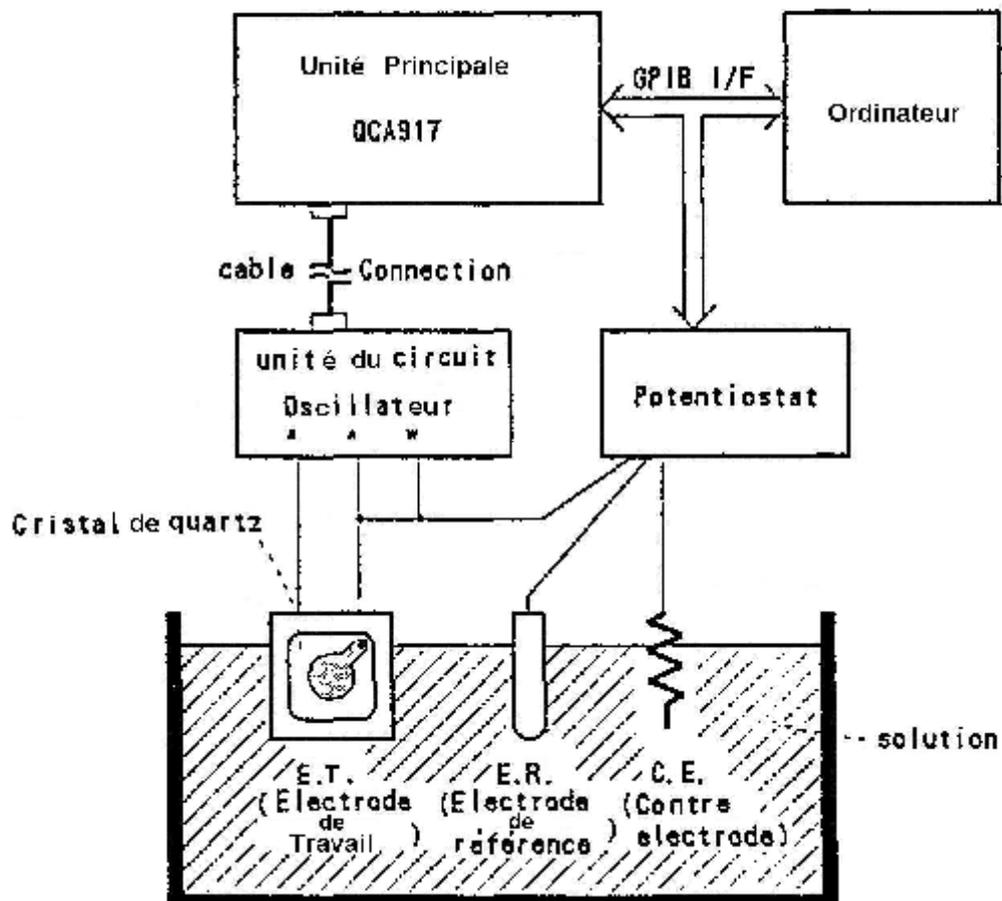


Figure III.1. Montage pour les études intégrant la microgravimétrie (EQCM).

## **III.2. ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES**

### **III.2.1. Le Cuivre**

Avec l'or, le seul métal naturellement coloré. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre : 55 g à la tonne .Présence dans les organismes vivants : 1 à 10 milligrammes par kg. Dans cette section nous allons passer en revue quelques unes de ces propriétés.

#### *III.2.1.1. Propriétés électriques*

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité. La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724 microhm. cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure. La conductibilité du cuivre est, par définition, égale à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard). Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point (environ 106 IACS).

La solidité du fil cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique, dans la distribution de l'énergie électrique, dans la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques.

A titre d'exemple, 95 % des fils conducteurs d'un Airbus sont en cuivre. Si une très haute fiabilité de contact est nécessaire, comme dans un satellite, on envisage alors une dorure, une argenture ou un étamage : le cuivre s'adapte très bien à ces revêtements de surface.

#### *III. 2.1.2. Conductibilité thermique*

Le cuivre étant le métal usuel conduisant le mieux la chaleur, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz : chauffe-eau ou chaudières murales, radiateurs de véhicules, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques, nucléaires. Ce dernier exemple représente environ 200 tonnes d'alliages de cuivre pour 1000 mégawatts installés.

### III. 2.1.3. Aptitude à la constitution d'alliages

La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre, et peuvent constituer avec lui des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. On peut introduire dans le cuivre jusqu'à 100 % de nickel, 40 % de zinc, 25 % d'étain et 15 % d'aluminium. Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense.

### III. 2.1.4. Résistance à la corrosion

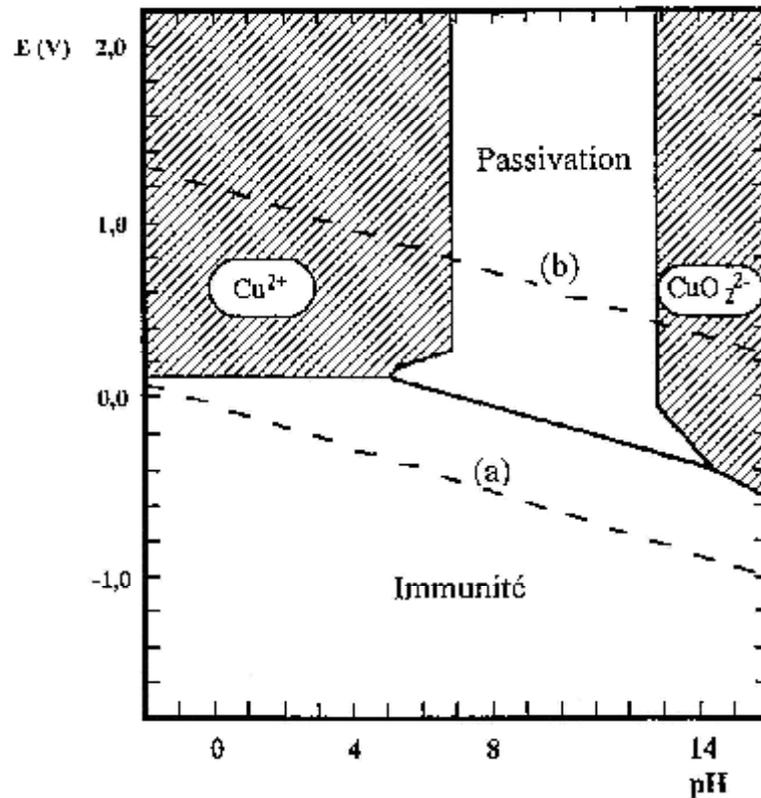
Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieu aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimiques: un échange de charge électriques libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte. Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires : réaction anodique (oxydation) et réaction cathodique (réduction). Les deux réactions élémentaires se passent en même temps et avec la même vitesse. Ainsi les principes d'électroneutralité et de conservation de la matière sont respectés.

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

Pourbaix [208] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du cuivre, le diagramme potentiel-pH du système cuivre-H<sub>2</sub>O à 25°C fait apparaître trois domaines (figure III.2 et figure III.3) :

- un domaine de corrosion : en solution acide, les diagrammes prévoient de la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu<sup>+</sup> instables qui se transforment ensuite par dismutation en Cu<sup>2+</sup>, tandis qu'en solution alcalines, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ou cuprite HCuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

- un domaine de passivité : la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.



**Figure III.2.** Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C, tracé en tenant compte des espèces  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ . Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau. Les zones hachurées représentent les domaines de corrosion du cuivre (concentration du cuivre en solution :  $10^{-6}$  M).

#### III.2.1.5. Comportement du cuivre en milieu neutre, acide et alcalin

L'existence d'un domaine de stabilité du cuivre commun à celui de l'eau (figure III.3) fait apparaître le caractère noble du métal. En présence d'oxydants, il est attaqué en milieu acide ( $\text{pH} < 7$ ) ou fortement alcalin ( $\text{pH} > 13$ ), par contre il est passivé en solutions sensiblement neutres ( $\text{pH} = 7$ ) ou légèrement alcalines ( $\text{pH} < 13$ ). En présence d'oxygène dissous, le cuivre se recouvre d'oxydes. Cette couche d'oxyde devient

poreuse de couleur brune-verte. Une oxydation prolongée rend le cuivre vulnérable à la corrosion[208].

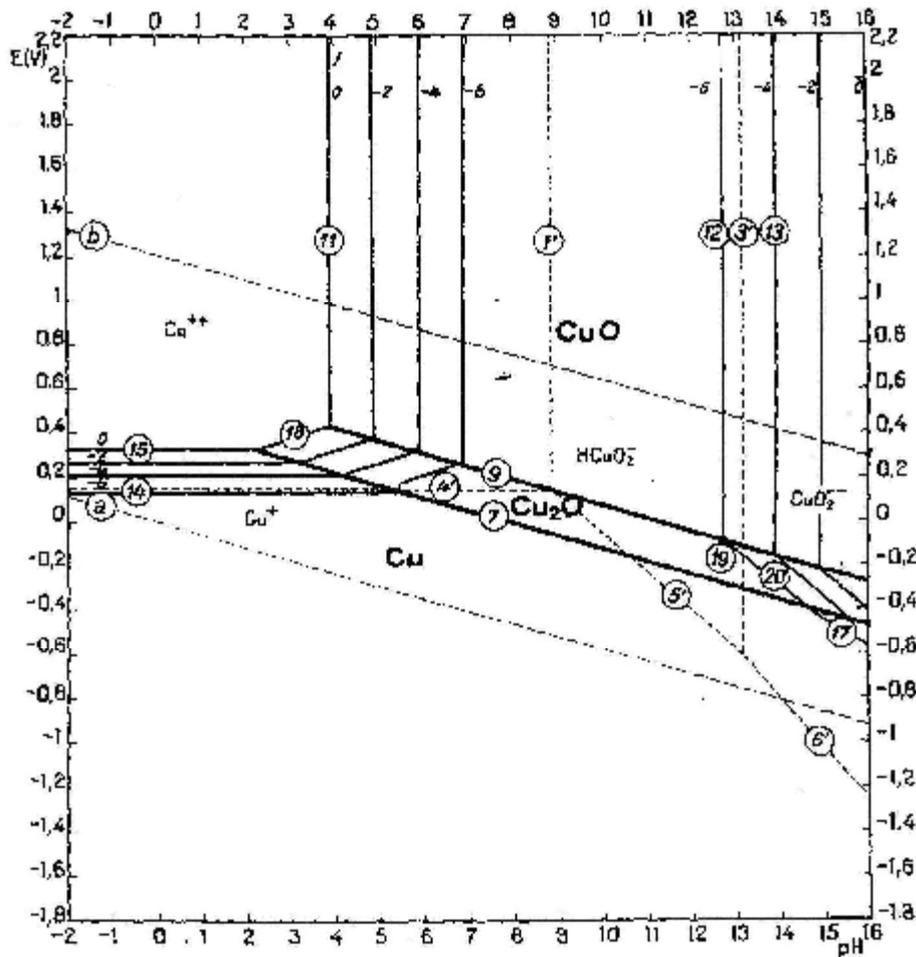


Figure III.3. Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau à 25 °C.

### III.2.2. L'acide nitrique

#### III.2.2.1. Comportement chimique

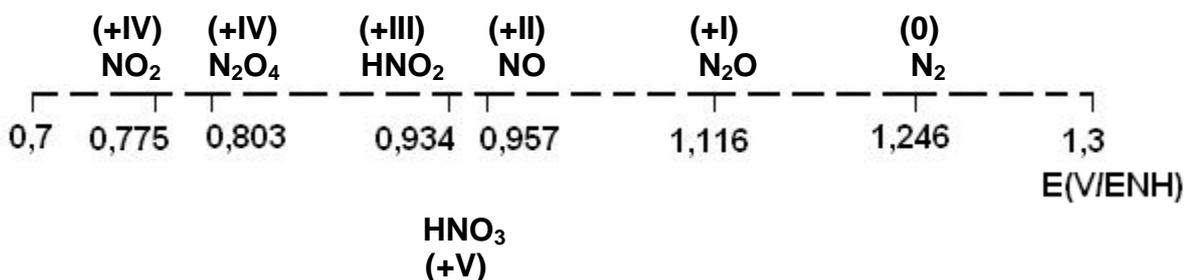
L'acide nitrique est un des composés minéraux les plus importants pour l'industrie chimique. Son utilisation principale est la fabrication des « ammonitrates » engrais azotés à base de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Il trouve aussi de nombreuses applications en tant qu'oxydant puissant. Il peut oxyder les métaux nobles tels que le cuivre et argent non attaqués par les autres acides. Nous allons illustrer ici quelques unes de ses propriétés.

### III.2.2.1.1. Caractère acido-basique

L'acide nitrique [209] est un acide fort, dont le  $pK_a$  est de l'ordre de -1,18. Si le pH est supérieur à un, l'acide nitrique est complètement dissocié. En revanche, en milieu concentré, d'une part l'acide nitrique n'est pas totalement dissocié, par exemple, pour une concentration en acide nitrique de 5M, la concentration en acide nitrique non dissocié est égale à 0,85M, et d'autre part la déshydratation de l'acide nitrique conduit à la formation de l'ion nitronium  $NO_2^+$  (pour  $HNO_3 > 10M$ ,  $NO_2^+ > 1,4 \cdot 10^{-3}M$ ) [210]. De plus, le milieu nitrique concentré est connu pour être peu stable [208], et contient de l'acide nitreux et des oxydes d'azotes ( $NO_x$ ) en équilibre avec l'acide nitrique non dissocié.

### III.2.2.1.2. Caractère redox

En milieu aqueux, les principaux potentiels standard [208] faisant intervenir l'acide nitrique (où le degré d'oxydation de l'azote est +V) sont représentés sur la figure III.4.



**Figure III.4.** Principaux potentiels standard (V/ENH) des couples redox faisant intervenir l'acide nitrique [208].

Hormis le couple  $N(V)/N(-III)$  ( $HNO_3/NH_4^+ = 0,875$  V/ENH), il faut noter que le potentiel du couple redox est d'autant plus élevé que le degré d'oxydation de la forme réduite est petit. Cette évolution thermodynamique permet de prévoir un pouvoir oxydant à l'acide nitrique d'autant plus important que le nombre d'électron échangé est important.

En réalité, deux phénomènes compliquent cette évolution qualitative. D'une part, le transfert électronique mis en jeu n'est pas rapide (réaction liquide/gaz), et l'équilibre redox est "gouverné" par la cinétique et non la thermodynamique. D'autre part, les

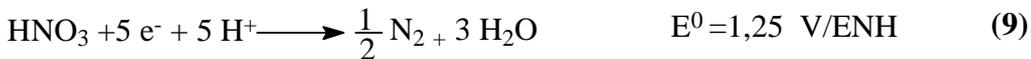
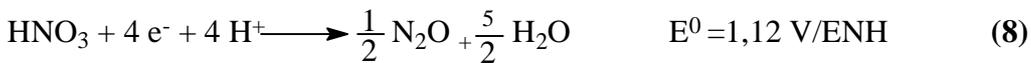
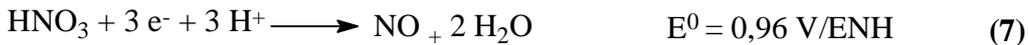
différentes formes réduites sont susceptibles de réagir entre elles. Par exemple, l'acide nitreux présente un pouvoir oxydant dans le couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  ( $E = 0,996 \text{ V/ENH}$ ), et réducteur dans le couple  $\text{NO}_2/\text{HNO}_2$  ( $E = 1,093 \text{ V/ENH}$ ).

Le point important pour la présente étude, est que le pouvoir oxydant du milieu sera essentiellement assuré par l'acide nitreux généré, plutôt que par l'acide nitrique lui-même.

### III.2.2.2. Comportement électrochimique de l'acide nitrique

#### III.2.2.2.1. Potentiel redox

L'ensemble de la littérature [211, 212, 208] mentionne l'existence thermodynamique de nombreuses réactions de réduction électrochimique conduisant à la formation de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{NH}_4^+$  suivant des processus faisant intervenir respectivement un, deux, trois, quatre, cinq ou huit électrons {5, 6, 7, 8, 9, 10}, dont les potentiels standard à 25°C sont :



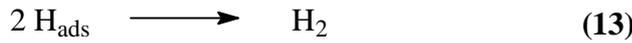
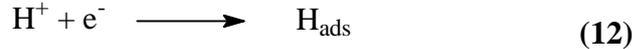
La réduction des protons en hydrogène a lieu suivant la réaction classique {11}:



Cependant, l'écriture de ces réactions avec l'acide nitrique non dissocié et pas avec l'ion nitrate est tout à fait symbolique, car les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement établis. De plus, il faut noter que les ions nitrate sont non-électroactifs, et que seule la réduction des protons et/ou de l'acide nitrique non dissocié est susceptible d'être mise en jeu.

### III. 2.2.2.2. Mécanismes

Sur une cathode en platine, Ellingham [213] a établi que la réduction des protons, en présence d'acide nitrique, peut se produire suivant les deux mécanismes parallèles {12 et 13} ou {12 et 14}:



La compétition entre ces deux mécanismes aboutit à la formation d'hydrogène et d'acide nitreux dans des proportions variables. Afin de prévoir la distribution de chacune de ces deux espèces, les données thermodynamiques suivantes ont été prises en compte :

1 - Le premier mécanisme {12 et 13} bien connu et développé par Bard [214] conduit à la réaction globale {11}. Dans ce cas, et en prenant en compte certaines hypothèses thermodynamiques, le potentiel correspondant à la réduction des protons {11} s'écrit :

$$E_{(\text{H}^+)} = \alpha + 0,058 \log [\text{H}^+] \quad (15)$$

avec  $\alpha = 0 \text{ V/ENH}$  dans les conditions standard.

Conformément à cette expression thermodynamique, il apparaît qu'une augmentation de l'acidité déplace le potentiel de réduction des protons vers les potentiels positifs, et plus le potentiel augmente, plus la formation d'hydrogène sera favorisée.

Cependant, d'autres paramètres interviennent comme la densité de courant cathodique ou la nature du matériau d'électrode (mise en jeu d'une espèce adsorbée). Par exemple [213], pour une faible acidité ( $[\text{HNO}_3] < 1\text{M}$ ), de fortes densités de courant privilégient la formation d'hydrogène {13} au détriment de la formation d'acide nitreux {14}.

2 - Le second mécanisme {12 et 14} initialement proposé par Ellingham [213], c'est-à-dire la réduction de l'acide nitrique par l'hydrogène adsorbé, conduit à la formation d'acide nitreux suivant la réaction globale {6}.

Les autres réactions de réduction de l'acide nitrique et l'évolution des produits de réduction (à l'électrode ou en solution) ont fait l'objet de nombreuses études regroupées pour l'essentiel par Ph. Viers [215].

Devant la multitude de réactions possibles, ces travaux ne sont que partiellement cités dans ce document.

### III.2.3. Produits de réduction de l'acide nitrique

#### III.2.3.1. Comportement redox de l'acide nitreux

La formation d'acide nitreux est possible, soit directement par réduction de l'acide nitrique, soit à partir d'oxyde d'azote. Cette partie décrit le comportement chimique et électrochimique de l'acide nitreux et des oxydes d'azotes.

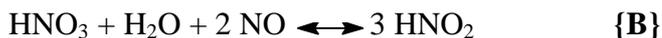
##### III. 2.3.1.1. Processus chimiques

L'acide nitreux ( $pK_a = 3,3$ ) peut être formé chimiquement à partir des oxydes d'azote (formés par réduction de l'acide nitrique) suivant les processus communément admis :

1 - Par dismutation du dioxyde d'azote {A} en milieu acide dilué car le potentiel du couple  $\text{NO}_2/\text{HNO}_2$  est supérieur à celui du couple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$  ( $E^\circ \text{NO}_2 / \text{HNO}_2 > E^\circ \text{NO}_3^- + 300 \text{ mV}$ ). Cet équilibre pourra se produire en présence de quantités notables d'acide nitreux et pour une pression partielle très faible de  $\text{NO}_2$  au-dessus de la solution [216].



2 - En présence de  $\text{NO}$ , il est possible de produire  $\text{HNO}_2$  par réduction de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NO}_2$  selon les équilibres ({B} et {C}). Toutefois, il faut noter que ce dernier équilibre n'est possible que si la phase gazeuse est concentrée en  $\text{NO}_x$  [217].



##### III.2.3.1.2. PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES

L'acide nitreux peut provenir de la réduction électrochimique de l'acide nitrique selon la réaction globale {6}.



Plusieurs mécanismes ont été proposés en plus de celui de Ellingham {12 et 14} et parmi ceux-ci :

- Horanyi [211] propose un processus {D} sur électrode de platine, mettant en jeu deux espèces adsorbées :  $\text{HNO}_3$ , suivant la réaction {E} et l'hydrogène suivant la réaction {12}.



- VETTER et SCHMID [218] quant à eux, proposent deux mécanismes de réduction de l'acide nitrique en acide nitreux. Pour le premier mécanisme, le transfert de charge met en jeu le dimère  $\text{N}_2\text{O}_4$ , alors que pour le deuxième, le transfert de charge met en jeu la formation de  $\text{NO}^+$ .

Ces mécanismes nécessitent d'une part, la présence d'acide nitreux dans la solution car il auto-catalyse la réaction, et d'autre part, une concentration d'acide nitrique supérieure à 3 M afin que ce dernier ne soit pas totalement dissocié.

### **III.3. EUDES DE LA CORROSION DU CUIVRE ET DE SON DEPOT ELECTROLYTIQUE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE NITRIQUE**

#### **III.3.1. Comportement électrochimique du cuivre en milieu acide nitrique**

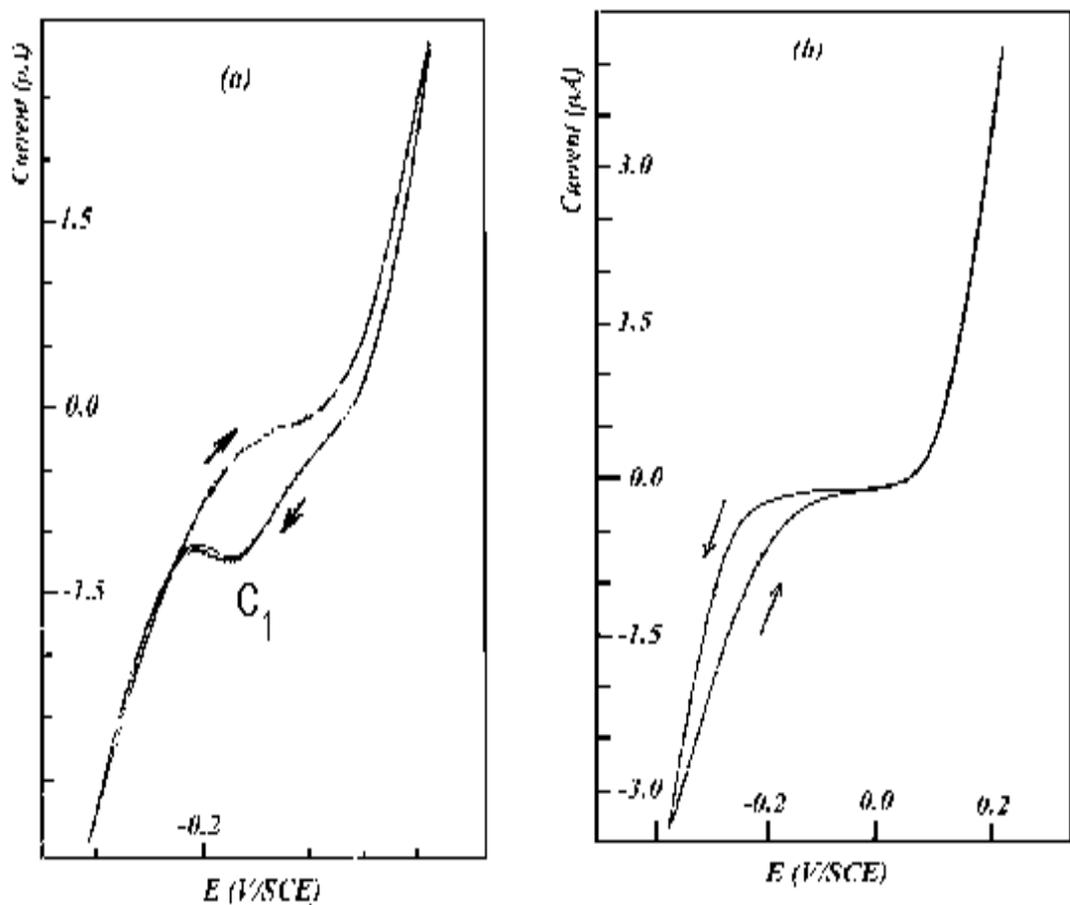
##### *III.3. 1. 1. Voltammétrie d'une électrode de cuivre*

L'oxydation d'une électrode de cuivre en solution aqueuse d'acide nitrique 1 M est représenté sur la figure III.5. On constate que l'oxydation est caractérisée par un seul pic anodique (figure III.5a) correspondant à la dissolution du cuivre métallique en  $\text{Cu}^{2+}$ . Au cours du balayage aller un premier pic cathodique ( $C_1$ ) apparaît à -0,14 V/ECS révélant la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  formés lors de l'oxydation anodique initiale du cuivre métallique selon la réaction :



Ce pic est suivi du mur cathodique qui apparaît à partir de -0,23 V/ECS indiquant la réduction de l'acide nitrique. Il est à noter qu'au cours du balayage retour le courant cathodique passe en dessous de celui créée au balayage aller. Le voltammogramme représenté sur la figure III.5b, correspond à l'étude voltammétrique qui a été effectuée sur une électrode tournante de cuivre (4000 rpm), montre deux vagues conduisant successivement à la dissolution du cuivre puis à la réduction de l'acide nitrique au cours du balayage aller. Mêmes observations sont notées lors du balayage retour des

potentiels, sauf que le courant cathodique est moins fort, indiquant ainsi que la réduction de l'acide nitrique conduit à la formation d'espèces facilement réductibles. Compte-tenu de la rotation de l'électrode, la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , produit pendant la dissolution du métal, en  $\text{Cu}$  n'est pas observée car cette rotation élimine les ions  $\text{Cu}^{2+}$  de l'interface électrode/électrolyte. Ces résultats obtenus sur la dissolution du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  lors de cette étude voltammétrique, et la réduction de ce dernier sur le cuivre décrivent bien des conditions similaires à celles décrivant la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique.



**Figure III.5.** Oxydation d'une électrode de cuivre (Disque de 2mm de diamètre)  
a)- Electrode stationnaire, b)- Electrode tournante (4000 rpm). Milieu :  $\text{HNO}_3$  1M.  
Vitesse de balayage des potentiels 50 mV/s.

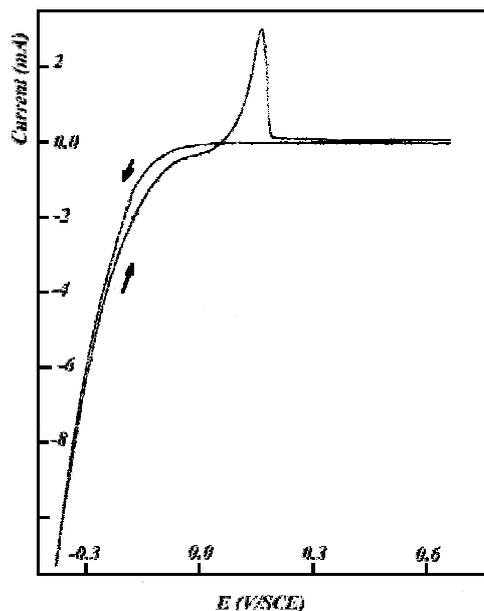
### III.3.1.2. Méthode de création in situ d'une électrode de cuivre

Les voltammogrammes relatifs à la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (qui ne sont pas présentés) montrent l'apparition d'un pic cathodique correspondant au dépôt de cuivre vers 0,0 V/ECS. La dissolution du métal s'effectue à un potentiel d'environ 0,0 V/ECS. Il a été constaté également, sur ces voltammogrammes, que la redissolution du cuivre déposé sur électrode de platine est totale dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M car les quantités d'électricité mesurées sont égales pour les réactions cathodique et anodique.

Ceux enregistrés sur des solutions d'acide nitrique, de différentes concentrations (0,1-3,0 M) contenant les ions  $\text{Cu}^{2+}$  de concentration allant de  $10^{-2}$  à  $6 \times 10^{-2}$  M, et relatif au dépôt de cuivre mettent en évidence la réduction de l'acide nitrique. Les quantités d'électricité consommées pour former le dépôt métallique montrent un faible rendement indépendamment des concentrations en acide et en ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Par exemple ce rendement est égal à 14,82 % pour une solution de  $\text{HNO}_3$  1,0 M contenant du sulfate de cuivre à une concentration de 0,02 M. Le courant cathodique réduit donc majoritairement (85,18 % cas de la solution précédente) l'acide nitrique et les protons.

Un tracé voltammétrique effectué dans l'acide nitrique 3,0 M contenant du sulfate de cuivre à une concentration de  $6 \times 10^{-2}$  M (figure III.6) fait apparaître la réduction de l'acide nitrique lors d'un dépôt de  $\text{Cu}^{2+}$ . Aucune vague de réduction n'est observée avant la limite cathodique du milieu. Après inversion du balayage des potentiels, un pic correspondant à la redissolution du cuivre est observé (pic  $A_1$ ). La réduction de  $\text{Cu(II)}$  donne lieu directement au dépôt de cuivre, mais elle est confondue avec la réduction du milieu.

On conclusion, le dépôt de cuivre est réalisable dans l'acide nitrique. Une création d'une microélectrode de cuivre sur platine (Cu-Pt) in situ est donc envisageable.

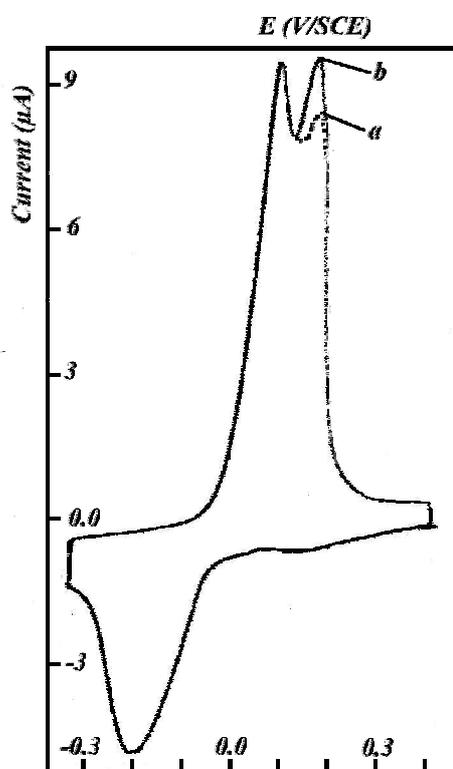


**Figure III.6.** Voltammogramme de  $\text{Cu}^{2+}$   $6 \times 10^{-2}$  M ; Milieu  $\text{HNO}_3$  3,0 M ; Electrode de platine ( $\varphi = 2$  mm) ; Vitesse de balayage des potentiels 50 mV/s.

### III.3.1.3. Oxydation d'une couche mince de cuivre

Cette technique présente l'avantage de piéger les produits de la réaction étudiée dans l'interface électrode /électrolyte et en conséquence, de pouvoir les oxyder ou les réduire. Une étude de l'oxydation anodique par cette technique en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1 N contenant  $\text{CuSO}_4$  0,01 M a été réalisée. Le tracé voltammétrique (figure III.7a) présente une étape cathodique lors de dépôt de  $\text{Cu}^{2+}$  qui s'électrodépose vers 0,0 V/ECS, et une étape anodique vers 0,0 V/ECS également, lors de l'oxydation du cuivre antérieurement électrodéposé sur l'électrode. La quantité d'électricité consommée dans la première étape est égale à 19,8  $\mu\text{C}$  correspondant au passage des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la forme métallique, tandis que la quantité d'électricité consommée lors de l'étape anodique est égale à 23,5  $\mu\text{C}$ , ce qui laisse penser que, dans ces conditions et pendant cette étape, en plus de la dissolution totale de Cu, une autre espèce, présente dans le milieu réactionnel, s'oxyde parallèlement mais son pic d'oxydation est confondu avec celui de l'oxydation du cuivre. Au cours de balayage des potentiels, et en effectuant des arrêts pendant des durées variées allant de 30 à 180 s à un potentiel égal à -0,3 V/ECS, on a constaté sur le tracé des voltammogrammes (figure III.7b) que le balayage anodique des potentiels, effectué après les arrêts, fait apparaître deux pics successifs situés à 0,09 et 0,16 V/ECS

dont le premier est attribuable à l'oxydation du cuivre métallique et le second correspond, fort possible, à l'oxydation d'une espèce produite lors de la réduction de l'acide nitrique ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ , ...) sur la couche mince de cuivre déposé sur le platine. On observe également (figure III.7b) que plus la durée de l'arrêt de potentiel est longue plus le pic correspondant à l'oxydation de cette espèce devient plus long indiquant ainsi l'augmentation de la quantité de cette espèce avec le temps d'arrêt (durée de réduction d' $\text{HNO}_3$  sur le cuivre. Cette observation indique que la cinétique de la réduction de l'acide nitrique sur le cuivre métallique fait apparaître des espèces intermédiaires qui peuvent être évaluées.



**Figure III.7.** Oxydation d'une couche mince.

Milieu :  $\text{HNO}_3$  0,1 N contenant  $\text{Cu}^{2+}$  0,01 M.

Vitesse de balayage des potentiels 20 mV/s.

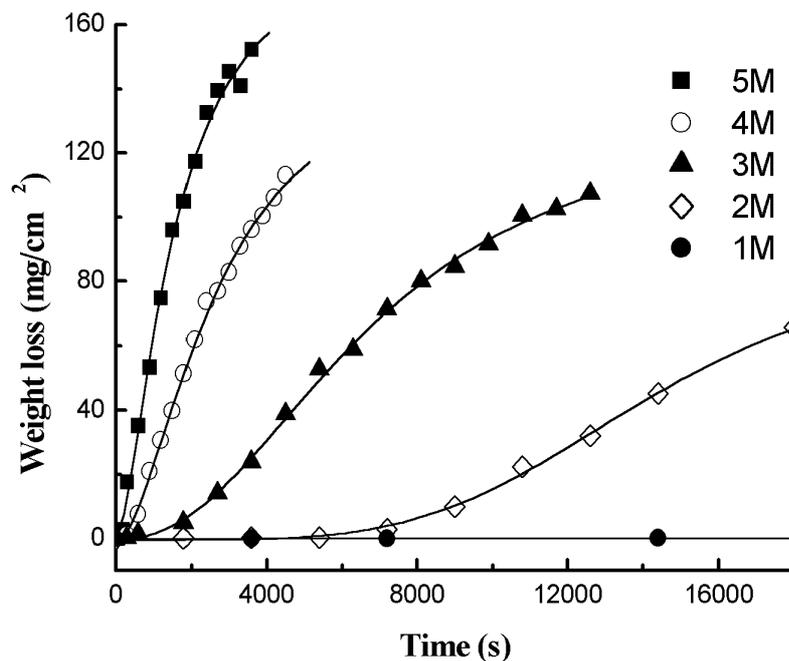
(a) Arrêt 30 s.

(b) Arrêt 60 s.

### III.3.2. Etudes gravimétriques et microgravimétriques de la corrosion du cuivre

#### III.3 2. 1. Gravimétrie

Des expériences sur des plaques de cuivre immergées dans des solutions d'acide nitrique de concentrations allant de 1,0 à 5,0 M dans des conditions de température de 25 °C et pendant des durées variées ont été réalisées. Les résultats obtenus relevant perte de masse en fonction du temps montrent clairement (figure III.8) l'obtention de courbes de même allure indépendamment de la concentration en acide nitrique. Cette allure en forme de S peut être décomposée en deux droites, Une généralement de très faible pente tandis que l'autre est de pente considérable. Décrivant ainsi la cinétique de la perte de masse qui peut être exprimée par un mécanisme à deux étape : la première de vitesse initiale très lente (période d'induction) ; la seconde d'un croisement rapide en sa vitesse (période active). Ce croisement ne diminue qu'à la suite au décroissement de la quantité des corps initiaux.

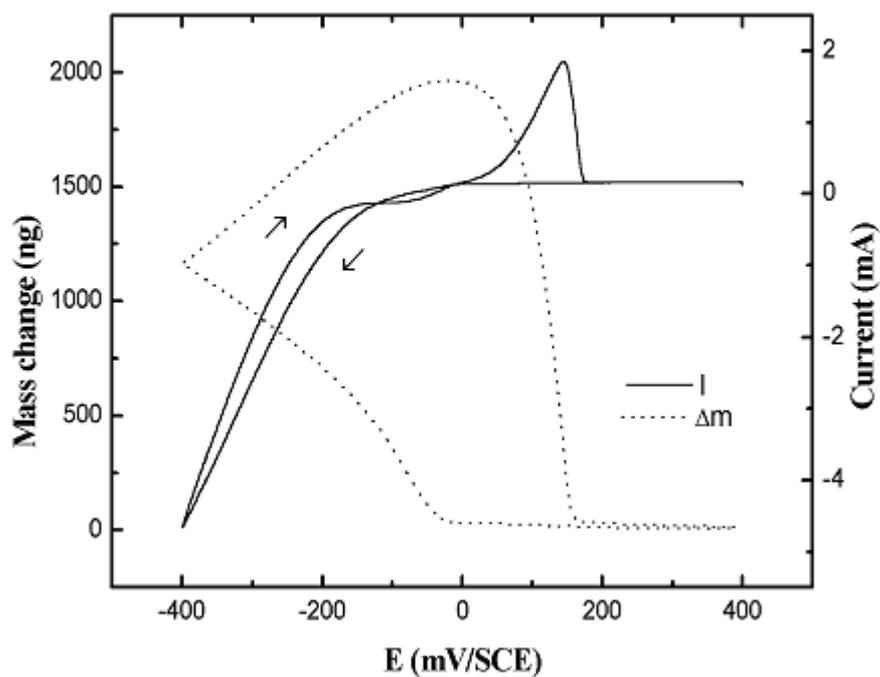


**Figure III.8.** Perte de masse en fonction du temps des plaques de cuivre plongées dans des solutions d' $\text{HNO}_3$  à différentes concentrations, 25 °C.

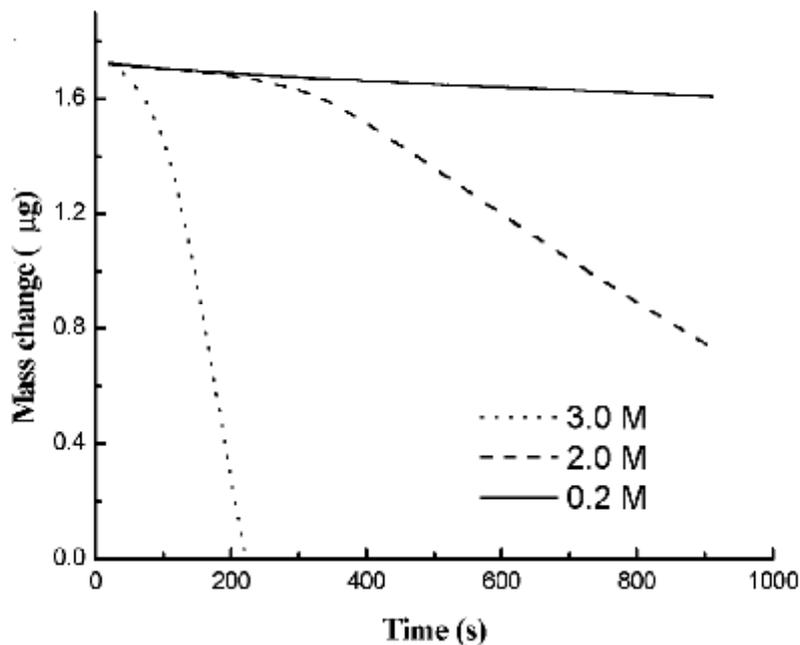
### III.3.2.2. Microgravimétrie

La corrosion d'une couche de cuivre a été réalisée dans des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations (0,1 – 6,0 M). Ces solutions contiennent du sulfate de cuivre à des concentrations allant de  $10^{-2}$  M à  $6 \times 10^{-2}$  M. La figure III.9 présente le tracé des voltammogramme et les variations de masse correspondantes (CV-EQCM) du système platine/cuivre/acide nitrique dans l'intervalle de potentiel allant de +0,4 V/ECS à -0,4 V/ECS dont le balayage a été initié à +0,4 V/ECS et dirigé vers les valeurs de potentiel négatives, inversé à la valeurs limite -0,4 V/ECS, avec une vitesse égale à 10 mV/s. On constate sur cette figure la présence de deux étapes. La première, située entre -0,4 et 0,0 V/ECS, est un dépôt de cuivre correspondant à un gain de masse. La seconde étape, située entre 0,0 et 0,2 V/ECS, est une dissolution de la couche de cuivre, électrodéposée pendant l'étape précédente, correspondante à une perte de masse. Après avoir réalisé le dépôt de cuivre, application d'un potentiel constant à -0,18 V/ECS pendant des périodes allant de 30 s à 900 s, l'électrode auxiliaire est déconnectée. Le cuivre subit alors l'attaque du milieu. Un suivi in situ de la perte de masse a été réalisé. La figure III.10 représente la dépendance de la variation de masse de cuivre, fraîchement électrodéposé sur le platine, par rapport au temps. Sur laquelle l'influence de la concentration en acide nitrique sur la variation de masse et la constatation d'une remarquable ressemblance entre les courbes sont clairement distinguées. Il est à noter également que chacune de ces courbes est caractérisée par deux portions linéaires séparées par un brusque changement des pentes. Le temps critique auquel ce changement est observé dépend de la concentration en acide nitrique. Il est égal à 100 s et à 300 s pour, respectivement une solution d'acide nitrique de 3,0 M et de 2,0 M. Mais il tend vers presque l'infini, par rapport aux temps critiques des autres solutions, pour une solution de concentration en  $\text{HNO}_3$  égale à 0,2 M. Ceci montre clairement que la vitesse de corrosion du cuivre en ce milieu suit deux régimes différents indépendants de la concentration en acide nitrique. Le premier régime correspond à un processus lent reflétant le déroulement d'une réaction lente probablement celle de la réduction d' $\text{HNO}_3$  sur le cuivre (période d'induction), le second régime est attribuable à un autre processus très rapide indiquant le déroulement d'une réaction rapide (période active) probablement du à l'action d'une espèce, produite lors de la première réaction, sur le

métal électrodéposé. Ce qui mène à admettre que la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique possède le caractère distinctif d'une réaction autocatalytique.



**Figure III.9.** Voltammogrammes et variations de masse correspondantes (CV-EQCM) de l'électrode immergée dans une solution d'acide nitrique (1 M) contenant du sulfate de cuivre à  $2 \times 10^{-2}$  M.

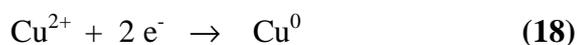


**Figure III.10.** *Dépendance de la variation de masse de cuivre, fraîchement électrodéposé sur le platine, par rapport au temps dans des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations.*

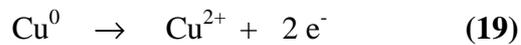
#### **III.4. IDENTIFICATION D'INTERMÉDIAIRES ELECTROACTIVES ISSUES DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE NITRIQUE**

##### **III. 4. 1. Etude à la microbalance à cristal de quartz**

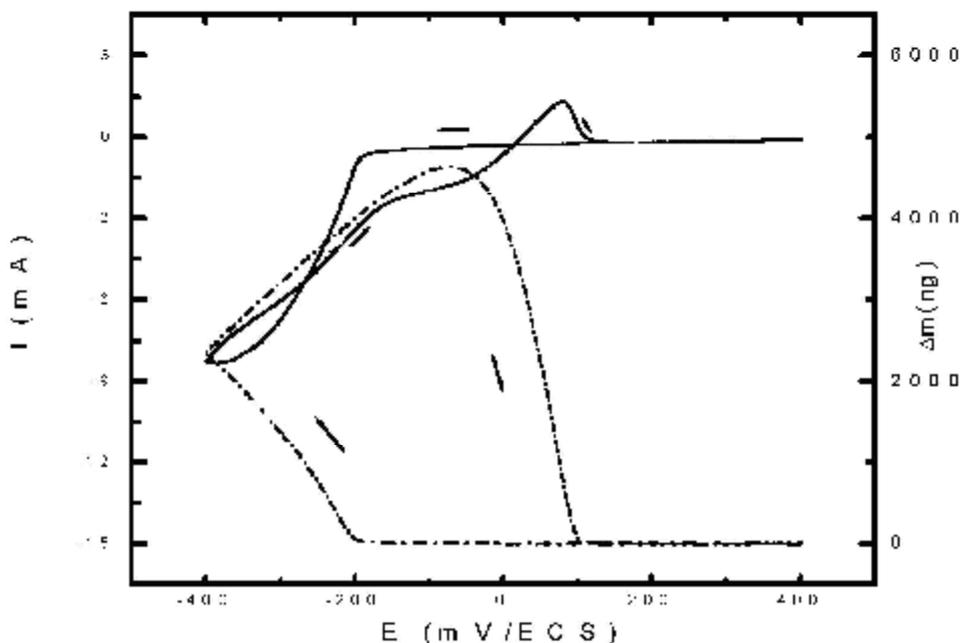
La figure III.9 présentant le tracé des voltammogramme et les variations de masse correspondantes (CV-EQCM) du système platine/cuivre/acide nitrique (§.III.3.2.2) montre que le balayage aller n'avait aucun effet sur les deux enregistrements (CV-EQCM) jusqu'à -0,12 V/ECS. Un courant cathodique commence à apparaître à -0,12 V/ECS accompagné par une augmentation de masse. Ceci correspond à la déposition du cuivre sur la surface de platine selon :



Et à la réduction simultanée d'acide nitrique sur la même surface comme nous l'avons reporté aux paragraphes précédents (figure III.6). Au balayage retour, trois vagues sont observées, dont deux cathodiques et une troisième anodique. La première vague cathodique, entre -0,4 V/ECS et -0,06 V/ECS, dont la masse correspondante continue à augmenter traduisant la poursuite de la déposition du cuivre (Figure III.9). La seconde vague cathodique apparaît à -0,06 V/ECS. Aucune fluctuation de la variation de masse correspondante accompagnant cette apparition n'a été observée (Figure III.9). Ceci se prolonge jusqu'aux valeurs de potentiel du début de la vague anodique. La vague anodique est observée dès que le potentiel atteint la valeur -0,002 V/ECS. Elle est accompagnée d'une diminution de masse. Ce décroissement se poursuit jusqu'à ce que la masse joigne sa valeur d'origine. Elle reflète la dissolution anodique du cuivre :



La seconde vague cathodique (entre -0,06 V/ECS et -0,002 V/ECS) peut être donc attribuée à la réduction d'une entité produite par réduction d'acide nitrique sur la surface de la microélectrode de cuivre ainsi créée. Afin de pouvoir déterminer la nature de cette espèce, une expérience a été réalisée en rajoutant au milieu étudié du nitrite de sodium (introduction du HNO<sub>2</sub>) (Figure III.11). L'examen du tracé CV-EQCM montre que l'allure générale des courbes n'a pas été affectée. Cependant, la présence des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> fait déplacer le potentiel des trois vagues vers des valeurs plus négatives. Le courant cathodique correspondant à la deuxième vague devient supérieur à celui du témoin (milieu sans les nitrites). Tandis que la masse déposée devient inférieure à celle enregistrée dans le milieu exempt de ces ions. Ceci montre que la présence des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> rend le milieu moins favorable au dépôt du cuivre, probablement à une redissolution plus accentuée, et laisse penser que cette vague cathodique, superposable à celle observée en milieu sans les nitrites, correspond à la réduction d'HNO<sub>2</sub> présent dans la solution.



**Figure III.11.** Voltammogramme et variations de masse correspondantes (CV-EQCM) du système platine/cuivre/acide nitrique; Milieu :  $\text{HNO}_3$  1M contenant  $2 \times 10^{-2} \text{M}$  de  $\text{CuSO}_4$  et  $10^{-3} \text{M}$  de  $\text{NaNO}_2$ ; Vitesse de balayage des potentiels  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### III.4.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation du cuivre dans une solution d'acide nitrique 3 M sans et avec addition des ions  $\text{NO}_2^-$  à une concentration de  $10^{-3} \text{M}$  sont illustrées dans la [figure III.12](#).

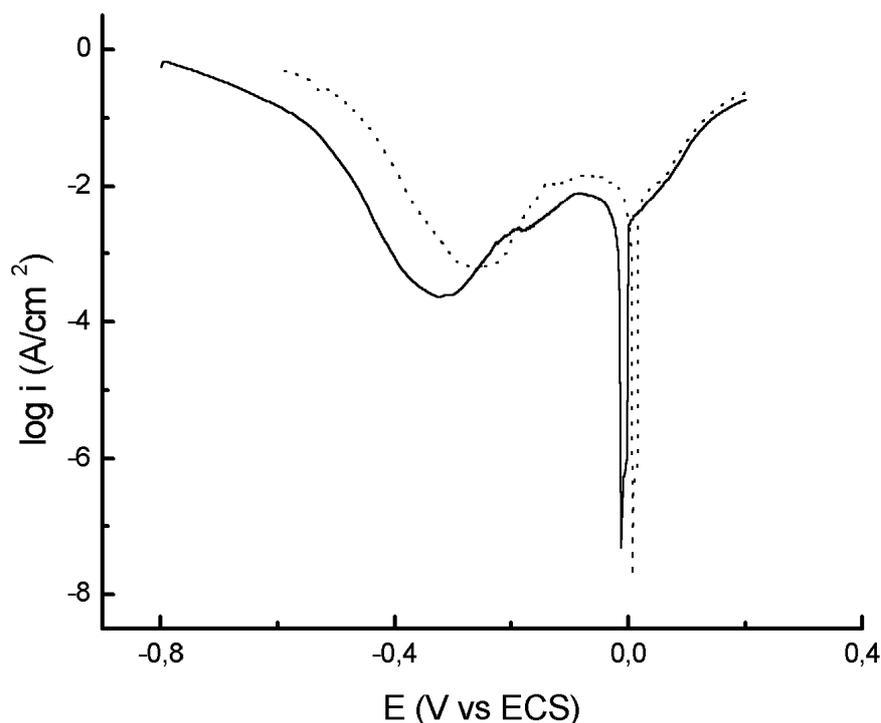
L'examen de cette figure montre que l'allure de la courbe de polarisation ne varie pas en passant d'un milieu à un autre. Dans le milieu témoin, dans la branche cathodique, on distingue quatre domaines de potentiel: le premier domaine est observable à des surtensions plus négatives (inférieures à  $-0,6 \text{ V/ECS}$ ) où l'on constate un dégagement gazeux intensif dû à la réaction de réduction des protons qui se confond avec celle de l'acide nitrique. Le deuxième domaine est caractérisé par une croissance linéaire du logarithme du courant en fonction du potentiel. Il correspond à la réduction de l'acide nitrique sur la surface de l'électrode, mis en évidence par l'expérience représentée à la [figure III.6](#). Le troisième domaine, relatif à un palier de courant compris entre  $-0,35 \text{ V/ECS}$  et  $-0,30 \text{ V/ECS}$  où l'on constate l'arrêt du dégagement gazeux. Un essai en

milieu désaéré a été réalisé (qui n'est pas présenté) montre une diminution considérable de la densité de courant correspondant à cette partie de la courbe. Ceci nous a permis de conclure que cette faible densité de courant associée à ce domaine est attribuable à la réduction d'oxygène dissous dans la solution. Enfin, le quatrième domaine allant de -0,3 V/ECS jusqu'au potentiel de corrosion (-0,015 V/ECS). Cette partie de la courbe correspond à la réduction d' $\text{HNO}_2$  comme nous venons de le constater (figure III.11).

Dans la branche anodique, on distingue deux domaines de potentiels : le premier domaine est compris entre le potentiel de corrosion et le début de la portion linéaire à une valeur de potentiel égale à 0,15 V/ECS où un dégagement gazeux est également observé. Il est probablement dû à l'oxydation d'une espèce produite par la réduction d'acide nitreux (fort probable du NO) où l'on a constaté que le dégagement continue à se produire. Le second domaine dont la densité de courant augmente sans cesse avec le potentiel d'électrode, reflète la dissolution anodique du cuivre. Il est à noter que la dissolution du cuivre et l'oxydation de cette entité sont parallèles. Ceci se traduit par le changement de la pente de la portion linéaire indiquant l'appauvrissement du milieu en cette espèce.

L'addition des ions nitrites a pour effet d'augmenter considérablement les densités de courant cathodique et peu significatif sur les densités de courants anodiques tout en conservant l'allure générale de la courbe de polarisation tracée dans le milieu témoin. Le potentiel de corrosion reste peu affecté par la présence de ces ions.

Ces résultats montrent que ces ions ont un effet accentuant la corrosion généralisée du cuivre dans le milieu considéré. Cet effet se traduit par la forte augmentation des densités de courants de réduction conduisant à une gravure élevée du métal.



**Figure III.12.** Courbes de polarisation du cuivre en milieu acide nitrique 3 M sans (—) et avec (•••) addition des ions  $\text{NO}_2^-$  à  $10^{-3}$  M.

### III.4.3. Analyse d'une solution de corrosion

Les produits de corrosion (il s'agit d'un fil de cuivre pesant 0,65 g complètement attaqué par 15 mL d' $\text{HNO}_3$  concentré) en solution dans l'acide sulfurique 0,5 M ont donnés lieu, à une électrode indicatrice de platine, au voltampérogramme cyclique reproduit sur la [figure III.13](#). Le balayage de potentiel (à  $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ ) a débuté à 0,4 V/ECS et a été mené d'abord dans le sens des potentiels croissants.

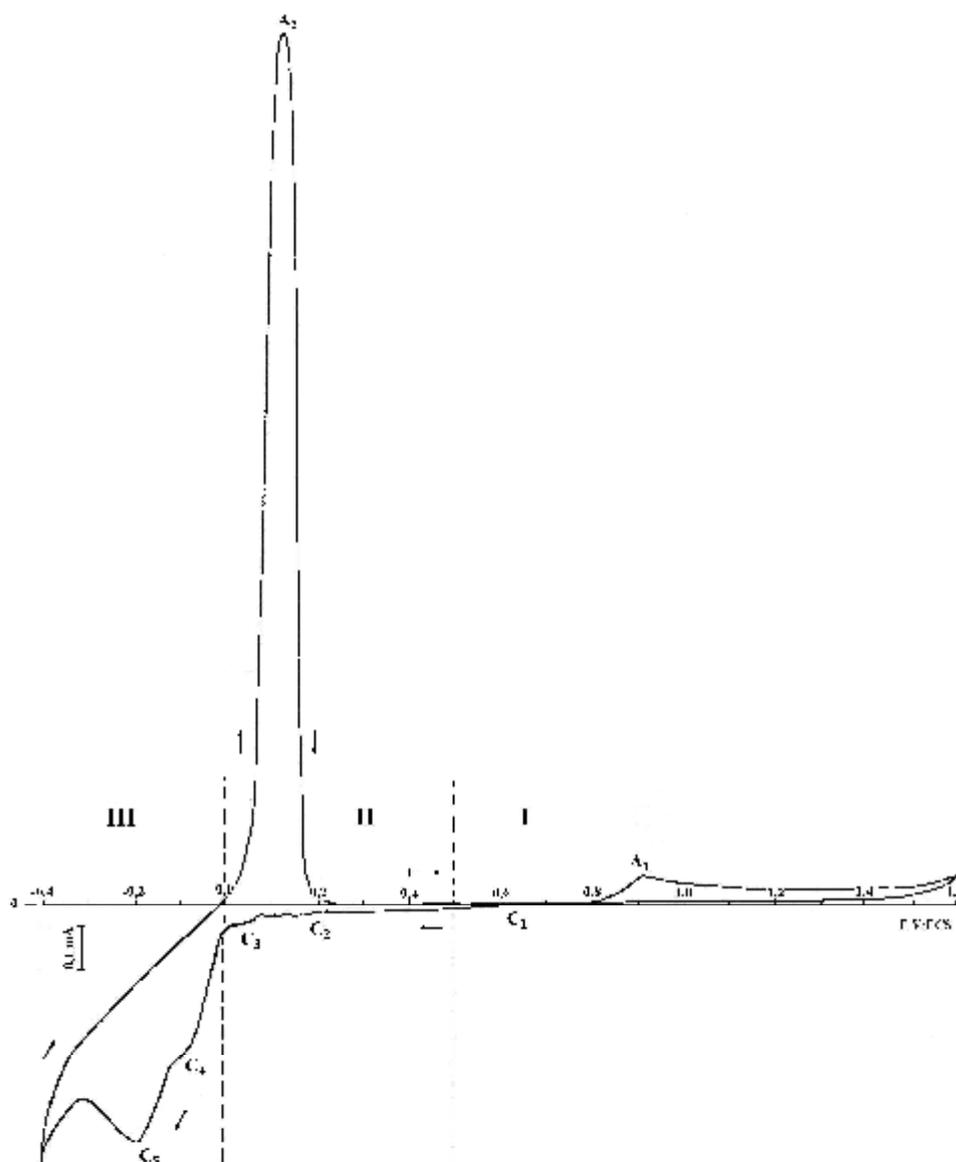
La courbe voltammétrique obtenue peut être découpée en trois parties distinctes.

La zone I implique les réactions d'oxydation et de réduction s'effectuant à des valeurs de potentiel élevées de 0,5 à 1,6 V/ECS.

La zone II de 0,0 à 0,5 V/ECS correspondant aux réactions cathodiques et anodiques associées aux produits et intermédiaires issues de la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique.

Enfin la zone III de -0,4 à 0,0 V/ECS caractérisée par deux vagues de réduction et un pic d'oxydation qui apparaît lors du balayage inverse.

A priori la formation d'hydrogène n'est pas gênante, car elle se produit à un potentiel plus négatif.



**Figure III.13.** Voltammogramme de la solution obtenue après corrosion du cuivre (0,65 g de Cu attaqués complètement par 15 mL HNO<sub>3</sub> concentré) ; Milieu : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ; Electrode de platine ; Vitesse de balayage des potentiels 50 mV.s<sup>-1</sup>.

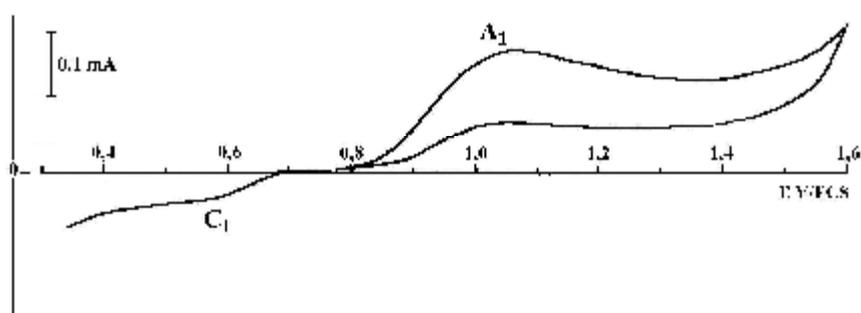
Zone I :

Un premier pic anodique A<sub>1</sub> est observée aux environs de +1,05 V/ECS (figure III.14).

Ce pic étalé révèle la présence d'une espèce oxydable. Après inversion du balayage des

potentiels ( $E_{inv} = +1,6$  V/ECS) la réduction éventuelle de la forme oxydée produite est observé aux environs de 0,75 V/ECS.

Les potentiels de demi-vague  $E_{1/2}$  d'oxydation et de réduction sont distants de 0,36 V ( $E_{1/2\ ox} = 0,93$  V/ECS ;  $E_{1/2\ red.} = 0,57$  V/ECS ). Ces valeurs montrent que ce couple redox constitue un système électrochimique lent. L'ajout de  $\text{NaNO}_2$  induit l'augmentation des courants cathodique et anodique de ce couple redox. Ceci indique clairement que les vagues d'oxydation et de réduction des nitrites rajoutés en solution coïncident avec ceux obtenus par ce couple redox seul, ce qui laisse penser que les mêmes réactions ont lieu. Sachant que la réduction d' $\text{HNO}_3$  sur le cuivre produit le NO par l'intermédiaire  $\text{HNO}_2$  d'une part, et les nitrites réagissent avec l'acide sulfurique produisant également le NO d'autre part, situation qui permet l'attribution de  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  à ce couple redox. Cette conclusion est en accord avec les observations reportées dans les études consacrées à l'oxydation de NO adsorbé sur platine par Ye et Kita [219,220]. Le groupe Alicante rejoint cette proposition [221]. Par contre, Momoi et coll. [222] et Casero et coll. proposent le système  $\text{NO}_2/\text{NO}$  [223]. Une étude récente menée par A.C.A. de Vooy et coll. suggèrent une réaction similaire à celle proposée par Ye et Kita avec une légère modification faisant apparaître un OH adsorbé parmi les produits d'oxydation de NO [224]. Ce même groupe a suggéré la formation de  $\text{NO}_3^-$  via  $\text{HNO}_2$  ( $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ ) par oxydation de NO adsorbé sur platine en présence de NO dans la solution.

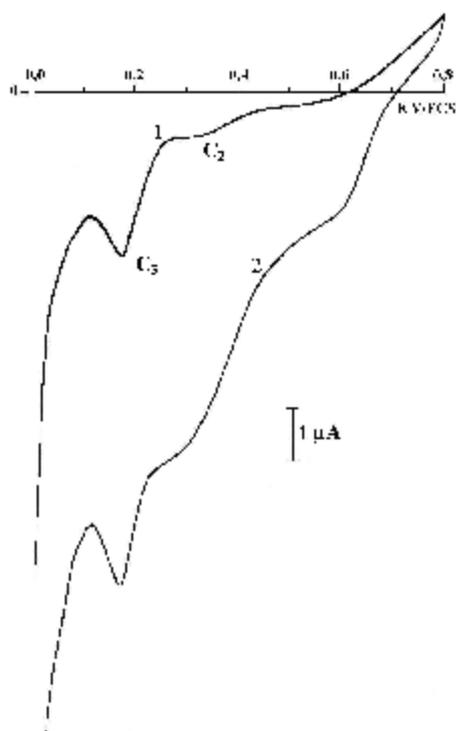


**Figure III.14.** Voltammogramme de la solution obtenue après corrosion du cuivre (0,65 g Cu attaqués complètement par 15 mL  $\text{HNO}_3$  concentré) ; Milieu :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M ; Electrode tournante de platine à 1600 rpm ; Vitesse de balayage des potentiels 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## Zone II:

Dans la partie cathodique des courbes retour, on observe deux vagues de réduction  $C_2$  et  $C_3$  où  $C_2$  est la vague la plus positive (figure III.15). Par comparaison des valeurs standard de potentiel de réduction du monoxyde d'azote en milieu acide (pH = 0 et à 25 °C) [225] aux valeurs de potentiel obtenues de ces deux vagues, la première peut correspondre à la réduction de NO adsorbé en  $H_2N_2O_2$  [ $E^\circ = +0,71$  V/RHE (NO/ $H_2N_2O_2$ )]. La deuxième vague peut être associée à la réduction de  $H_2N_2O_2$  en  $NH_3OH^+$  [ $E^\circ = 0,387$  V/ENH ( $H_2N_2O_2/ NH_3OH^+$ )]. Sachant que l'hydroxylamine peut se former en réduisant le NO à des potentiels inférieurs à 0,4 V/ ENH [226,227]. A.C.A. de Vooy et coll. [228] ont reporté, dans leur étude sur la réduction de NO adsorbé sur platine en milieux acides et en présence de NO en solution (conditions opératoires similaires aux conditions opératoires de nos essais), qu'à potentiel supérieurs à 0,4 V/ENH la réduction de NO conduit à  $N_2O$  et que  $H_2N_2O_2$  prend part en tant qu'intermédiaire. Mais à potentiel inférieur à 0,4 V/ENH cette réduction produit l'hydroxylamine. Tandis que  $N_2$  se forme en très faible quantité dans un domaine de potentiel allant de 0,0 V/ENH à 0,6 V/ENH. Ces mêmes auteurs ont observés que la réduction poussée à des potentiels inférieurs à 0,0 V/ENH produit  $NH_4^+$ . Par ailleurs ce système de réduction peut correspondre au processus de réduction des protons en hydrogène adsorbé et qui est en accord avec le mécanisme proposé par Ellingham [213]. En effet cet auteur a établi que la réduction chimique de l'acide nitrique en acide nitreux est réalisée par les atomes d'hydrogène adsorbés.

L'ajout de  $NaNO_2$  favorise la réaction de réduction correspondante à la vague de réduction  $C_2$  mais n'a pas d'impact sur le processus associé à  $C_3$ . Cela est probablement dû à la contribution de la quantité supplémentaire en  $HNO_2$  et NO ( $NO_2^- + H^+ \rightleftharpoons HNO_2 \rightleftharpoons NO + H_2O$ ) par contre le processus correspondant à  $C_3$  (passage de NO adsorbé sous forme  $NH_3OH^+$  ou passage des protons en hydrogène adsorbé) reste insensible car la quantité en NO adsorbé ou en  $H^+$  est vraisemblablement inchangée.



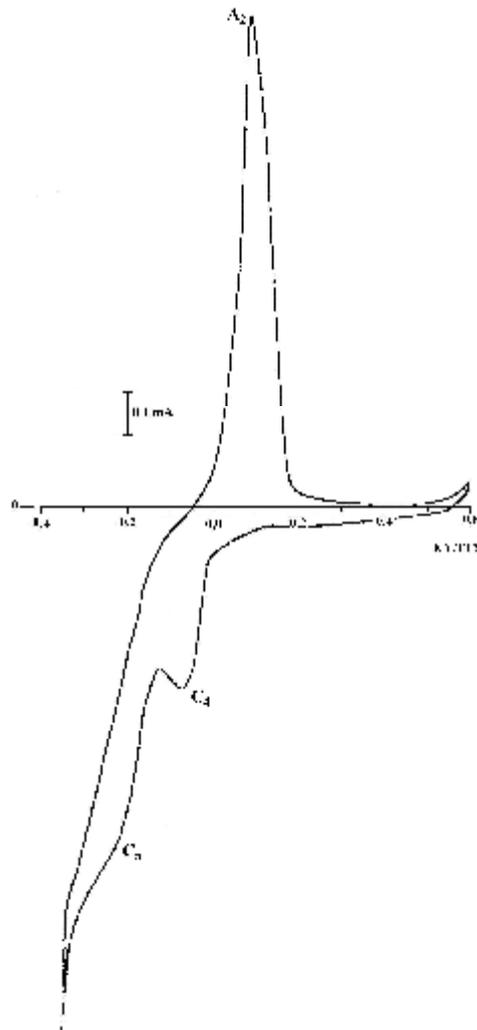
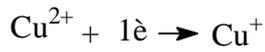
**Figure III.15.** Voltammogramme de la solution obtenue après corrosion du cuivre (0,65 g de Cu attaqués complètement par 15 mL HNO<sub>3</sub> concentré) courbe 1 ; + NaNO<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M courbe 2 ; Milieu : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ; Electrode de platine ; Vitesse de balayage des potentiels 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Zone III :

En poursuivant le balayage de potentiel vers les valeurs négatives, deux nouvelles vagues cathodiques apparaissent C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>. La première est observée à -0,05 V/ECS et la seconde à -0,22 V/ECS (figure III.16). A priori la formation d'hydrogène et la réduction d'acide nitrique se confondent et se produisent à un potentiel plus négatif.

On se basant sur les résultats obtenus, on constate que le potentiel de la décharge des ions Cu<sup>2+</sup> dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M qui fait intervenir deux électrons à la fois est élevé par rapport aux potentiels correspondants aux vagues de réduction C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> que se soit sur platine (-0,05 V/ECS et -0,22 V/ECS) ou sur carbone vitreux (-0,11 V/ECS et -0,25 V/ECS). Une de ces deux vagues peut être attribuée à la déposition du cuivre comme en témoigne le pic de redissolution A<sub>2</sub> obtenu après inversion du balayage des potentiels. La quantité d'électricité consommée dans la réduction est trois fois plus élevée que celle mesurée lors de la redissolution anodique. Ceci indique le déroulement en parallèle d'un processus autre que le dépôt de cuivre. L'inversement du

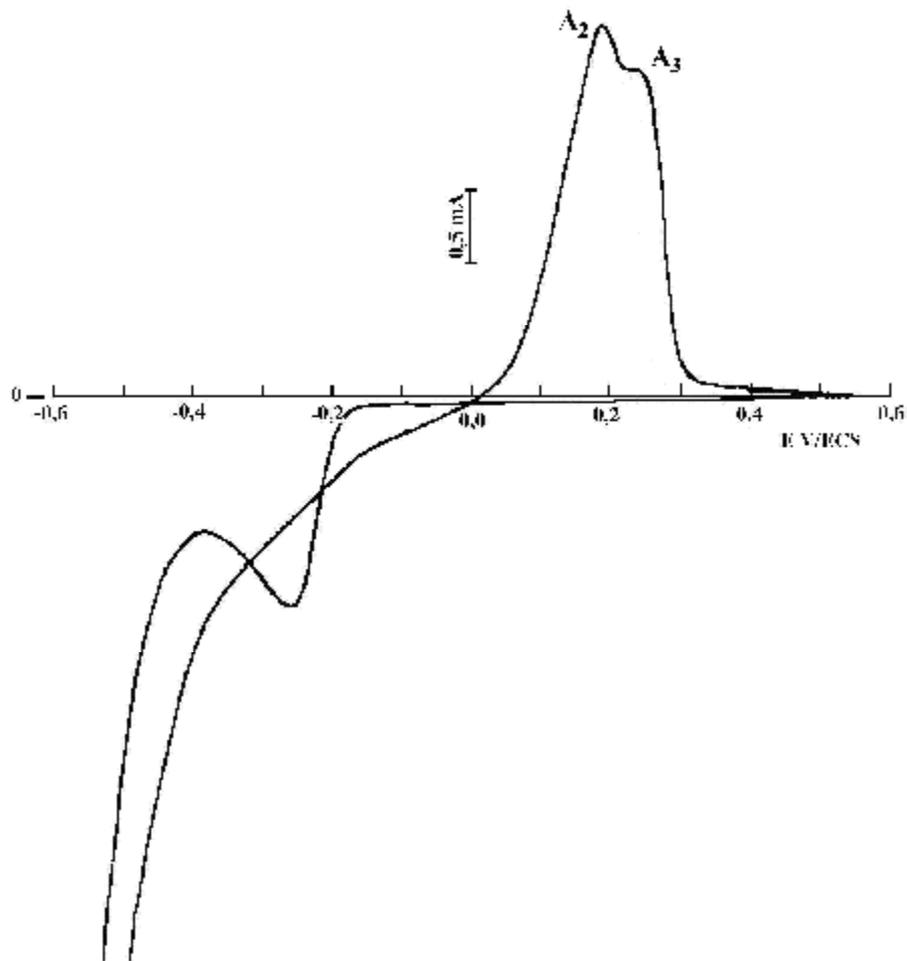
balayage de potentiel aux limites des potentiels de C<sub>4</sub> montre que l'intensité de courant d'oxydation est négligeable devant celle de réduction. L'ajout d'ions Cu<sup>2+</sup> induit une augmentation de la hauteur de ces deux vagues de réduction. Conformément à ces observations, le cuivre (II) ne se réduit donc pas directement en cuivre métallique. Les vagues de réduction C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> peuvent être alors associées à l'éventualité de déroulement de la décharge en deux stades monoélectroniques :



**Figure III.16.** Voltammogramme de la solution obtenue après corrosion du cuivre (0,65 g de Cu attaqués complètement par 15 mL HNO<sub>3</sub> concentré) ; Milieu : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ; Electrode de carbone vitreux ; Vitesse de balayage des potentiels 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Il est à noter qu'après inversion du balayage des potentiels ( $E_{\text{inv}} = -0,3 \text{ V/ECS}$ ) nous avons observés que le tracé voltampérométrique présente deux étapes anodiques au

lieu d'une seule étape lors de l'oxydation du cuivre, dans une solution obtenue après corrosion de cuivre dans  $\text{HNO}_3$  diluée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou dans une solution d'acide nitrique exempte d'ions sulfate, l'emploi de différents matériaux (Pt, or et carbone vitreux) a consolidé cette observation (figure III.17). Ces deux étapes se produisent sur carbone vitreux vers 0,16 et 0,25 V/ECS avec  $\Delta E = 0,09$  V/ECS ; sur or vers 0,14 et 0,23 V/ECS avec  $\Delta E = 0,09$  V/ECS et sur électrode de platine vers 0,08 et 0,16 V/ECS où  $\Delta E = 0,08$  V/ECS. Cette faible différence des potentiels de ces deux pics ( $A_2$  et  $A_3$ ) nous permet de déduire que l'oxydation d'une couche mince de cuivre dans une solution d'acide nitrique contenant ou exempte de  $\text{SO}_4^{2-}$  conduit à deux espèces différentes de cuivre.



**Figure III.17.** Voltammogramme de  $\text{HNO}_3$  3M; Milieu :  $\text{CuSO}_4$   $6 \times 10^{-2}$  M ;  $\text{NaNO}_2$   $10^{-2}$  M ; Electrode de carbone vitreux ; Vitesse de balayage des potentiels  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### III.4. 4. Hydroxylamine

La composition complexe du milieu n'exclut pas l'existence d'agents complexant qui se coordinent avec le cuivre ionique produit par oxydation.

Wayne Huang et coll. [229] ont montré qu'en milieu acide deux complexes des ions cuivre (II) avec l'hydroxylamine peuvent exister. Le complexe cuivrique mono hydroxylamine  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{OH})^{2+}$  et le complexe cuivrique di-hydroxylamine  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{OH})_2^{2+}$ . Ainsi nous avons étudié le comportement électrochimique de l'ion cuivre (II) en présence de  $\text{NH}_2\text{OH}$  dans une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M par voltammétrie cyclique sur une électrode de platine. Cette étude a montrée la présence de deux couples chimiquement réversibles (figure III.18). Le premier couple constituant un système électrochimique rapide a été attribué au couple  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{OH})_2^{2+}/\text{Cu}(\text{I})$ . Le second couple formant un système électrochimique lent a été associé au couple  $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}$ .

L'oxydation de  $\text{Cu}^+$  inclut aussi une étape de coordination de l'hydroxylamine selon l'équation :



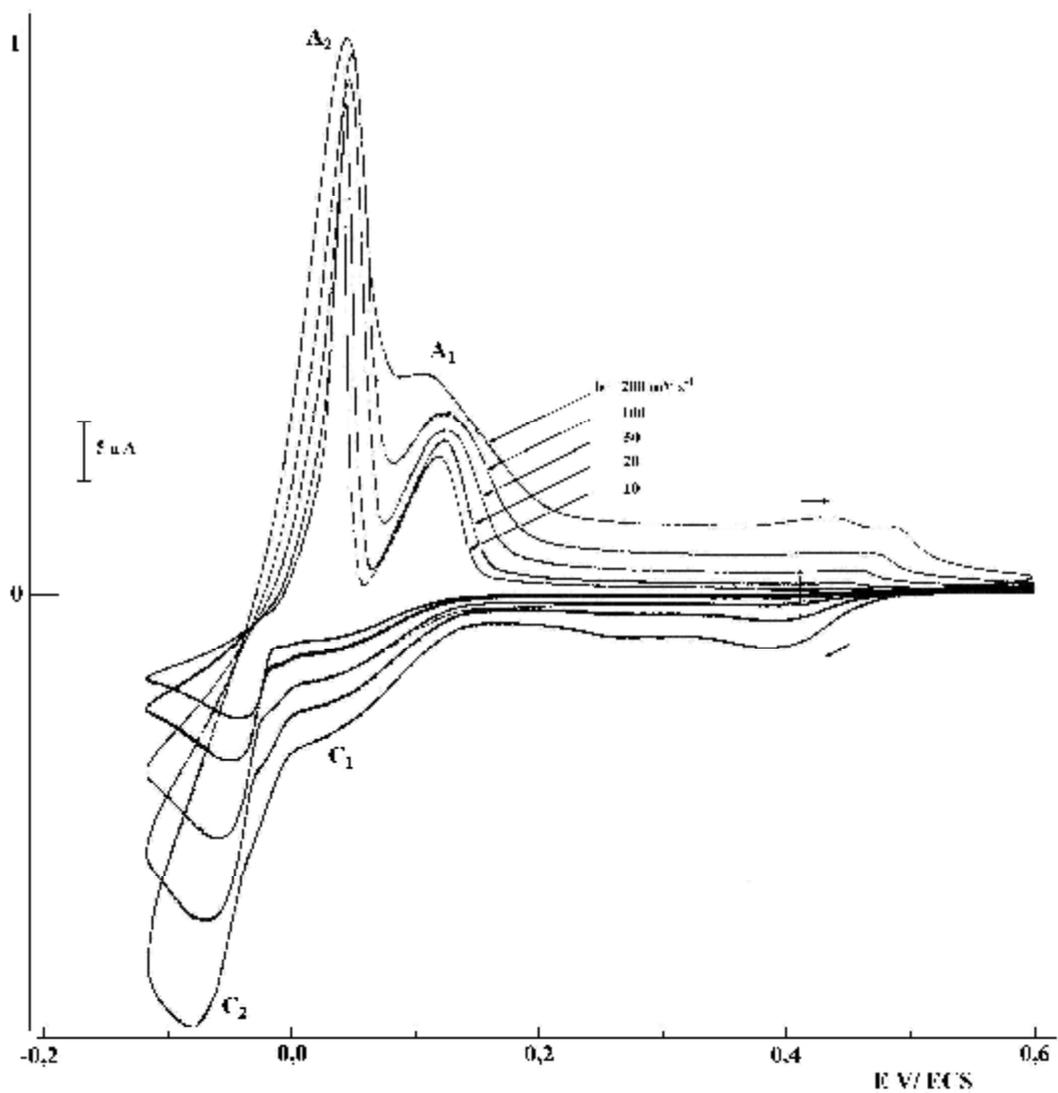
Ce qui peut expliquer la différence entre le potentiel d'équilibre ou de demi- vague de ce couple et celui du couple redox  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ .

Tenant compte de ces résultats, l'interprétation de l'apparition des deux étapes anodiques lors du balayage retour des potentiels est rendue possible. Ainsi ces deux pics d'oxydation ( $A_2$  et  $A_3$ ) qui apparaissent vers 0,06 et 0,14 V/ECS et qui sont distant de 0,08 V/ECS et dont l'aspect du tracé voltampérométrique est caractéristique de la formation d'espèces adsorbées sont attribuables à l'oxydation mono électronique du cuivre (pic  $A_2$ ) et à l'oxydation de l'ion  $\text{Cu}^+$  en complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{OH})_2^{2+}$ .

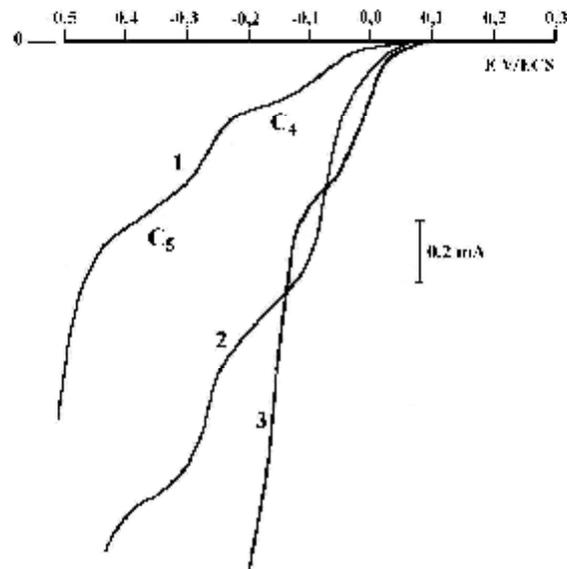
L'augmentation de la hauteur de la vague cathodique  $C_4$  par ajout de  $\text{Cu}(\text{II})$  ou de  $\text{NH}_2\text{OH}$  (figure III.19) confirme que la réduction de  $\text{Cu}(\text{II})$  est contrôlée par la formation d'un complexe hydroxylaminé  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{OH})_2^{2+}$ . La réduction du complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{OH})_2^{2+}$  inclut aussi une étape de décoordination de l'hydroxylamine selon l'équation suivante :



Ce qui peut expliquer la différence entre le potentiel d'équilibre ou de demi-vague de ce couple et celui du couple redox  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ .



**Figure III.18.** Courbes voltampérométriques d'une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M contenant  $10^{-2}$  M de sulfate de cuivre et  $4 \times 10^{-2}$  M de  $NH_2OH$ ; Electrode de platine ; Différentes vitesse de balayage des potentiels.



**Figure III.19.** Courbes voltampérométriques de la solution obtenue après corrosion du cuivre (0,65 g de Cu attaqués complètement par 15 mL  $\text{HNO}_3$  concentré) courbe 1 ; +  $\text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$  courbe 2 ; +  $\text{NH}_2\text{OH} 10^{-2} \text{ M}$  courbe 3 ; Milieu :  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$  ; Electrode de platine ; Vitesse de balayage des potentiels  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Ces différents résultats obtenus lors d'électrolyse à potentiel imposé et variable de cette solution qui a été obtenue après corrosion du cuivre dans l'acide nitrique montrent la présence de cinq systèmes de réduction situés respectivement à 0,66, 0,41, 0,22, 0,0 et -0,2 V/ECS (figure III. 13). Le suivi des espèces formées en solution fait apparaître que :

- pour des potentiels supérieurs à 0,46 V/ECS, il y a formation de NO,  $\text{HNO}_2$  et de  $\text{NO}_2$ ,
- pour des potentiels compris entre -0,24 et 0,46 V/ECS, il y a formation de NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_{\text{ads}}$  et  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,
- pour des potentiels inférieurs à -0,24 V/ECS, il y a seulement formation d'hydrogène.

### III.4.5. Conclusion

Le comportement redox des espèces présentes dans la solution à électrolyser (ions de  $\text{Cu}^{2+}$  et acide nitrique) est complexe. Il semble lié à l'établissement de différents équilibres chimiques et/ou électrochimiques traduisant les diverses formes de ces espèces.

La réduction de l'acide nitrique sur cuivre conduit à la formation d'acide nitreux et semble ne pas nécessiter des conditions expérimentales spécifiques pour l'obtention d'une concentration stationnaire.

### III.5. Conclusion du chapitre III

- L'étude de la voltammétrie d'une électrode de cuivre plongée dans une solution d'acide nitrique équivaut à l'étude de la corrosion de ce métal dans ce milieu.
- Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique ont permis de conclure que le dépôt de cuivre sur Pt est envisageable dans un milieu d'acide nitrique.
- La création in situ d'une microélectrode de cuivre sur platine (Cu-Pt) à l'aide de la microbalance à cristal de quartz a été réalisée.
- La nature autocatalytique de la réduction de l'acide nitrique sur le cuivre, difficile à mettre en évidence par des moyens classiques, a été rapidement obtenue par une méthodologie utilisant la microbalance à cristal de quartz.
- Le comportement spécifique de l'acide nitrique en tant qu'agent corrosif du cuivre est expliqué par l'effet complexe de l'un de ses produits de réduction sur les cinétiques des deux réactions cathodique et anodiques. Le mécanisme de la corrosion peut être décrit par les étapes suivantes : L'acide nitrique est réduit à travers un mécanisme autocatalytique, où l'espèce électroactive est l'acide nitreux qui se réduit à son tour produisant l'oxyde d'azote.

## ***CHAPITRE IV***

### ***ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE NITRIQUE PAR LES DITHIOACETALS DE CETENES***

## CHAPITRE IV

### Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dithioacétals de cétène

#### Introduction

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 3M en présence de nouveaux composés organiques, à savoir les dithioacétals de cétène, a été évalué en utilisant différentes techniques ; la gravimétrie qui est une méthode ancienne de mesure directe, Une méthode électrochimique stationnaire : les courbes de polarisation en mode potentiodynamique. Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ( $E_a$  et  $\Delta G$ ). Pour terminer, nous avons été amené à compléter cette étude par des analyses de surface en utilisant des méthodes de caractérisation chimique (comme la spectroscopie de la fluorescence X (XRF)).

Les inhibiteurs étudiés dans cette partie sont des dithioacétals , nommés, methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**6**), methyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**7a**), 3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione (**7b**), 3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione (**8b**) et 3-[bis (methylthio) methylene] pentane-2,4-dione (**9**). La synthèse de ces composés a été réalisée dans le laboratoire selon la procédure de Thuillier et Vialle décrite au chapitre **II**.

## IV.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### IV.1.1 Perte de masse

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 mL. Un bain Marie (Kottermann Labortechnik) à été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 200 mL. Les échantillons sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire de dimensions 2,5 cm × 2 cm × 0.1 cm. Ces échantillons sont immergés dans HNO<sub>3</sub> 3M, sans et avec addition de différentes concentrations de **6**, **7a**, **7b**, **8b** et **9**. Avant chaque essai, l'échantillon subit un polissage électrochimique (décapé à l'acide nitrique concentré pendant 15 sec.), puis rincé à l'eau distillée, nettoyé et dégraissé dans l'éthanol, séché à l'air libre et finalement pesé. Les essais électrochimiques et les essais de perte de masse sont réalisés à la température 25 ± 1 °C pour différentes concentrations de l'inhibiteur. Ils sont également réalisés à plusieurs températures, pour une concentration de 10<sup>-3</sup> M de chaque composé. 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 :

$$e \% = \left( 1 - \frac{V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

dans laquelle  $V_{\text{corr}}$  et  $V'_{\text{corr}}$  présentent les vitesses moyennes de corrosion du cuivre, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

### IV.1.2. Courbes de polarisation

Les expériences électrochimiques sont réalisés dans une cellule en verre Pyrex à trois électrodes, thermostatée et à double paroi (Tacussel type CEC/TH), avec une contre électrode en carbone vitreux (Tacussel type CV 12) et une électrode au calomel saturée (ECS) (Tacussel XR100) comme électrode de référence, positionnée à l'extérieur de la cellule. Le contact avec l'électrolyte est assuré à l'aide d'un capillaire de Luggin rempli d'une solution de KCl saturée. L'électrode de travail, constituée de cuivre (Tacussel type Cu 12), ayant la forme d'une tige, présente une surface de travail de 1,381 cm<sup>2</sup>.

Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat Radiometer (PGP201), relié à un ordinateur PC (HP Vectra 5/75) qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées grâce au logiciel VoltaMaser1. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, potentiodynamiques, sont enregistrées à une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , après 30 minutes d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques ( $bc$ ) et anodiques ( $ba$ ) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

L'efficacité inhibitrice ( $\epsilon'$ ), peut aussi être calculée en appliquant la relation (2):

$$e' \% = \left( 1 - \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

dans laquelle  $i_{\text{corr}}$  et  $i'_{\text{corr}}$  sont les densités de courant de corrosion du cuivre, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

#### IV.1.3. Électrolytes

La solution  $\text{HNO}_3$  3M est préparée à partir de  $\text{HNO}_3$  65% (Merck) et d'eau distillée. Les composés organiques methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**6**) et methyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**7a**), utilisés comme inhibiteurs, sont dissous dans une quantité minimum d'éthanol absolu (un volume d'éthanol et 10 volume d'acide nitrique dilué) et ajoutés à un volume adéquat d'acide nitrique concentré avant de compléter à l'eau distillée pour obtenir des solutions d'inhibiteur et d'acide nitrique aux concentrations voulues. Les solutions contenant le 3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione (**7b**), le 3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione (**8b**) et le 3-[bis (methylthio) methylene] pentane-2,4-dione (**9**) sont toutes préparées à partir uniquement de  $\text{HNO}_3$  et d'eau distillée. Le milieu d'essai est laissé à l'air libre.

#### IV.1.4. Analyse de surface

L'étude de la morphologie de surface des échantillons a été effectuée à l'aide du microscope à balayage électronique (A Digital Microscop Imaging TESCAN) couplé à un analyseur EDAX-RÖNTEC en l'absence et en présence des inhibiteurs. Les mesures

ont été effectuées sur des échantillons exposés au milieu corrosif pendant des durées d'immersion allant de 05 minutes à 24 heures et ont subi le même pré traitement que ceux utilisés dans les expériences de gravimétrie et d'électrochimie. L'analyse chimique des éléments Cu, O, C, N et S dans le film d'inhibiteurs formé sur la surface du cuivre ont été effectués par les techniques spectroscopiques (EDX, XRF). Le spectromètre utilisé en spectroscopie de fluorescence X est un appareil Philips (MagiX PRO). Il se compose d'une source de rayon X (Rh-K $\alpha$ ), d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'acquisition et d'un groupe de pompage. L'énergie de l'analyseur est fixée à 20 eV. L'acquisition des spectres et leur traitement mathématique sont réalisés par le logiciel SuperQ.

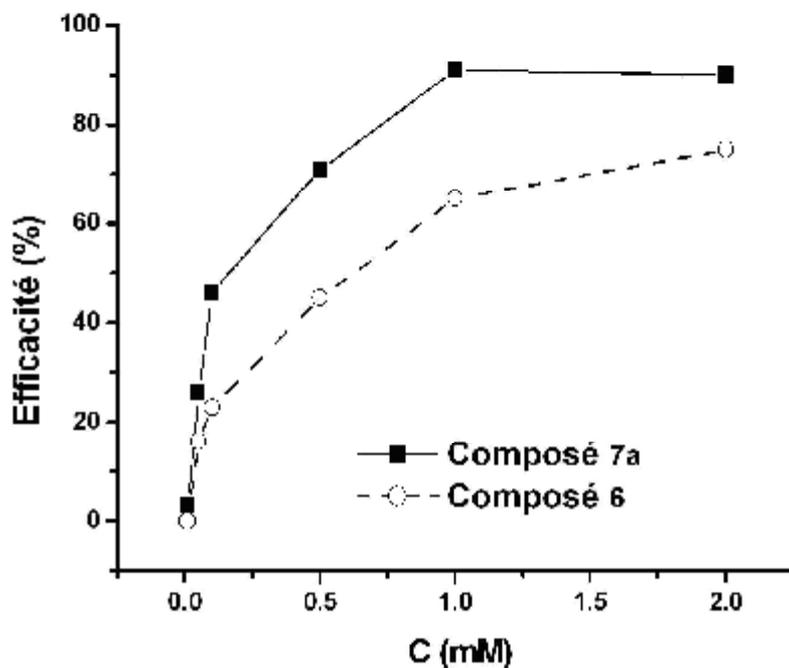
## IV.2. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE METHYL 2-(1,3-DITHIETAN-2-YLIDENE)-3-OXOBUTANOATE (6) ET LE METHYL 2-(1,3-DITHIOLAN-2-YLIDENE)-3-OXOBUTANOATE (7b) EN MILIEU HNO<sub>3</sub> 3M A 10 % ALCOOL

### IV.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de  $V_{corr}$ , déterminée pour une durée d'immersion d'une heure, en l'absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations. On constate que  $V_{con}$  diminue après addition des composés **7a** et **6** dans HNO<sub>3</sub> 3M. La variation de l'efficacité inhibitrice ( $\epsilon$ ) de ces composés avec leur concentration, est reportée sur la [figure IV.1](#). Cette figure montre qu'il existe, pour les deux composés **7a** et **6**, une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale. Il apparaît, cependant, que **7a** possède un pouvoir inhibiteur plus important que **6**. En effet, à la concentration de 1 mM, **7a** présente une efficacité maximale de 91% alors que l'efficacité du **6** ne dépasse pas 75% pour 2 mM. Dans la suite de ce travail, le domaine de concentration étudiée sera limité aux concentrations critiques respectives des deux composés, à savoir 1 mM pour le **7a** et 2 mM pour le composé **6**. L'erreur relative commise sur  $V_{con}$  et  $\epsilon$  était de 2%.

**Tableau IV.1.** Influence de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse moyenne de corrosion du cuivre ( $V_{corr}$ ) et sur l'efficacité ( $\epsilon$ ). Durée d'immersion 1 h

<b>7a</b>				<b>6</b>			
Conc. mM	$W_t$ mg cm <sup>-2</sup>	$V_{corr}$ mm an <sup>-1</sup>	$\epsilon$ (%)	Conc. mM	$W_t$ mg cm <sup>-2</sup>	$V_{corr}$ mm an <sup>-1</sup>	$\epsilon$ (%)
0	8.0	78.7	-	0	8	78.7	-
0.01	7.8	76.7	3	0.01	8	78.7	0
0.05	5.9	58.0	26	0.05	6.7	65.9	16
0.1	4.3	42.3	46	0.1	6.2	61.0	23
0.5	2.3	22.6	71	0.5	4.4	43.3	45
1	0.7	6.9	91	1	2.8	32.5	65
2	0.8	7.9	90	2	2.0	19.7	75



**Figure IV.1.** Effet de la concentration de 7a et de 6 sur l'efficacité inhibitrice ( $\epsilon$ ) de la corrosion du cuivre dans  $HNO_3$  3M.

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. 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 ( $q$ ), est définie par la relation suivante :

$$q = 1 - \frac{V'_{corr}}{V_{corr}} \quad (3)$$

Dans le cas d'une isotherme de Temkin on doit avoir:

$$q = \frac{1}{f} \ln KC \quad (4)$$

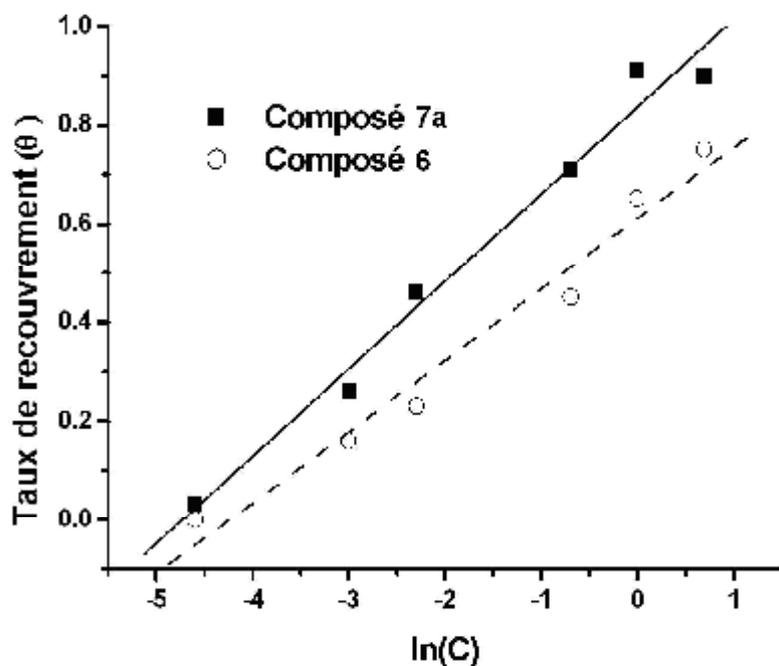
$f$  est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée;  $C$  est la concentration de l'inhibiteur dans la solution.  $K$ , la constante d'équilibre du processus d'adsorption, est reliée à l'enthalpie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^\circ_{ads}$ ) par la relation:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (5)$$

$R$  est la constante du gaz parfait et  $T$  est la température.

La [figure IV.2](#) représente la variation de  $\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur (InC) pour chacun des deux composés, après une heure d'immersion. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est linéaire, ce qui indique que les deux composés s'adsorbent sur la surface selon le modèle de Temkin. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [230-232].

Les grandeurs thermodynamiques  $K$  et  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ , obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées tableau 2, avec une erreur expérimentale inférieure à  $\pm 10\%$ . La constante d'équilibre  $K$  du composé 7a est nettement supérieure à celle de 6. Ceci suggère que 7a permet un meilleur recouvrement que 6, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ) indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur le cuivre. Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas de 7a 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 deux inhibiteurs. Ceci confirme les études qui ont montré qu'il y a une forte adsorption lorsque la structure des substances organique contient des hétéroatomes et / ou des liaisons insaturées.



**Figure IV. 2.** Isotherme d'adsorption de Temkin de **7a** et de **6** sur le cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3M.

**Tableau IV.2.** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Temkin) sur le cuivre

Inhibiteur	$\text{K/mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$
<b>7a</b>	113.3	-21.7
<b>6</b>	69.3	-20.5

#### IV.2.2. Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion

La [figure IV.3](#) représente la variation de la perte de masse ( $W_t$ ) avec la durée d'immersion, pour différentes concentrations, en **7a** et en **6**. En l'absence d'inhibiteur, la perte de masse moyenne du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3 M augmente rapidement avec le temps d'immersion. On constate que l'addition de **6** diminue la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [figure IV. 3(a)]. En présence de **7a**,  $W_t$  est réduite à des valeurs beaucoup plus faibles que celle observées avec le composé **6**; cette perte de masse tend vite vers une valeur limite quelle que soit la concentration en

7a ajouté [figure IV.3(b)].

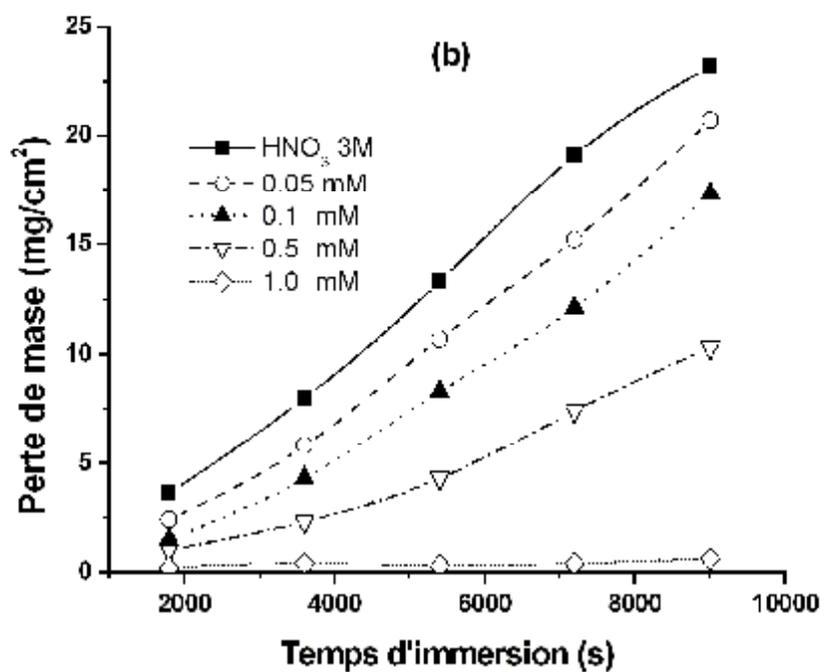
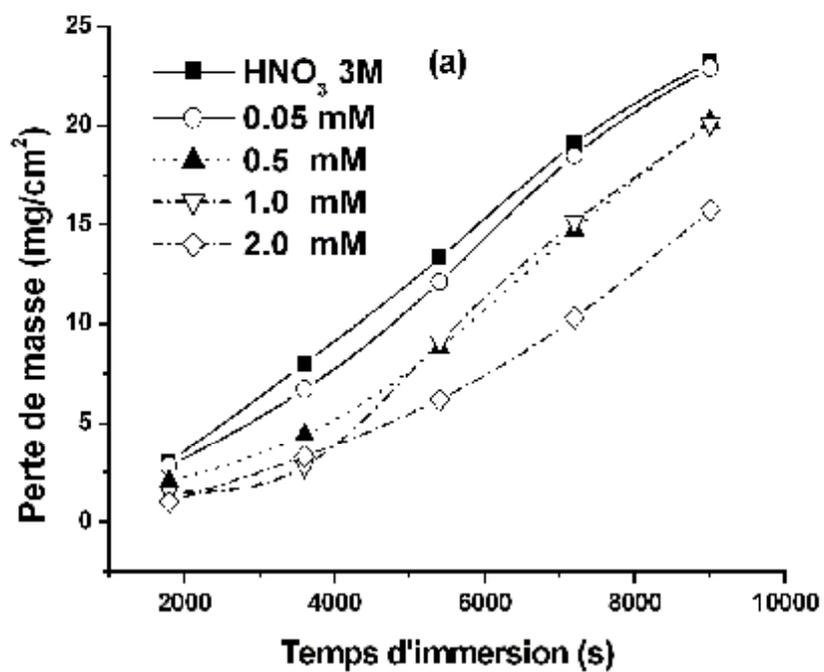


Figure. IV.3. Variation de la perte de masse moyenne du cuivre ( $W_t$ ) avec le temps d'immersion dans  $\text{HNO}_3$  3 M pour différentes concentrations de (a) 6 et de (b) 7a .

### IV.2.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion

Le tableau IV.3 montre que  $V_{\text{corr}}$  dans  $\text{HNO}_3$  3 M augmente avec l'accroissement de la température. Pour une concentration de  $10^{-3}$  M de **7a** ou de **6**,  $V_{\text{corr}}$  croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de  $V_{\text{corr}}$  dans  $\text{HNO}_3$  3 M. L'efficacité inhibitrice ( $\epsilon$ ) augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur.

Par ailleurs, les deux inhibiteurs (**7a** et **6**) étant ajoutés à la même concentration (1 mM), **7a** garde toujours une meilleure efficacité, quelle que soit la température considérée.

**Tableau IV.3.** Influence de la température sur la perte de masse moyenne ( $W_i$ ), vitesse moyenne de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3 M et sur l'efficacité inhibitrice ( $\epsilon$ ) du composé **7a** et de **6** à différentes concentrations. Durée d'immersion 1 h

	Température/°C				
	25	30	35	40	45
$W_i/\text{mg. Cm}^{-2}$					
Sans inhibiteur	8.0	14.3	16.1	22.6	31.4
<b>6</b>	2.8	5.8	13.3	19.1	27.9
<b>7a</b>	0.7	2.1	6.9	15.0	22.3
$V_{\text{corr}}/\text{mm an}^{-1}$					
Sans inhibiteur	78.7	140.8	158.3	222.2	308.8
<b>6</b>	27.5	57.0	130.8	187.8	273.9
<b>7a</b>	6.9	20.7	67.9	147.5	218.9
Efficacité $\epsilon$ (%)					
<b>6</b>	65	60	17	16	11
<b>7a</b>	91	85	57	34	29

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [233-236] utilisent l'équation d'Arrhénius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$  est une fonction linéaire de  $T^{-1}$  :

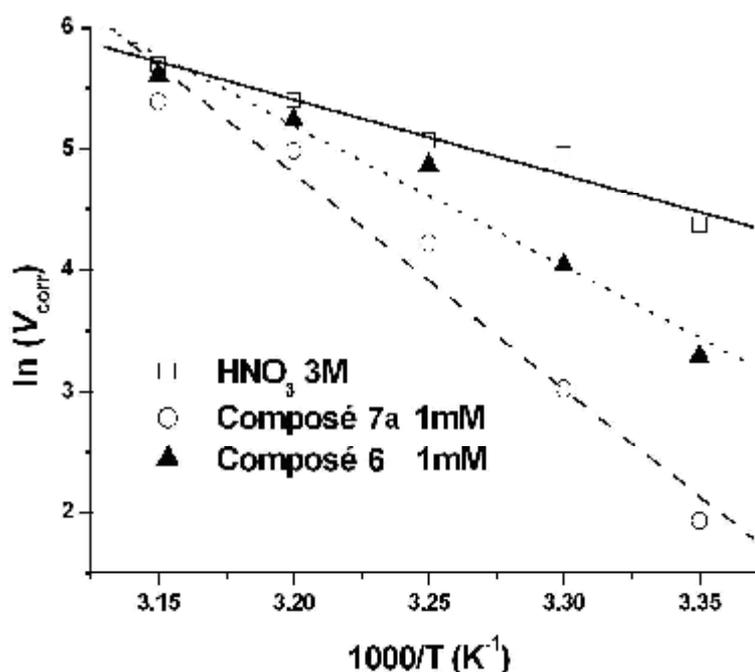
$$\ln V_{\text{corr}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

Dans cette relation,  $E_a$  représente l'énergie d'activation apparente et  $A$  le paramètre pré-exponentiel d'Arrhénius.

La [figure IV.4](#) représente le tracé en coordonnées d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  en l'absence et en présence de **7a** ou de **6**, à une concentration fixée à 1mM. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces droites sont 147.7 et 96.8  $\text{kJ mol}^{-1}$  respectivement pour **7a** et **6**. Dans  $\text{HNO}_3$  3 M  $E_a$  vaut 51.7  $\text{kJ mol}^{-1}$ , cette valeur est en accord avec les données de la littérature [237]. L'erreur relative était de l'ordre de 7%. Il est clair qu'en présence de chacun des deux inhibiteurs dans la solution,  $E_a$  augmente.

On constate donc que l'énergie d'activation  $E_a$  augmente quand la concentration de l'inhibiteur dans le milieu devient de plus en plus grande, alors que l'efficacité  $\epsilon$  diminue lorsque la température augmente. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Le taux de recouvrement, très faible aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion du cuivre en présence de l'inhibiteur ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à travers la couche d'inhibiteur adsorbé.

A la concentration de 1 mM, lorsque le taux de recouvrement est presque maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence de **7a** est de 147.7  $\text{kJ mol}^{-1}$ , alors qu'elle n'est que de 96.8  $\text{kJ mol}^{-1}$  en présence de **6**. Ceci confirme que le composé **7a** participe à une adsorption physique plus forte que celle de **6** par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace.



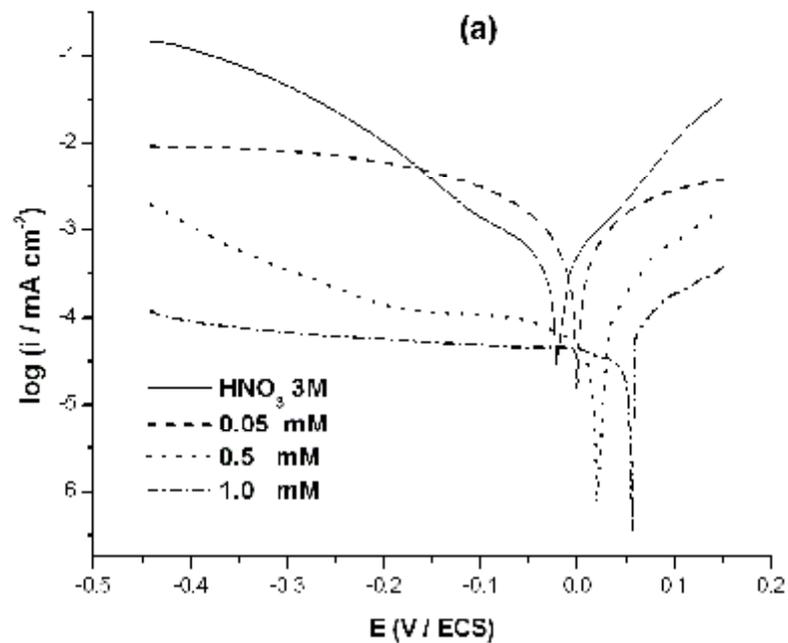
**Figure IV.4.** Diagramme d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3M en présence et en absence des deux inhibiteurs.

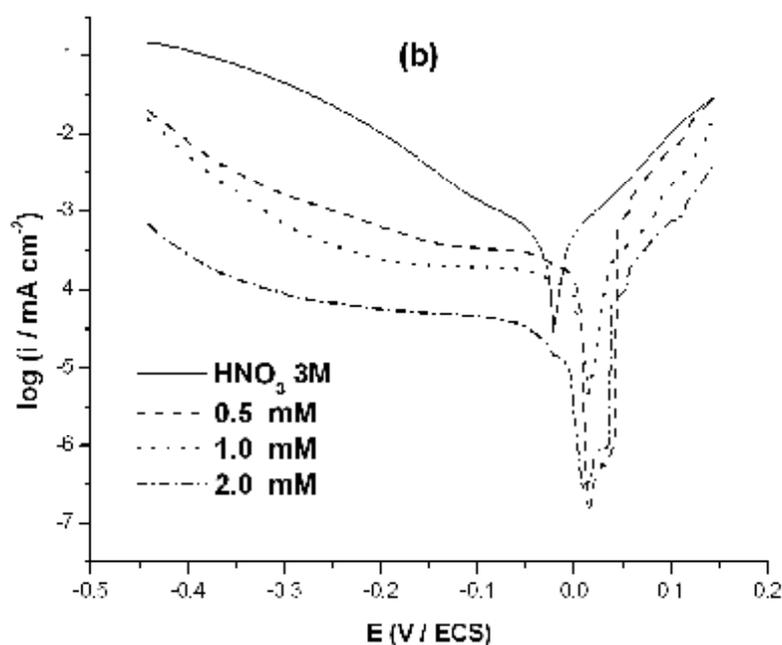
#### IV.2.4. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur sont mesurées à l'abandon après un temps de stabilisation d'environ une demi heure avec une erreur expérimentale estimée à  $\pm 1$  mV, et sont rassemblées dans le tableau IV.4. On constate qu'il y a anoblissement du potentiel de corrosion au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente. Cet effet est beaucoup plus important en présence de **7a** qu'en présence de **6**. La [figure IV.5](#) montre les courbes de polarisation du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3 M, pour différentes concentrations en **7a** et en **6**. On constate que, pour chacun des deux inhibiteurs et à un potentiel imposé donné inférieur à  $-0.45$  V/ECS, la valeur absolue de la densité du courant cathodique diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente, jusqu'aux concentrations critiques; au delà de ces concentrations critiques, une légère augmentation est observée. Toutefois, le **7a** entraîne une réduction plus importante de la valeur absolue de la densité du courant cathodique.

Pour les deux inhibiteurs étudiés, tant que le potentiel anodique appliqué reste

inférieur à 0.20 V environ, toute augmentation de la concentration en inhibiteur fait diminuer la densité du courant anodique. Pour des valeurs plus élevées de potentiel (supérieures à 0.35 V environ), les différentes courbes de polarisation ont tendance à converger, aux hautes densités de courant. Cette convergence est souvent expliquée par le fait qu'aux potentiels anodiques élevés, les produits organiques se désorbent et la dissolution du cuivre a alors lieu sur une surface métallique presque nue. Cette interprétation est d'autant plus plausible que dans ce domaine de potentiel, toutes les courbes de polarisation obtenues en présence d'inhibiteurs se rapprochent de celle obtenue avec l'acide seul.





**Figure. IV.5.** Courbes de polarisation du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3M obtenues pour différentes concentrations de (a) **7a** et de (b) **6**.

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont rassemblés dans le tableau IV.5. La pente de la droite de Tafel cathodique ( $b_c$ ), relative à la polarisation du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3 M, est égale à  $-116 \text{ mV dec}^{-1}$ . En présence d'inhibiteurs, la valeur de  $b_c$  augmente, mais ceci ne résulte pas nécessairement d'une modification du mécanisme de la réaction [238]. En effet, lorsque le taux de recouvrement croît avec la concentration en inhibiteur, l'aire active de l'électrode se trouve réduite et le film adsorbé peut avoir un comportement ohmique, qui se manifeste par une augmentation de la valeur de  $b_c$  [239]. La réaction de réduction d'acide nitrique et de dégagement du dihydrogène peut alors suivre le même mécanisme qu'en l'absence d'inhibiteur.

La pente de la droite de Tafel anodique ( $b_a$ ), relative à la polarisation du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3 M, est de  $89 \text{ mV dec}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus dans d'autres études de la corrosion des métaux en milieu acide [240-246].

En présence de chacun des inhibiteurs, les pentes des droites de Tafel anodiques restent comprises entre 63 et  $90 \text{ mV dec}^{-1}$ . Ainsi, bien que les composés **7a** et **6** ralentissent la dissolution du cuivre, ils ne semblent pas en modifier le mécanisme, cette dissolution se faisant donc essentiellement sur la surface libre du métal [247].

La densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe cathodique ou anodique au potentiel de corrosion et l'efficacité inhibitrice  $\epsilon$  en est déduite. L'erreur expérimentale pour chacun de ces deux paramètres était estimée à  $\pm 5\%$ . Les résultats obtenus (Tableau IV.4) montrent que la densité du courant de corrosion du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3 M est de  $243.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Cette valeur diminue par l'ajout des deux inhibiteurs. L'addition de **7a** ou de **6** à la solution électrolytique entraîne donc une diminution de  $i_{\text{corr}}$ . Cette diminution est de plus en plus marquée quand la concentration de chacun des deux inhibiteurs augmente jusqu'aux concentrations critiques pour lesquelles on obtient les valeurs 17 et  $65.7 \mu\text{A cm}^{-2}$  respectivement pour **7a** et **6**. Par conséquent, le composé **7a** a une efficacité inhibitrice  $\epsilon$  égale à 93%, bien meilleure que celle du composé **6** qui n'est que de 73%. On constate alors qu'il y a une bonne concordance avec les valeurs  $\epsilon$  obtenues par perte de masse.

**Tableau IV.4.** Paramètres cinétiques de la corrosion du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3M + 10% alcool, obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique

Inhibiteur	Conc. (mM)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$-b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$i_{\text{corr}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$\epsilon$ (%)
Acide seul	0	-20	116	89	0.2434	-
+ <b>7a</b>	0.05	8	204	78	0.1777	27
	0.1	23	166	73	0.1387	43
	0.5	37	121	69	0.0779	68
	1.0	47	118	80	0.0170	93
+ <b>6</b>	0.05	-13	178	72	0.2191	10
	0.1	-1	307	56	0.1826	25
	0.5	-1	236	59	0.1460	40
	1	8	204	79	0.0900	63
	2	7	231	63	0.0657	73

#### IV.2.5. Conclusion

L'effet inhibiteur du méthyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**6**) et du méthyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**7a**) sur la corrosion du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$  3 M + 10% alcool a été quantifié par gravimétrie ou à l'aide des courbes de polarisation potentiodynamique. Les résultats montrent qu'après une heure d'immersion, l'efficacité de **7a** est maximale (91%) pour une concentration  $10^{-3}$  M, alors que l'efficacité maximale de **6** nécessite une concentration  $2 \times 10^{-3}$  M et ne dépasse pas 73%. Les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption de ces composés et la variation linéaire du taux de recouvrement ( $q$ ) avec leur concentration ( $\ln C$ ) montrent que ces inhibiteurs sont spontanément adsorbés physiquement sur la surface du métal, en suivant une isotherme de Temkin. En présence d'inhibiteurs,  $b_c$  et  $b_a$  diminuent. Cependant, les deux réactions peuvent se produire sur la surface libre du métal restant non protégée, avec le même mécanisme que dans  $\text{HNO}_3$  seul. Les courants cathodiques (pour  $E < -0.45$  V/ECS) et anodiques (pour  $E < 0.2$  V/ECS), diminuent en présence de **6**. Cette diminution est plus importante dans le cas de **7a**.

### IV.3. ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE 7b, 8b ET 9 SUR LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU HNO<sub>3</sub> 3M

#### IV.3.1. Etude gravimétrique

##### IV.3.1.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution d'HNO<sub>3</sub> 3 M sans et avec addition des inhibiteurs testés à différentes concentrations. Les vitesses de corrosion des échantillons de cuivre ( $V_{\text{corr}}$ ) ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse ( $W_t$ , mg/cm<sup>2</sup>) et traduites par mm/an selon l'équation (7). Les résultats de l'étude sont résumés dans le tableau IV.5 dont l'analyse nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est importante même à faible concentration (10<sup>-4</sup> M) surtout pour le **9**. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 100 % à 10<sup>-3</sup> M dans le cas du **9** qui s'avère donc plus efficace que le **8a** et le **6**.

$$V_{\text{corr}} = 3.54 \times 10^4 \times \frac{W_t}{t} \quad (7)$$

où t est le temps d'exposition des échantillons à la solution corrosive (en seconde).

**Tableau IV.5.** Perte de masse, vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion du cuivre dans HNO<sub>3</sub> 3M sans et avec addition de **9**, **8b** et **7b** après 1h d'immersion à 25 °C

$C_{\text{inh}}$ (mM)	Composé <b>9</b>			Composé <b>8b</b>			Composé <b>7b</b>		
	$W_t$ (mg/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{corr}}^w$ (mm/y)	$E_w$ (%)	$W_t$ (mg/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{corr}}^w$ (mm/y)	$E_w$ (%)	$W_t$ (mg/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{corr}}^w$ (mm/y)	$E_w$ (%)
Blank	23.9	235.0	-	23.9	235.0	-	23.9	235.0	-
0.1	12.4	121.9	48	21.8	214.4	9	21.7	215.0	9
0.25	10.7	105.2	55	18.1	178.8	24	18.7	183.7	22
0.5	7.6	74.7	68	9.5	93.4	60	14.1	138.7	41
1.0	0.1	0.1	100	0.9	8.9	96	2.4	23.6	90
2.0	0.1	0.1	100	0.3	3.0	99	1.0	9.8	96
5.0	0.0	0.0	100	0.2	2.0	99	0.8	7.9	97

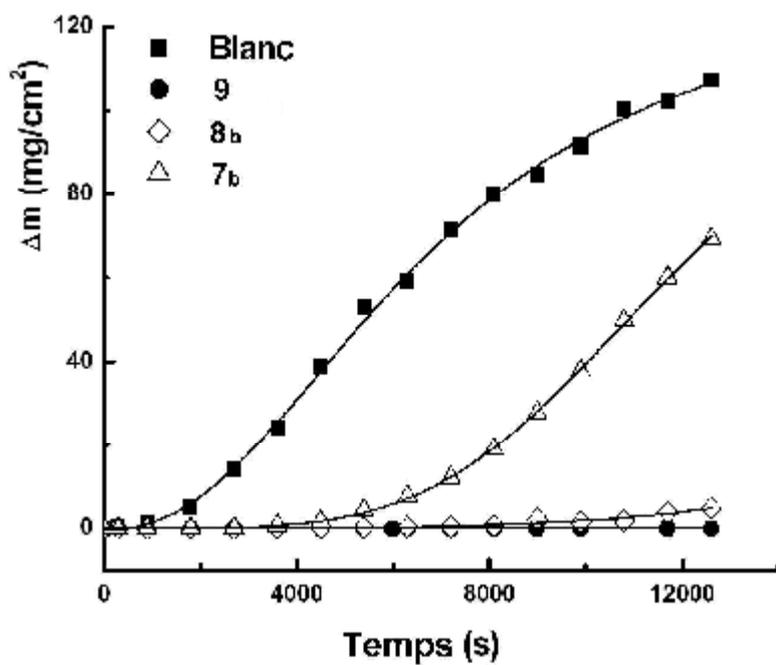
#### IV.3.1.2. Influence du temps d'immersion

La détermination de la perte de masse en l'absence et en présence des composés étudiés a été effectuée. La figure IV.6 représente les résultats obtenus de la perte de masse des plaques de cuivre exposées à une solution d' $\text{HNO}_3$  3 M sans et avec addition des composés **7b**, **8b** et **9** de concentration de  $10^{-3}$  M. Nous constatons que toutes les courbes sont caractérisées par une période initiale d'induction (droite de faible pente) succédée par une période active (droite de pente accentuée). Il est intéressant de remarquer que, relativement au témoin, l'ajout de ces composés au milieu nitrique 3M à une concentration de  $10^{-3}$  M, augmente la période d'induction (droite de faible pente) (figure IV.6) mais n'a pas d'effet sur la période active. Ceci est nettement observé en présence du composé **9** (figure IV.6) qui remarquablement déplace la courbe du témoin à sa limite (période d'induction vers  $\infty$  et pente vers 0) ce qui indique clairement une complète inhibition durant cette durée d'exposition.

Ces résultats laissent penser que l'action de ces composés sur le milieu corrosif est vrai semblable à la dilution.

Des essais de détermination de perte de masse du cuivre dans des solutions d' $\text{HNO}_3$  3M contenant les produits étudiés à des concentrations allant de  $10^{-4}$  M à  $2 \cdot 10^{-3}$  M ont été réalisés. Les résultats obtenus montrent clairement que la vitesse de dissolution du cuivre diminue avec la concentration. Une concentration maximale critique, où au delà il n'y a ou peu d'effet sur la vitesse de corrosion, a été observée. La période d'induction est la même pour deux solution contenant le même produit (**8b**) mais de rapport de concentrations égal à 2. Ce qui indique que le pouvoir protecteur de ces composés n'est pas du uniquement à leur réactivités avec l'agent oxydant.

La durée d'action de ces composés (figure IV.6) peut être attribuée à la nature du film formé à la surface métallique. Il est fort probable que la cinétique du développement de ce film varie d'un composé à un autre, que se soit en nombre d'étapes constituant la réaction globale conduisant à la formation de ce film ou en leur rapidités ou les deux en même temps. Ce qui engendre des couches plus au moins poreuses.



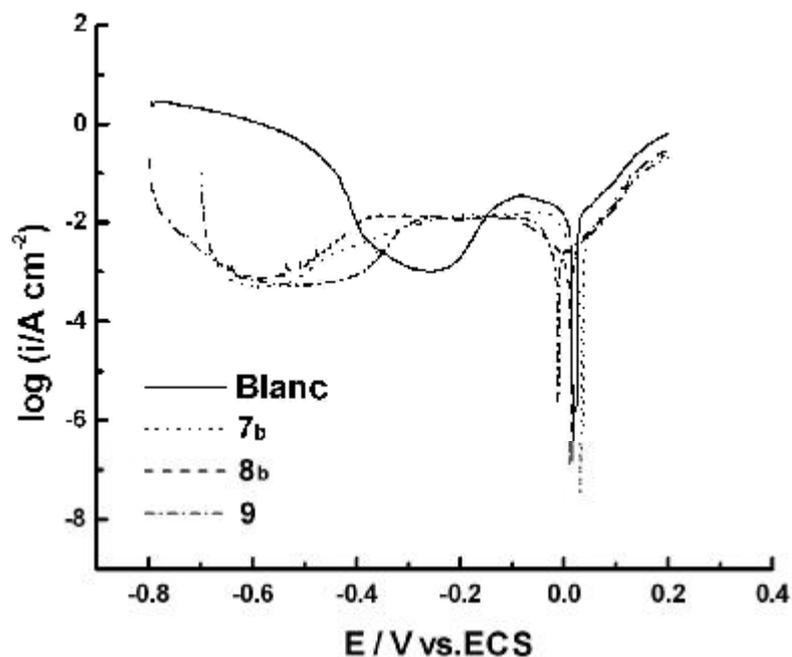
**Figure IV.6.** Variation de la perte de masse du cuivre avec le temps d'immersion dans  $HNO_3$  3M en absence et en présence des composés **9**, **8b** et **7b** à  $10^{-3}$  M et 25 °C.

## IV.3.2. Méthodes électrochimiques

### IV.3.2.1. Effet de la concentration

Les courbes de polarisation du cuivre dans une solution de  $\text{HNO}_3$  3M sans et avec addition des composés **9**, **8b** et **7b** à une concentration de  $10^{-3}$  M sont illustrées dans la [figure IV.7](#).

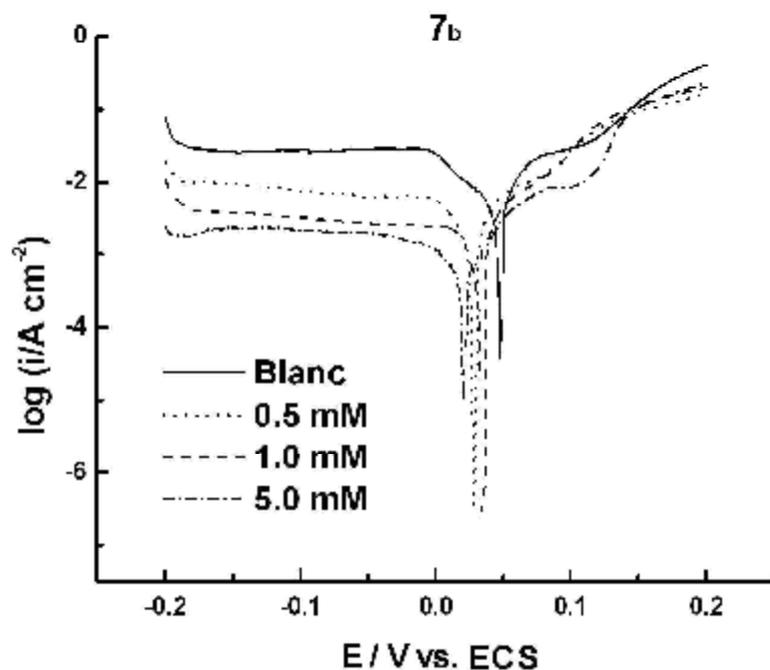
Dans le milieu témoin, le cuivre ne manifeste pas de passivation. La branche anodique comporte deux parties, la première, située dans un domaine de potentiel allant du potentiel de corrosion jusqu'à  $+200$  mV/ECS, correspond à l'oxydation d'une espèce présente dans le milieu, probablement produite par réduction de l'intermédiaire électroactif issu de la réaction de réduction de l'acide nitrique. La seconde partie, où l'on constate une augmentation sans cesse de la densité de courant anodique avec le potentiel d'électrode, correspond à la dissolution du cuivre. Dans la branche cathodique, on distingue trois domaines de potentiel : Le premier domaine est observable à des surtensions plus négatives (inférieures à  $-450$  mV/ECS) où l'on constate un dégagement gazeux intensif, correspondant aux deux réactions de réduction d'acide nitrique et celle des protons. Le deuxième domaine est caractérisé par une croissance linéaire du logarithme du courant en fonction du potentiel. Il correspond à la réduction de l'acide nitrique. Le troisième domaine, relatif à une vague de réduction majorée par un palier traduisant la densité de courant limite, est compris entre le potentiel de corrosion et le potentiel du début de la portion linéaire du deuxième domaine. Il correspond à la réduction de l'acide nitreux produit par réduction d' $\text{HNO}_3$  sur l'électrode de cuivre. La détermination de la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{cor}}$ ) se fait par extrapolation du courant limite au potentiel de corrosion.



**Figure IV. 7.** Courbes de polarisation du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3M sans et avec addition de différents inhibiteurs à  $10^{-3}$  M et 25 °C.

L'addition des composés **9**, **8b** et **7b** a pour effet d'augmenter l'étendu de la densité de courant limite de réduction d' $\text{HNO}_2$  (correspondant au troisième domaine) de  $-0.1$  V à  $-0.3$  V/ECS pour **9** et **7b**, et de  $-0.1$  V à  $-0.4$  V/ECS pour **8b** tout en conservant l'allure générale de la courbe de polarisation tracée dans le milieu témoin. Ceci fait déplacer le potentiel de réduction d' $\text{HNO}_3$  vers des valeurs plus négatives (de  $-0.3$  V/ECS à environ  $-0.65$  V/ECS).

La [figure IV.8](#) représente les courbes de polarisation du cuivre dans une solution de  $\text{HNO}_3$  3M sans et avec addition du composé **7b** à différentes concentrations comprises entre 0 et  $2 \times 10^{-3}$  M. Le tracé de ces courbes est effectué à 25 °C. Les différents paramètres électrochimiques déduits de ces courbes et de celles illustrant l'évaluation de la concentration optimale des composés **8b** et **9** sont rassemblés dans le tableau IV.6.



**Figure IV.8.** Courbe de polarisation du cuivre dans  $HNO_3$  3M sans et avec addition de différentes concentrations de 7b à 25 °C.

Les paramètres électrochimiques (paramètres de corrosion) étaient déduits des caractéristiques des courbes de polarisation dans la région de potentiel de Tafel ( $E = E_{cor} \pm 150$  mV), où  $E_{cor}$  est le potentiel de corrosion, et au voisinage de  $E_{cor}$  ( $E = E_{cor} \pm 15$  mV), selon la procédure décrite par Mansfeld [248].

L'efficacité inhibitrice de ces composés a été évaluée à partir de l'équation (2).

**Tableau IV.6.** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3M sans et avec addition de différentes concentrations de **9**, **8b** et **7b** à 25 °C

Inhibiteur	Concentration ( $\times 10^{-4}$ M)	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. SCE)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	$V_{\text{corr}}$ (mm/y)	$E$ (%)
Blanc	-	36	3.832	97	224	44.64	-
<b>9</b>	1.0	21	2.053	103	179	23.92	46.4
	2.5	19	1.866	95	187	21.74	51.3
	5.0	19	1.434	90	254	16.71	62.6
	7.5	16	1.011	80	246	11.78	73.6
	10	15	0.054	78	236	0.63	98.6
	20	14	0.008	80	235	0.09	99.8
	50	14	0.083	83	230	0.97	97.8
<b>8b</b>	1.0	35	3.456	96	192	40.26	9.8
	2.5	33	2.723	85	277	31.72	28.9
	5.0	27	1.904	93	342	22.18	50.3
	7.5	11	1.685	86	371	19.63	56.0
	10	5	0.087	77	100	1.01	97.7
	20	5	0.009	82	213	0.11	99.8
	50	5	0.008	72	115	0.09	99.8
<b>7b</b>	1.0	34	3.551	92	301	41.37	7.3
	2.5	32	2.782	87	364	32.41	27.4
	5.0	30	2.259	85	298	26.32	41.1
	7.5	30	1.938	95	213	22.58	49.4
	10	31	1.369	101	297	15.95	64.3
	20	30	0.674	73	249	7.85	82.4
	50	21	0.536	89	251	6.24	86.0

L'analyse des résultats obtenus montre que ces trois composés ont un effet bénéfique vis-à-vis de la corrosion uniforme du cuivre dans le milieu étudié. Ceci se traduit par une diminution de la densité de courant de corrosion conduisant à une bonne efficacité inhibitrice  $E$  %. En présence du composé **9** à une concentration de  $2 \times 10^{-3}$  M, une protection totale du métal ( $E$  % = 99,8) contre l'attaque du milieu est obtenue.

Aux termes de ces résultats, les remarques suivantes peuvent être annoncées :

- Les densités de courant cathodiques subissent une nette diminution à partir d'une concentration de  $10^{-4}$  M en ces produits.
- La densité de courant de corrosion diminue avec l'accroissement de la teneur en ces produits et devient nulle lorsque la concentration du composé **9** à titre d'exemple dépasse  $2 \times 10^{-3}$  M.
- L'addition de ces molécules au milieu corrosif s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives. Ce déplacement est d'autant plus marqué que la teneur en ces additifs est élevée. Notons que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de ces composés et atteint une valeur maximale de l'ordre de 100 % à  $2 \times 10^{-3}$  M pour **9** et **8b**, elle atteint 86 % à  $5 \times 10^{-3}$  M pour **7b**.

#### *IV.3.2.2. EFFET DE LA TEMPERATURE*

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené une étude potentiodynamique du cuivre dans une solution d' $\text{HNO}_3$  3M en absence et en présence des dérivés de dithioacétal de cétène étudiés à une concentration de  $10^{-3}$  M à différentes températures comprises entre 25 °C et 55 °C. Les caractéristiques électrochimiques sont regroupées dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7.** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$  3 M sans et avec addition de différents inhibiteurs à  $1 \times 10^{-3}$  M

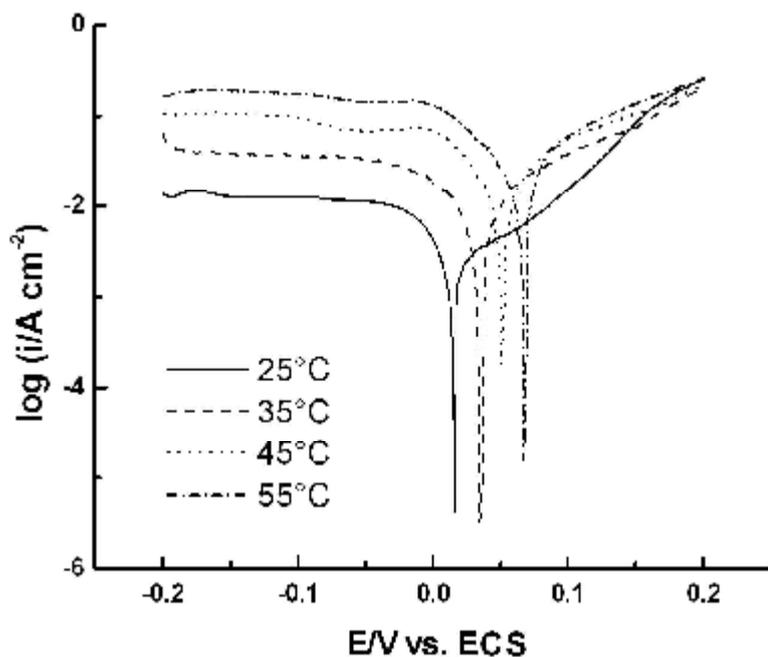
T (°C)	Inhibiteur	$E_{\text{corr}}$ mV (ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	$V_{\text{corr}}$ (mm/an)	$\xi$ (%)
35	Blanc	38	17.326	249	364	201.9	-
	Inhibiteur 9	33	1.930	173	221	22.5	88.9
	Inhibiteur 8b	38	6.181	157	185	72.0	64.3
	Inhibiteur 7b	38	11.742	124	375	136.8	32.2
45	Blanc	68	26.054	178	230	302.9	-
	Inhibiteur 9	48	22.202	163	287	258.7	14.6
	Inhibiteur 8b	49	23.399	145	351	272.6	10.0
	Inhibiteur 7b	43	24.596	149	297	286.5	5.4
55	Blanc	67	30.800	133	168	358.8	-
	Inhibiteur 9	64	28.600	137	181	333.2	7.1
	Inhibiteur 8b	50	29.476	151	159	343.4	4.3
	Inhibiteur 7b	45	30.492	137	181	355.2	1.0

L'examen de ces résultats permet de faire les constatations suivantes :

En absence de ces additifs, le comportement électrochimique du cuivre dépend de la température de l'électrolyte. En effet, la densité de courant de corrosion  $i_{\text{cor}}^{\circ}$  croit lorsque la température passe de 25 °C à 55 °C. La valeur maximale de  $i_{\text{cor}}^{\circ}$  est de l'ordre de 30 mA cm<sup>-2</sup> à 55 °C (Tableau IV.7).

En présence de **9** (figure IV.9), la variation de la température de 25 à 55 °C ne modifie pas l'allure générale des courbes cathodiques. Le potentiel de corrosion subit un déplacement vers les valeurs positives par cette élévation de la température. Il passe de 15 mV à 64 mV mais reste inférieur à celui du témoin. Egalement, on constate que l'efficacité inhibitrice passe de la valeur 98,6 % à 25 °C à une valeur de 7,1 % à 55 °C.

Dans la branche anodique, la densité de courant correspondant au domaine de potentiel allant jusqu'à 150 mV subit une augmentation dans cet intervalle de température. Ceci indique l'altération du processus correspondant par l'élévation de la température. Un comportement semblable est observé pour les deux autres composés, sauf que le potentiel de corrosion du **7b** reste moins affecté par cette élévation de la température.



**Figure IV.9.** Courbes de polarisation du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$  3M contenant  $10^{-3}$  M du **9** à différentes températures.

D'après les résultats obtenus dans cette partie de l'étude, nous pouvons conclure que :

- Ces dérivés présentent un caractère d'inhibition essentiellement cathodique.
- Ces composés sont de bons inhibiteurs de la corrosion du cuivre. L'étude détaillée de leur influence montre que leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en solution et atteint la valeur maximale d'environ 100 %, cas du **9** pour une concentration de  $10^{-3}$  M. La variation de la température de l'électrolyte de 25 °C à 55 °C provoque une forte augmentation de la vitesse de corrosion.
  - La dissolution du cuivre qui décroît avec l'élévation de la teneur en ces produits en solution, s'explique par la participation de ces molécules à la formation d'une couche protectrice à la surface métallique. La réaction de réduction de l'acide nitrique sera donc freinée et entraîne une diminution de la vitesse de corrosion.
  - La très faible efficacité inhibitrice de ces composés à haute température (>45 °C) s'explique par le fait que la vitesse de formation du film protecteur est sensiblement moins rapide que celle conduisant à son détérioration. Ceci entraîne un déplacement de la réaction de corrosion de la partie couverte à la partie découverte de la surface métallique.

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de la corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation (équ. 6).

La variation de  $\ln V_{\text{corr}} = f(1/T)$  est une droite pour les différentes solutions sans et avec addition du **9** ou **8b** ou **7b**. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius.

La [figure IV.10](#) représente la variation du logarithme de la vitesse de corrosion du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  en fonction de  $1/T$  sans et avec addition du **9** ou **8b** ou **7b**.

Les valeurs obtenues de  $E_a$  pour les différentes solutions sans et avec addition des dithioacétals de cétène sont les suivantes :

53,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour le témoin. Cette valeur est en accord avec celle donnée dans la littérature [249] ;

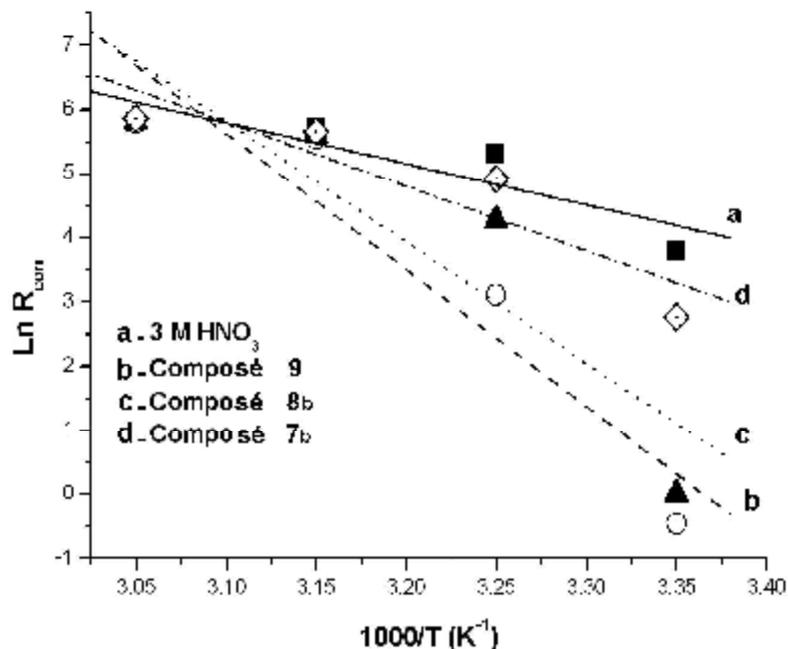
177  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour le **9** ;

157  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour le **8b** ;

83,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour le **7b**.

Cela pour une concentration de  $10^{-3}$  M pour les trois produits. Ces valeurs montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence des inhibiteurs qu'en leur absence. D'ailleurs la valeur obtenue pour le **9** est plus élevée que celles obtenues pour le **8b** et **7b**. Ces valeurs confirment le fait que l'efficacité inhibitrice du **9** est supérieure à celles du **8b** et **7b**.

L'augmentation des valeurs de  $E_a$  en présence de ces dithioacétals de cétène est typique à l'adsorption physique de ces inhibiteurs sur la surface cuivre.



**Figure IV. 10.** Courbes d'Arrhenius pour le cuivre dans  $HNO_3$  3M sans et avec addition des différents inhibiteurs.

### IV.3.3. Isotherme d'adsorption

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations du **9**, **8b** et **7b**, obtenues à partir des mesures de polarisation dans le domaine de température étudié (25-55 °C), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des dithioacétals de cétène. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et frundlich ont été testé afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

Les valeurs de  $\theta$  sont présentées graphiquement selon une isotherme d'adsorption donnée.

Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation ( $R^2$ ). Le taux de recouvrement  $\theta$  est calculé à partir des mesures électrochimiques selon l'équation (3).

La [figure IV.11](#) illustre cette procédure et montre  $C/\theta$  en fonction de la concentration. On constate que cette représentation donne des droites avec un

coefficient de corrélation supérieur à 0,98. Cela montre que l'adsorption du **9**, **8b** et **7b** sur la surface du cuivre en milieu acide nitrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cette isotherme est décrite par l'équation **8**. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées.

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

où K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) par l'équation (5). L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) peut donc être calculée.

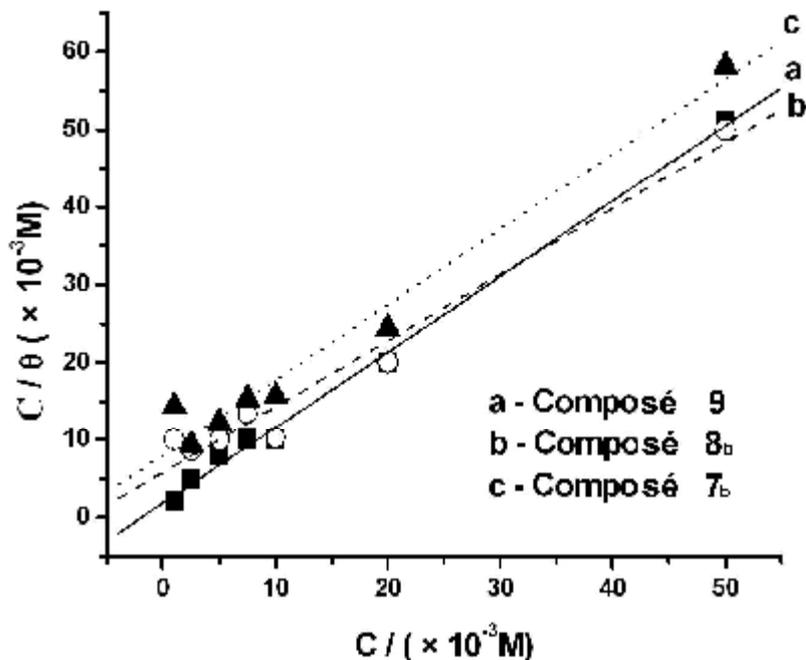
Les données thermodynamiques obtenues pour les dithioacétals de cétène étudiés, en utilisant l'isotherme de Langmuir sont :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -31,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (K = 5464,5 L mol}^{-1}\text{) pour le } \mathbf{9};$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -28,4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (K = 1727,1 L mol}^{-1}\text{) pour le } \mathbf{8b};$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -27,6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (K = 1246,9 L mol}^{-1}\text{) pour le } \mathbf{7b}.$$

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  et les valeurs élevées de K indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Ceci laisse penser que l'action inhibitrice de ces dithioacétals de cétène est due à des interactions électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température.



**Figure IV.11.** Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans  $\text{HNO}_3$  3M en présence des différents inhibiteurs à 25 °C.

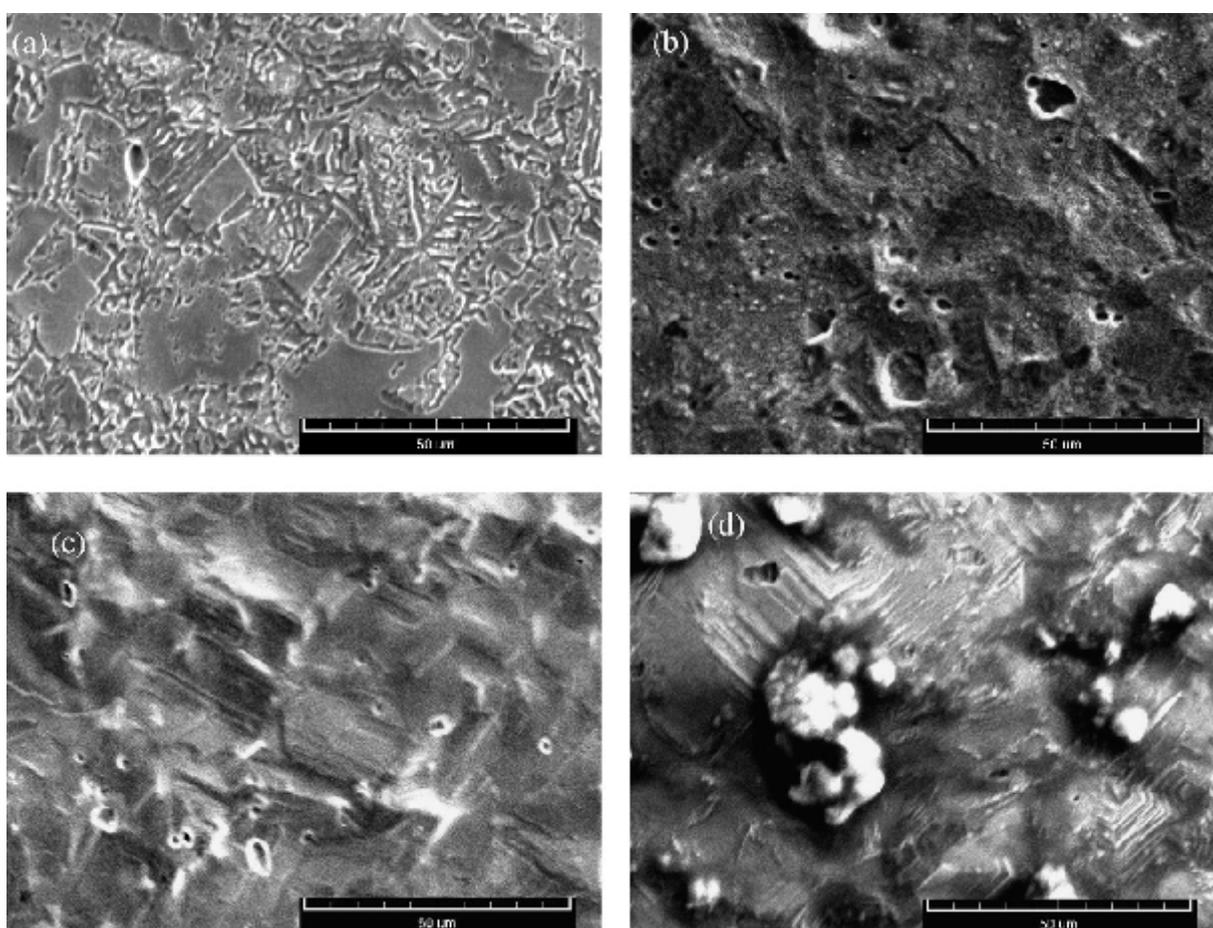
#### IV.3.4. Analyse du film organique formé

##### IV.3.4.1. Etude topographique par MEB

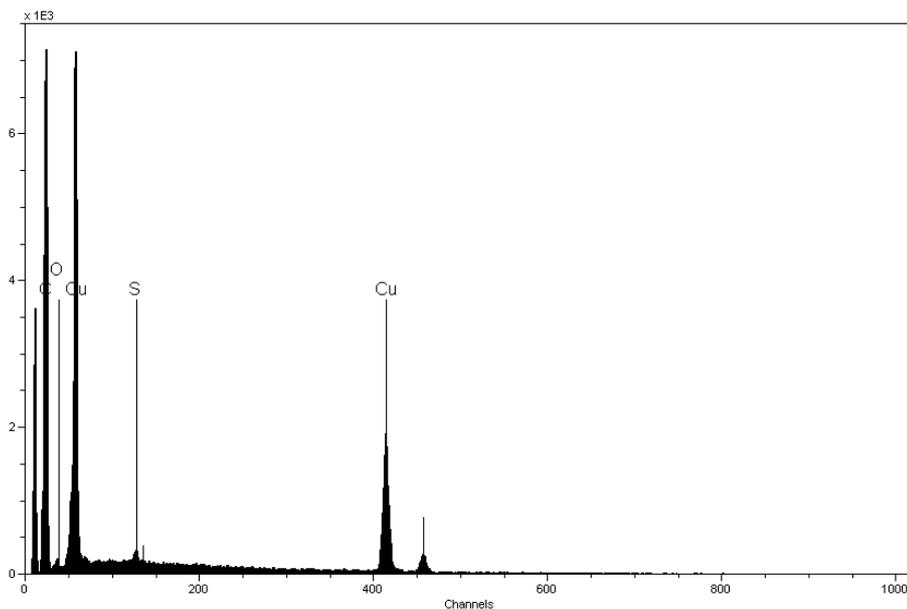
La [figure IV.12](#) montre les images morphologiques de la surface de cuivre après une heure d'immersion dans une solution d' $\text{HNO}_3$  3M sans et avec addition des composés étudiés à une concentration de  $10^{-3}$  M. On observe ([figure IV.12a](#)) la corrosion du cuivre a commencé le long de frontières de grains où des creux sont observés. L'observation au microscope électronique à balayage utilisant le détecteur BSE permet de constater la présence d'une couche d'inhibiteur sur la surface (une seule phase couvrant la surface métallique a été observée). Ces observations montrent également la présence de piqûres de petite taille pour les deux composés **8b** et **7b** ([figure IV.12 b et c](#)). Elles sont plus développées et plus nombreuses dans le cas du composé **7b**. Contrairement à ces deux additifs, le cuivre en présence du composé **9** ne présente pas de piqûres ([fig. IV.12d](#)). Ce qui indique que ces produits ne présentent pas le même

pouvoir protecteur. L'analyse EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie X) de la couche extérieure de cuivre après une heure d'immersion révèle que seulement des traces des composés **8b** et **7b** ont été détectées. Ce qui indique que les films protecteurs de ces deux inhibiteurs étaient très minces. Par contre, dans le cas du composé **9**, un fort enrichissement en carbone, oxygène et en soufre (éléments constitutifs) a été constaté (figure IV.13). En conclusion, ces analyses montrent que les composés **8b** et **7b** ne protègent pas totalement la surface du cuivre, où apparaît une corrosion localisée par piqûres. Par contre le composé **9** possède un pouvoir protecteur très élevé.

Ces observations mettent en évidence l'effet inhibiteur de ces trois produits.



**Figure IV.12.** Micrographie (MEB) de la surface du cuivre après 1h d'immersion à 25 °C dans  $\text{HNO}_3$  3M sans et avec addition de : (a)  $\text{HNO}_3$  3M seul, (b)  $10^{-3}$  M de **7b**, (c)  $10^{-3}$  M de **8b**, (d)  $10^{-3}$  M de **9**.



**Figure IV.13.** Spectre EDS du film formé sur la surface du cuivre immergé dans une solution de  $\text{HNO}_3$  3M contenant  $10^{-3}$  M de **9** pendant 1 h à 25 °C.

#### IV.3.4.2. Analyse de surface par (XRF)

Le spectre XRF de cuivre après une heure d'immersion dans la solution d' $\text{HNO}_3$  3M sans et contenant  $10^{-3}$  3M d'inhibiteurs étudiés (figure IV.14) montre des énergies de liaisons correspondant aux CuLI (806,6 eV), CuLA (926 eV), 2CuKA1 (4027 eV), CuKA (8049 eV) et CuKB (8910 eV). L'absence du signal O-KA (4026,66 eV) indique la non oxydation de la surface de cuivre. Dans le spectre du cuivre, après une heure d'immersion dans la solution du témoin contenant  $10^{-3}$  M d'additifs étudiés, seul le pic du soufre S-KA (2307 eV) a été détecté, indiquant l'existence d'un film Cu-inhibiteur à la surface du cuivre.

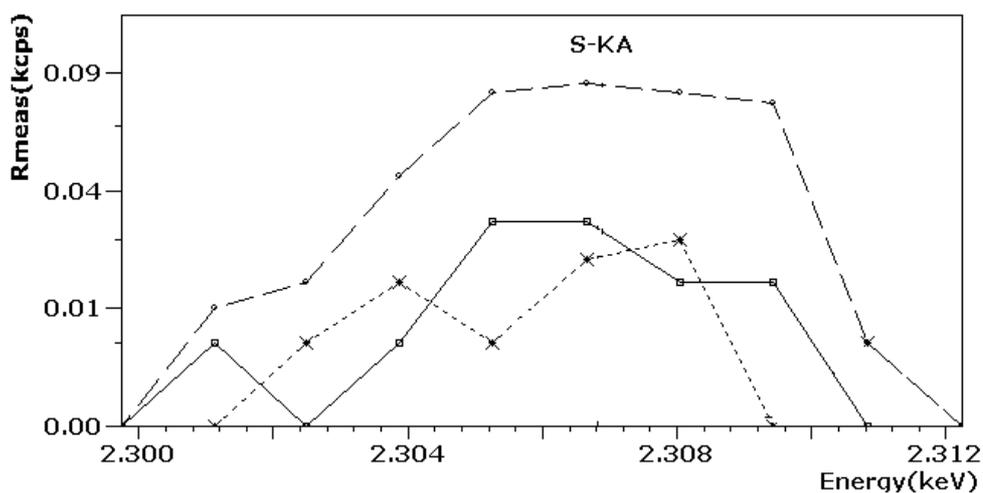
Le faible signal correspondant au soufre détecté dans le spectre général XRF obtenu pour le film formé en surface indique un recouvrement de type submonocouche de la surface par ces dérivés. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par MEB-EDS.

La position du pic de soufre dans la couche inhibitrice correspondait à celle constatée dans le spectre de ces dérivés en poudre. Ceci indique que les molécules adsorbées sur la surface du cuivre ne s'engagent pas dans des transformations très significatives. Le signal d'O-KA, présent dans le cas de l'analyse de cette poudre,

n'apparaissait plus dans le spectre de la couche inhibitrice. Ceci s'explique par le fait que le soufre de ces molécules adsorbées a une action dans le processus d'inhibition et que l'oxygène ne participe pas à ce processus ou sa participation est très peu significative.

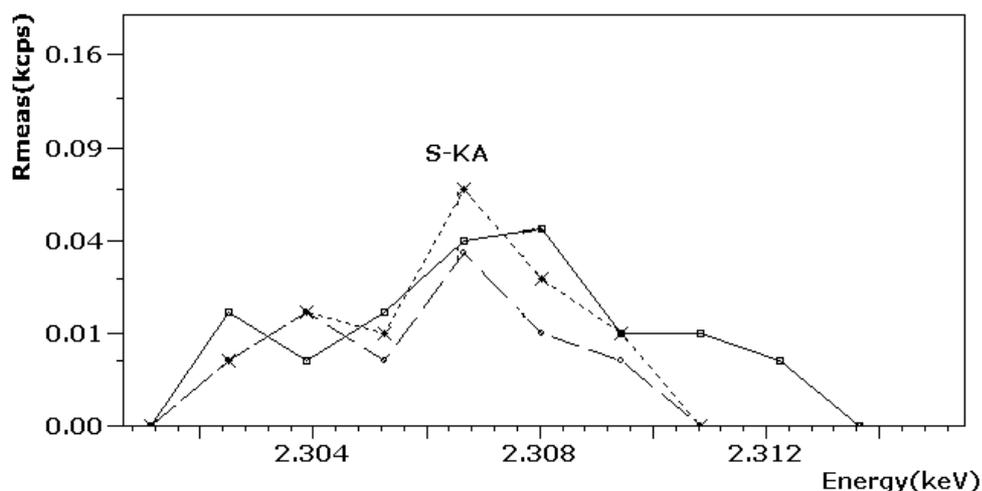
Il a été constaté sur les spectres XRF obtenus que le cuivre exposé aux solutions acidifiées de ces produits, montre une faible diminution du pic de CuLA (Cu 2p<sub>3/2</sub>) par rapport au témoin. Ce fait suggère que le film formé en surface par ces additifs (formation d'un complexe de type Cu-inhibiteur) provoque un effet écran aux photoélectrons émis par le substrat métallique. Cette légère diminution traduit la faible épaisseur de la couche inhibitrice.

L'évolution de l'intensité du signal de S-KA de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion des plaques de cuivre dans des solutions d'HNO<sub>3</sub> 3M contenant 10<sup>-3</sup> M d'inhibiteurs a été enregistrée. Un exemple, cas du composé **9**, de cette évolution est reporté sur la [figure IV.14](#). Ces courbes montrent l'augmentation de l'intensité du pic S-KA avec le temps d'exposition. Ce qui correspond à la protection de la surface du cuivre à travers la formation d'une couche inhibitrice dépendante de la durée d'immersion.



**Figure IV.14.** Spectre XRF de S-KA pour la surface du cuivre immergé dans une solution de HNO<sub>3</sub> 3M contenant 10<sup>-3</sup> M de **9** pendant : (-----) 1h ; (—) 2 h ; (- - -) 24 h à 25 °C.

Sur la [figure IV.15](#) nous avons présenté le spectre XRF du S-KA obtenu pour le film formé sur la surface de cuivre après une heure d'immersion dans la solution d' $\text{HNO}_3$  3M contenant  $10^{-3}$  M des composés **9**, **8b** et **7b**. Il est clair que, Pour une même durée (1h par exemple), la concentration en **9** dans le film formé en surface est supérieure à celle observée dans chacun des deux films correspondant aux deux autres produits (**8b** et **7b**). La concentration de chaque produit dans sa couche inhibitrice associée à l'aire du pic correspondant décroît selon l'ordre suivant :  $C_9 > C_{8b} > C_{7b}$ .



**Figure IV.15.** Spectre XRF de S-KA pour la surface du cuivre immergé dans une solution de  $\text{HNO}_3$  3M contenant : (—)  $10^{-3}$  M de **9** ; (-----)  $10^{-3}$  M de **8b** ; (- - -)  $10^{-3}$  M de **7b** pendant 1 h à 25 °C.

#### IV.3.4.3. Analyse par UV-vis

Nous notons qu'une étude UV visible a été effectuée sur l'ensemble des produits impliqués par cette étude. L'examen des spectres obtenus a révélé la non complexation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les molécules de ces dérivés soit en milieu acide nitrique ou en solutions aqueuses.

### IV.3.5. Discussion

Nous constatons que tous les résultats obtenus lors de cette étude prouvent que ces composés présentent de bonnes efficacités inhibitrices dans HNO<sub>3</sub> 3M et que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant :

$$\mathbf{9} > \mathbf{8b} > \mathbf{7b}.$$

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montrent que ces dithioacétals de cétène sont adsorbés physiquement sur la surface du cuivre. Les études qui ont été menées par Hackerman et coll. [250-251], montrent que le pouvoir protecteur contre la corrosion acide est lié à la capacité d'inhibiteurs à s'adsorber : mieux la substance est adsorbée, mieux qu'elle protège.

L'adsorption physique est due à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées d'inhibiteurs et le métal chargé.

Prenons le cas où les molécules d'inhibiteurs sont considérées en tant que dipôles électriques, alors la polarisabilité devient dans ce cas le facteur déterminant du processus d'adsorption.

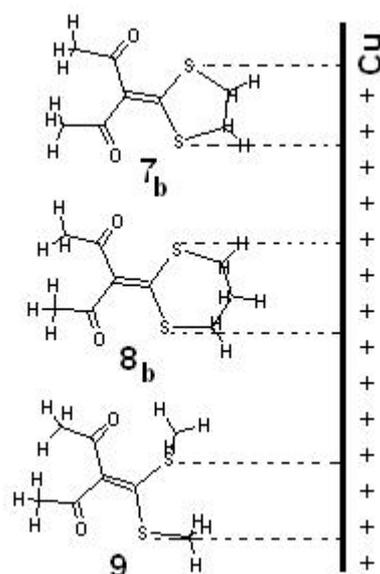
Le calcul de polarisabilité de ces trois molécules a été effectué en utilisant le logiciel ACD/Labs ChemSketch. Les valeurs de la polarisabilité obtenues sont :  $(21,76 \pm 0,5) \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  pour l'inhibiteur **9**,  $(22,82 \pm 0,5) \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  pour l'inhibiteur **8b** et  $(20,99 \pm 0,5) \times 10^{-24} \text{ cm}^3$  pour l'inhibiteur **7b**. Ces valeurs révèlent que l'interaction électrostatique entre la molécule de l'inhibiteur **9** et la surface du métal est supérieure à celle du **7b**, mais inférieure à celle de **8b**. De ce fait, il est attendu que l'inhibiteur **8b** va présenter un pouvoir inhibiteur meilleur que l'inhibiteur **9**. Mais ça n'a pas été le cas. Ceci laisse entendre que le processus d'adsorption de ces dithioacétals de cétène sur la surface du cuivre ne peut être expliqué par la simple interaction électrostatique entre leur molécule et la surface du métal.

Une explication plausible de cette observation peut être formulée à partir des résultats d'analyses obtenues à l'aide du MEB et de l'EDS. En effet les images obtenues par MEB des films protecteurs formés de couches de molécules de **8b** et **7b** montrent la présence de trous où l'analyse par l'EDS a révélé la présence de Cu et l'absence totale de tout élément constitutif de substance organique (C, S, O), ce qui laisse penser que ces trous constituent le siège de réaction de réduction cathodique ou de réaction d'oxydation anodique. Il est à noter qu'une analogie a été observée entre le nombre et la

taille de ces trous et l'efficacité inhibitrice (un nombre important et/ou une taille importante correspond à un faible pouvoir protecteur et vice versa). Ces trous forment donc d'endroits faibles sur le film protecteur qui s'est développé sur la surface du métal. Cette faiblesse peut être attribuée au gêne stérique rencontré lors du rapprochement des molécules d'inhibiteurs de la surface métallique avant de s'y raccrocher (figure IV.16). Ce dernier dépend donc de la structure moléculaire spatiale de ces inhibiteurs. Ce gêne peu significatif dans le cas de l'inhibiteur **9**, du fait qu'en se fixant sur la surface du métal le dipôle s'oriente de manière à s'accoler à la surface métallique par les deux atomes de soufre, qui, fort probable, portent la charge négative du dipôle. Ces derniers, par leur présence dans une structure moléculaire acyclique, rencontrent peu ou pas de gêne stérique. Ceci est révélé par l'absence de creux sur le film (figure IV.12d). Sachant que le rôle joué par les deux atomes d'oxygène dans le processus d'adsorption est très peu significatif (§.3.4.2). Ce gêne est important dans le cas de l'inhibiteur **8b** et il est constaté par la présence de creux sur le film protecteur (figure IV.12c). Il est très accentué dans le cas de l'inhibiteur **7b** comme le montre les creux nombreux sur le film (figure IV.12b). Les deux atomes de soufre de l'inhibiteur **8b** et **7b** font part respectivement d'un cycle hexagonale et un cycle pentagonale et par conséquence ils sont exposés à des contraintes stériques importantes.

Des arguments semblables peuvent être avancés pour expliquer la différence dans le pouvoir protecteur contre la corrosion de ces inhibiteurs dans le cas où c'est la forme cationique de ces molécules qui entre en jeu dans le processus d'adsorption.

Nous pouvons conclure que la différence de l'efficacité inhibitrice de ces inhibiteurs peut être expliquée en tenant compte de trois facteurs à la fois à savoir la polarisabilité, le gêne stérique et le volume molaire.



**Figure IV.16.** Représentation schématique de l'adsorption de molécules d'inhibiteurs étudiés sur la surface du cuivre.

### IV.3.6. CONCLUSIONS

Au terme des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées :

1. Les dérivés de dithioacétal de cétène étudiés montrent une efficacité inhibitrice très élevée vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans les solutions d'acide nitrique.
2. En présence de ces dérivés, les processus cathodiques et anodiques sont effectivement inhibés.
3. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
4. Les images et analyses SEM-EDX et XRF obtenus en présence de ces produits révèlent la formation en surface d'une couche inhibitrice très fine.
5. Les analyses XRF confirment l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'électrode.
6. Les techniques appliquées dans cette étude montrent que, parmi ces dérivés de dithioacétal de cétène étudiées, le composé **9**, que sa structure moléculaire ne comprenant pas de cycle, a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide nitrique 3 M.

***CONCLUSION GENERALE***  
***PERSPECTIVES***

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de trois axes principaux : Le premier est la synthèse de nouveaux composés organiques destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, le cuivre en milieu acide nitrique. Les composés auxquels nous nous sommes intéressés appartiennent à la famille de dithioacétal de cétène, à savoir le (6), le (7a), le (7b), le (8b) et le (9). Le protocole de préparation qui a été appliqué est celui de Thuillier et Vialle [159]. Ce mode de synthèse nous a permis d'obtenir des produits de grande pureté avec de bons rendements.

Le second est consacré à l'étude de la dissolution du cuivre et de son électrodéposition dans des solutions aqueuses d'acide nitrique. Il a été montré que la dissolution du cuivre en milieu acide nitrique s'effectue selon un processus autocatalytique, dans lequel, la formation d'intermédiaires superficiels électroactifs a été constatée, mais celle de l'acide nitreux est prépondérante. Dans le cadre d'une régénération électrolytique des bains usés à base d'acide nitrique généralement utilisés dans la dissolution du cuivre, il a été trouvé que l'électrolyse visant l'extraction du cuivre est concevable et quelle conduit essentiellement à un dépôt adhérent.

Comme le montre la large part qu'il occupe dans ce mémoire, le troisième axe est consacré à l'étude physicochimique d'une nouvelle série de composés organiques de la famille de dithioacétal de cétène comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. Parmi cette classe de composés organiques quelques uns ont été pris comme exemple, dans ce mémoire, pour illustrer l'utilisation des dithioacétals de cétènes comme un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux, en particulier, le cuivre en milieu acide nitrique. Ce travail consiste dans ce domaine à l'évaluation du pouvoir protecteur de ces nouveaux inhibiteurs organiques sur la tenue à la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique par différentes techniques, à savoir la gravimétrie et les courbes de polarisation. L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par le mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy) et la fluorescence des rayons X (XRF).

Les différents résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- L'effet inhibiteur du **6**, **7a**, **7b**, **8b** et **9** sur la corrosion du cuivre en milieu  $\text{HNO}_3$  3M a été quantifié par des mesures de perte de masse et à l'aide des courbes de polarisation potentiodynamique.

- 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.

- L'action de ces composés est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors de l'enregistrement des courbes de polarisation. Leur adsorption à la surface métallique a conduit à la formation d'un film monocouche et adhérent. Cette adsorption suit l'isotherme d'adsorption de Temkin pour les deux composés **6** et **7a** en milieu acide nitrique contenant 10% alcool. Elle obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour les trois autres composés (**7b**, **8b** et **9**) dans  $\text{HNO}_3$  3M seul.

## Perspectives

### ◇ Régénération

Les études électrochimiques ont montré que la formation et le dépôt de cuivre n'est pas gêné par la réduction de l'acide nitrique. Une régénération électrolytique d'une solution de dissolution du cuivre est donc concevable. Il serait intéressant de rechercher les conditions opératoires qui permettent de réaliser une extraction électrolytique efficace, et de développer un procédé électrolytique de régénération des solutions de gravure du cuivre. Ce procédé sera implanté sur site industriel (dans l'unité de production elle-même), ce qui permet d'éviter la nécessité de stocker et de transporter de déchets classés « dangereux », vers des centres spécialisés où ils sont retraités par les procédés de traitement classiques (procédés utilisant principalement la précipitation, l'extraction liquide-liquide ou l'électrolyse).

### ◇ Nouveaux inhibiteurs

La principale contribution, qui paraît d'un grand intérêt, est de développer la thématique « inhibition de la corrosion ». Dans cette optique, on continuera bien évidemment à privilégier la synthèse de nouveaux composés organiques de la famille des dithioacétals de cétènes inhibiteurs de corrosion. Ainsi, il est envisagé d'étendre leur utilisation à d'autres métaux ferreux et non ferreux notamment l'acier et l'aluminium.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

## Références bibliographiques

- [1] M.A. Quraishi, D. Jamal, Corrosion 56 (2000) 156.
- [2] M.A. Migahed, H.M. Mohamed, A.M. Al-Sabagh, Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 169.
- [3] S. Mai-tinez, L. Stem, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83.
- [4] E.E. Ebenso, Mater. Chem. Phys. 79 (2003) 58.
- [5] M.A. Quraishi, D. Jamal, Corrosion 56 (2000) 983.
- [6] M.A. Quraishi, F.A. Ansari, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 233.
- [7] M.A. Ameer, E. Khamis, G. Al-Senani, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 149.
- [8] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci. 45 (2003) 33.
- [9] S. Rengamani, S. Muraiidharan, M. Kulandainathan, S. Veuli.atakrisna, J. Appl. Electrochem., 4 (1994) 355.
- [10] G. Banerjee, S. N. Malhotra, Corrosion (Nace), 48 (1992) 10.
- [11] G. Schmitt, K. Bedbur, Werkst. Korrw., 36 (1985) 273.
- [12] G. Schmitt, Br. Corros. J., 19(1984) 165.
- [13] M. S. Abdel Aal, A. A. Abdel Wahab et A. El Saied, Corrosion (Nace), 37(1981) 557.
- [14] R. L. Leroy, Corrosion (Nace), 34 (1978) 98.
- [15] I. Vosta, J. Eliasek, P. Khozek. Corrosion (Nace), 32 (1976) 183.
- [16] I. Vosta, J. Eliasek, Corros. Sci., II (1971) 223.
- [17] W. J. Lorenz, Z. Phys. Chim., 65 (1970) 244.
- [18] L. I. Aiitorpov, Corros. Sci., 7 (1967) 807.
- [19] P. F. Cox, R. L. Every, O. L. Riggs, Corrosion (Nace), 20 (1964) 299t.
- [20] N. Hackerman, Corrosion (Nace), 18 (1962) 332.
- [21] L. Olen, J. R. Riggs et R. L. Every, Corrosion (Nace), 18 (1962) 262.
- [22] E. Blongren, J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., 63 (1959) 1475.
- [23] H. Kaescher, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 191.
- [24] E. Khamis, Corrosion 46 (1990) 476.
- [25] D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steinert, Corros. Sci. 28 (1988) 33.
- [26] L.B. Tang, G.N. Mu, G.H. Liu, Corros. Sci. 45 (2003) 2251.
- [27] G. Schmitt, K. Bedbur, Proceedings of the 9th International Congress on MetalUc

- Corrosion, Toronto, Canada, 1984, vol. 1,
- [28] J. M. Saieh, Y. K. Al Haidari, Buü. Chem. Soc. Jpn., 62 (1989) 1337.
- [29] P. Markov, C. Roumian, S. Chorbadijev, Corros. Sci., 18 (1978) 103.
- [30] H.E. Waldrip, Corrosion 4 (1948) 61.
- [31] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Et  
By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : Nations Association  
of Corrosion Engineers, 1973, p.28-41.
- [32] Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79.
- [33] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In :  
G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle),  
Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science  
Publications, 2002, pp.245-266.
- [34] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In :  
Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National  
Association of Corrosion Engineers, p. 28-41.
- [35] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 25 (1980) 375.
- [36] F. Mansfeld, W. M. Kendig, W. J. Lorenz, J. Electrochem. Soc., 32 (1985) 290.
- [37] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochim. Acta, 43  
(1998) 75.
- [38] A.S. Fouda, S. Gomah, M.N. Moussa, Corrosav e Proteccao de Materiais 22  
(2003) 21.
- [39] W.J. Lee, Mater. Sci. Eng. A 348 (2003) 217.
- [40] H.A. Mostafa, E.I. Zaghoul, M.N. Moussa, Portug. Electrochem. Acta 20 (2002)  
63.
- [41] M.M. El-Naggar, M. Abdallah, Annal. Chim. (Rome) 90 (2002) 559.
- [42] H.A. Mostafa, S.A. Abd El-Maksoud, M.N.H. Moussa, Portug. Electrochem. Acta  
19 (2001) 109.
- [43] L.H. Madkour, M.A. Elmorsi, M.M. Ghoneim, Monatshefte Fur Chemie 126  
(1995) 1087.
- [44] S.A. Abd El-Maksoud, A.A. El-Shafei, H.A. Mostafa, A.S. Fouda, Mater. Corros.  
46 (1995) 468.
- [45] S.B. Chakraborty, T.K. Bandyopadhyay, S.R. Chaudhuri, Bull. Electrochem. 8  
(1992) 111.

- [46] M.M. El-Tagoury, G.E. Bekheit, Bull. Soc. Chim. Fr. (1991) 827.
- [47] A.K. Mohamed, Bull. Soc. Chim. Fr. (1991) 809.
- [48] A.S. Fouda, A.K. Mohamed, J. Electrochem. Soc. India 39 (1990) 244.
- [49] A.S. Fouda, A.K. Mohamed, Werkst. Korros. 39 (1988) 23.
- [50] A.M. El Kot, A.A. AL-Suhybani, Br. Corros. J. 22 (1987) 29.
- [51] A.M. Beccaria, E.D. Mor, Br. Corros. J. 13 (1978) 186.
- [52] M.N. Desai, S.S. Rana, Anti-Corrosion Methods and Materials 20 (1973) 16.
- [53] M.N. Desai, S.S. Rana, Anti-Corrosion Methods and Materials 20 (1973) 8.
- [54] M. N. Desai, Y.C. Shah, M.H. Gandhi, Ind. Corros. Sci. 9 (1969) 65.
- [55] S.S. Rana, M. N. Desai, Ind. J. Tech. 5 (1967) 393.
- [56] U.S. Patent. Derivatives of benzimidazole. Brevet CH 243779. 16 janvier 1947.
- [57] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci. 18 (1978) 39.
- [58] A.D. Modestov, G.D. Zhou, Y.P. Wu, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, Corros. Sci. 36 (1994)1931.
- [59] E.M.M. Sutter, C. Fiaud, D.Lincot, Electrochim. Acta, 38 (1993) 471.
- [60] R.F. Roberts, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 4 (1974) 273.
- [61] P.G. Fox, P.A. Bradley, Corros. Sci. 20 (1980) 643.
- [62] G. Lewis, Corros. Sci. 22 (1982) 579.
- [63] B.S. Fang, Energy Res. Abstr., 11 (1986) 8.
- [64] L .Angely, Y M. Bonnema, G. Bronoel, G. Peslerbe, Metaux, 46 (1971) 409.
- [65] J.O .Nilsson, C. Toernkvist, B .Liedberg, Appl. Surf. Sci., 37 (1989) 306.
- [66] I. Dugdale, J.B. Cotton, Corros. Sci., 3 (1963) 69.
- [67] I.C.G. Ogle, G.W .Poling, Can. Metall. Q., 14 (1975) 37.
- [68] D. Altura, K. Nobe, Corrosion, 28 (1972) 345.
- [69] R.J. Chin, D. Altura, K. Nobe, Corrosion, 29 (1973) 185.
- [70] A.V. Otieno, G.A. Hope, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, Corros. Sci., 38 (1996) 213.
- [71] H.C. Shih, R.J. Tzou, Corros. Sci.,3(1993)1.
- [72] P. Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri, B. Prakash, Corros. Sci., 23 (1983) 1361.
- [73] X. Gi, D. Jianfu, W. Peiyi, J. Gending, J.Electroanal. Chem. Inter. Electrochem., 270 (1989) 163.
- [74] F. Zucchi, G. Bunoro, G. Trabaneli, Metall. Ital., 69 (1977) 493.

- [75] N.K. Patel, S.C. Makwana, M.M. Patel, *Corros. Sci.*, 14 (1974) 91.
- [76] S.K. Bag, S.B. Chakraborty, A. Roy, S.R. Chaudhuri, *Br. Corros. J.*, 1 (1996) 207.
- [77] A.A. Elwarraky, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 119.
- [78] P. Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri, B. Prakash, *Corrosion*, 40 (1984) 33.
- [79] P. Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri, B. Prakash, *Br. Corros. J.*, 17 (1982) 136.
- [80] T. Notoya, G.W. Poling, *Boshoku Gijutsu*, 30 (1981) 381.
- [81] C.Jr. O'Neal, R.N. Berger, *Mater. Perfomi.*, 16 (1977) 12.
- [82] C.Jr. O'Neal, R.N. Berger, *Mater. Perfomi.*, 15 (1976) 9.
- [83] D. Kuron, H. J. Rother, R. Holm, S. Storp, *Werkst. Korros.*, 37 (1986) 83.
- [84] F. Ammeloot, Etude des conditions de formation et de croissance de films minces a la surface du cuivre, de l'étain et d'un alliage Cu-13 Sn, en présence de molécules inhibitrices de la corrosion. Thèse. Université Paris VI, 1997.
- [85] O. Hollander, R.C. May, *Corrosion*, 14 (1985) 39.
- [86] A. Laachach, M. Aoûlal, A. Srhiri, A. Ben Bachir, *J. Chim. Phys.*, 89 (1992) 2011.
- [87] H. Takenouti, Utilisation des mesures d'impédance faradique à l'étude du mécanisme électrochimique de la corrosion du fer et de son inhibition. Thèse. Paris IV, 1972.
- [88] W. Qafsaoui, C.H. Blanc, J. Roques, Pebere N., A. Srhiri, C. Mijoule, G. Mankowski, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 223.
- [89] A. Srhiri, B. Trachli, N. Hajjaji, M. Keddami, H. Takenouti, A. Frignani, F. Zucchi, Corrosion inhibition of copper in chloride solution by Triazole derivatives. 9<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, 2000, suppl. 11, vol. 2, pp. 627-637.
- [90] A.G. Cad Allah, M.W. Badawy, H.H. Rehan, M.M. Abou Romia, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 928.
- [91] A. Naguib, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 2147.
- [92] G. Kar, W. T Healy, D. W. Fuerstenau, *Corros. Sci.*, 13 (1973) 375.
- [93] M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot, *Rev. Sci. Eau*, 8 (1995) 57.
- [94] F. Zucchi, M. Fons, F. Fagioli, G. Trabanelli, Corrosion and corrosion inhibition of copper and copper alloys in chemical cleaning treatments. 8<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, 1995, suppl. 10, vol. 2, p.975-988.

- [95] P.Y.C. Jinturkar, K.N .Han, *Corrosion*, 54 (1998) 106.
- [96] S.H. Sanad, H. Abbas, A.A. Ismail, K.M. El Sobki, *Surface Technology*, 25 (1985) 39.
- [97] J.C. Rubim, *Chem. Phys. Lett.*, 167 (1990) 209.
- [98] S. N.S. Vishwanatham, Rawat, *Indian J. Technol.*, 28 (1990) 597.
- [99] T. Notoya, T. Ishikawa, *Proc. - Int. Congr. Met. Corrosion*, 1 (1984) 333.
- [100] P. K. Soni, I.M. Bhatt, *J. Electrochem. Soc.*, 32 (1983) 197.
- [101] N.K. Patel, *Korroz. Figy.*, 16 (1976) 21.
- [102] N.K. Patel, J. Franco, I.S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, 54 (1977) 815.
- [103] H.A.A. El Rahman, *Corrosion*, 47 (1991) 424.
- [104] S.N .Prajapati, I.M. Bhatt, K.P. Soni, *J. Indian Chem. Soc.*, 52 (1975) 64.
- [105] M.A. Quraishi, I.H .Farooqi, P.A. Saini, *Br. Corros. J.*, 35 (2000) 78.
- [106] R.K. Dinnappa, S.M. Mayanna, *Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology*, 19 (1984) 93.
- [107] P. Gupta, R.S .Chaudhary, B. Prakash, *Br. Corros. J.*, 18 (1983) 98.
- [108] A.D. Mercer, *Proc. 6<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 729.
- [109] A. Caprani, I. Epelboin, P. Morel, H. Takenouti, *Proc. 4<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1975, p. 517.
- [110] G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle*. Paris : Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 p. (Traité Mécanique et ingénierie des Matériaux. Alliages métalliques). ISBN 2-7462-0467-3.
- [111] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized Koroz.*, 55, 231 (1986).
- [112] S. L . Granese, B. M. Rosales, *Proc. 10<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion*, Madras, India, 3, (1987) p. 2733.
- [113] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Br. Corros. J.* 35 (2000) 315.
- [114] B.R. Babu, R. Hoize, *Br. Corros J.* 35 (2000) 204.
- [115] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 42 (2000) 127.
- [116] B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, M.Sh. Ramadan, A. El-Gindy, *Corrosion* 52 (1996) 671.
- [117] B. Memari, H. El Attari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 40 (1998) 391.
- [118] S.T. Arab, E.A. Noor, *Corrosion* 49 (1993) 122.

- [119] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lec, *Corrosion* 53 (1997) 186.
- [120] M. Lagrenée, B. Memaru, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 43 (2001) 951.
- [121] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1971.
- [122] S.S. Abd El Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khalid, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 268.
- [123] S.N. Banerjee, S. Misra, *Corrosion* 45 (1989) 780.
- [124] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 194.
- [125] S.S. Abd EI-Rehim, S.A.M. Refaey, F. Taha, M.B. Saieh, R. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 429.
- [126] J. de Damborenea, J.M. Bastidas, A.J. Vañquez, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 455.
- [127] M.M. Osman, A.M.A. Omar, A.M. Al-Sabagh, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 271.
- [128] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Memari, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2271.
- [129] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Memari, H. Elattari, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1073.
- [130] S.S. Abd EI-Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khaled, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 593.
- [131] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) 237.
- [132] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 800.
- [133] H. Shokry, M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, H.Y. El-Baradie, G. Gomma, *Corros. Sci.* 40 (1998) 2173.
- [134] I. Sekine, Y. Hirakawa, *Corrosion* 42 (1986) 272.
- [135] E. Khamis, E.S.H. El-Ashry, A.K. Ibrahim, *Br. Corros. J.* 35 (2000) 150.
- [136] H.L. Wang, H.B. Fan, J.S. Zheng, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 655.
- [137] M.A. Quraishi, H.K. Sharma, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 18.
- [138] U.J. Ekpe, U.J. Ibok, B.I. Ita, O.E. Offiong, E.E. Ebenso, *Mater. Chem.*

- Phys. 40 (1995) 87.
- [139] M.A. Quraishi, J. Rawat, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 43.
- [140] M. El Azhar, B. Memari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrene´e, Corros. Sci. 43 (2001) 2229.
- [141] E.E. Foad, El Sherbini, Mater. Chem. Phys. 61 (1999) 223.
- [142] R. Tremont, H. Dejesus-Camada, J. Garcia-Orizco, R.J. Coscro, C.R. Cabrera, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 737.
- [143] C.W. Yan, H.C. Lin, C.N. Cao, Electrochim. Acta 45 (2000) 2815.
- [144] M. Ohsawa, W. Suetaka, Corros. Sci. 19 (1979) 709.
- [145] A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Mokhliss, S. Kertit, K. El Kacemi, Ann. Chim. -Sci. Mat. 25 (2000) 437.
- [146] Y.-S. Zhao, Z.-Z. Pang, Wuli Huaxue Xuebao 19 (5) (2003) 419.
- [147] Y.-S. Zhao, Z.-Z. Pang, Beijing Huagong Daxue Xuebao Ziran Kexueban 30 (1) (2003) 36.
- [148] E.J. Corey, D.J. Beames, J. Amer. Chem. Soc., (1973) 737.
- [149] M. P. Bosch, F. Camps, J. Coll, A. Guerro, T. Tatsuvoka et J. Meinwald, J. Org. Chem., 51 (1986) 773.
- [150] G. Baudin, Y. Pietrasana. Tetrahedron 29 (1973) 4225.
- [151] R.A J. Smith, D. J. Hannah, Synthetic Commun. (1979) 301.
- [152] G. C. Barret, Organic Sulfur Compounds, Oxford Polytechnic, Vol. 3, 55.
- [153] M. Augustin, Ch. Groth, H. Kristen, K. Peseke, Ch. Wiechmann, J. Prakt. Chem. 321 (1979) 205.
- [154] W. Dölling, K. Khoudary, M. Augustin, H. Hartung, Tetrahedron 44 (1988) 4406.
- [155] E. Dziadulewicz, M. Giles, W. O. Moss, T. Gallagher, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I (1989) 1973.
- [156] E. J. Corey, R. H. K. Chen, Tetrahedron Lett. N° 39 (1973) 3817.
- [157] L. Dalgaard, L. Jenssen, S. O. Lawesson, Tetrahedron 30 (1974) 93.
- [158] M. Augustin, Ch. Groth, J. Prakt. Chem. 321 (1979) 215.
- [159] A. Thuillier, J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr. (1962) 2187.
- [160] K. A. Jenssen, L. Henriksen, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1107.
- [161] E. B. Choi, I. K. Youn, C. S. Pak, Synthesis (1988) 792.
- [162] D. Laduree, D. Paquer, P. Rioult, Rec. J. Royal Netherlands Chem. Soc. 96/10

- (1977) 254.
- [163] M. Saquet, A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966) 1582.
- [164] D. C. Dittmer, H. E. Simmons, R.D. Vest, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 497.
- [165] R. Karl Dieter, *Tetrahedron* 42 (1986) 3072.
- [166] R. Gompper, R. R. Schmidt, E. Kutter, *Liebigs Ann. Chem.*, 684 (1965) 37.
- [167] W. O. Moss, A. C. Jenes, R. Wisedale, M. F. Mahon, K. C. Molloy, R. H. Bradbury, Y. J. Hales, T. Gllagher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1989) 2615.
- [168] F. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1926.
- [169] J. R. Hwu, T. Lee, B. A. Gilbert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1992) 3219.
- [170] J. A. Marshall, J. L. Belletire, *Tetrahedron Lett.*, N° 13 (1971) 871.
- [171] P. C. Bulman Page, M. B. Van Niel, D. Westwood, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1988) 269.
- [172] C. Wentrup, P. Kambouris, R. A. Evans, D. Owen, A. Benchikh, *J. Amer. Soc.* 113 (1991) 3130.
- [173] V. Oteino-Alergo, N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schwcinsberg, *Corros. Sci.* 41 (1999) 685.
- [174] H.Y. Tsai, S.C. Sun, S.J. Wang. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2766.
- [175] A. Krishnamoorthy, K. Chanda, S.P. Murarka, G. Ramanath, J. G.-Ryan. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2467.
- [176] C.E. Ho, W.T. Chen, C.R. Kao. *J. Electron. Mater.* 30 (2001) 379.
- [177] M. Pourbaix, N. de Zoubov in M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963) 493.
- [178] U.R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 120.
- [179] A.I. Krosilshchikov, I.V. Dedova, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 16 (1946) 537.
- [180] C.N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* (1947) 694.
- [181] Ya. V. Dundin, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 21 (1951) 801.
- [182] J.L. de Hauss, *Chim. Anal.* 34 (1952) 185.
- [183] T.G. Owe Berg, *Z. Metallk.* 44 (1953) 82.
- [184] Y. Komuro, *J. Chem. Soc. Jap.* 75 (1954) 255.
- [185] E.A. Travincek, J.H. Weber, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 235.
- [186] J.R. Withrow, *J. Amer. Chem. Soc.* 30 (1908) 381.
- [187] A. Rasheed Arain, A.M. Shams El Din, *Thermochimica Acta* 89 (1985) 171.
- [188] M. Sato, R. Aogaki, *Mat. Sci. For.* (1998) 289.

- [189] J.W. Turrentine, *J. Phys Chem.* 10 (1906) 715.
- [190] I.S. Smol'yaninov, *Izv. Voronezhsk. Gos. Ped. Inst.* 47 (1964) 34.
- [191] S.A. Balezin, G.S. Parfenov, *Zhurn. Prikl. Khimii*, 26 (8) (1953) 795.
- [192] N.Y. Buben, D.A. Frank-Kamenetskii, *Zhurn. Fiz. Khimi*, 20 (3) (1946) 225.
- [193] A.G. Repa, L.M. Guzhavina, *Zhurn. Prikl. Khimii*, 25 (12) 1952) 1277.
- [194] N.N. Milytin, A.I. Shl'tin, *Zhurn. Prikl. Khimii*, 30 (1) 1957) 58.
- [195] F.M. El-Cheikh, S.A. Khalil, M.A. El-Manguch, A.O. Hadi, *Ann. Chim. (Rome)* 73 (1-2) (1983) 75.
- [196] H. Demir, Ö. Hûçûk, C. Özmetin, M.M. Kocakerin, *Chem. Eng. Proces.*, 44 (2005) 895.
- [197] K.J. Vetter, *Z. Electrochem.* 56 (1952) 106.
- [198] E.E. Abd El Aal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1990) 198.
- [199] F.M. El-Cheikh, S.A. Khalil, M.A. El-Manguch, A.O. Hadi, *J. Chem. Educ.* 62 (9) (1985) 71.
- [200] S. Mallik, Ya.M. Gumnitskii, *Vestnik L'vovskogo Politekhnicheskogo Instituta* 211 (1987) 74.
- [201] Drapier, *Bull. Soc. Chim. Bel.* 22 (1914) 142.
- [202] M. Khodari, M.M. Abou-Krisha, F.H. Assaf, F.M. El-Cheikh, A.A. Hussien, *Mater. Chem. Phys.* 71 (2001) 279.
- [203] I.S. Smol'yaninov, V.A. Khitrov, *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Qankt-Peterburg, Russian Federation)* 37 (1964) 696.
- [204] E.V. Filimonov, A.I. Schcherbakov, *Prot. Met.* 37 (2001) 539.
- [205] K. W. Kim, E. H. Lee, I. K. Choi, J. H. Yoo, H. S. Park, *J. Radioanalytical Nucl. Chem.* 245 (2000) 301.
- [206] R. Carlier, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*; (1988) 831.
- [207] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155 (1959) 206.
- [208] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris) 1963
- [209] J. Ly, *Contribution à la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide. Application à l'extraction de nitrates métalliques par le phosphate de tributyle en milieu nitrique*. Thèse de Doctorat. Université Paris VI. 1984.
- [210] M. Lemaire, *Optimisation des conditions opératoires de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique*. Thèse de doctorat.

- [211] F. Lapicque, Réduction électrochimique de nitrate ou d'acide nitrique : une synthèse bibliographique. ENSIC . Fév. 1991
- [212] S. Kotrly and L. Sucha, Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. Ellishorwood 1985
- [213] H.J.T. Ellingham, J.Chem.Soc., (1932) 1565
- [214] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie : principes, méthodes et applications Ed. Masson 1983
- [215] P. Viers, Etude et mise au point d'un procédé de production d'oxydes d'azote par réduction électrochimique de l'acide nitrique pour le retraitement des combustibles irradiés.Thèse de doctorat. Université Paris VI. Dec. 1990
- [216] M. Tachon, J.P. Roux, Développement de la partition électrolytique en colonne pulsée Option de base et programme d'expérimentation "SRC" NT 80-06 Oct. 1980.
- [217] E. Vialard, Etude des équilibres entre l'acide nitrique et les oxydes d'azote dans la fabrication industrielle de l'acide nitrique. Thèse de Doctorat Université Paris VI. Mars 1979.
- [218] H. Jianyu, Z. Qingxuan, L. Longjun, T. Baosheng, Application of électro-réduction and oxidation technique in reprocessing of nuclear fuels in China. Proceedings of the RECOD'91 Conférence, Sendai April 14-18 1991), vol. II, p. 698-703.
- [219] S. Ye, H. Hattori, H. Kita, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 73 (1992) 1884.
- [220] S. Ye, H. Kita. J. Electroanal. Chem. 346 (1993) 489.
- [221] A. Rodes, R. Gomez, J.M. Perez, J.M. Felieu, A. Aldaz, Electrochim. Acta 41(1996) 729.
- [222] K. Momoi, M. Song, M. Ito, J. Electroanal. Chem. 473 (1999) 43.
- [223] E. Casero, C; Alonzo, J.A. Martin- Gago, F. Borgatti, R. Felici, F. Renner, T. Lee, J. Zegenhagen, Surf. Sci. 507-510 (2002) 688.
- [224] A.C.A. de Vooy, G.L. Beltrano, B. Van Riet, J.A.R. Van Veen, M.T.M. Koper, Electrochim. Acta 49 (2004) 1307.
- [225] G.L. Bertramo et M.T.M. Koper, Langmur 19 (2003) 8909.
- [226] R.R. Gadde, S. Bruckenstein, J. Electroanal. Chem. 50 (1974) 163.
- [227] I. Paseka, J. Vonkova, Electrochim. Acta 25 (1980) 1251.

- [228] A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. Van Veen, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 923.
- [229] Wayne Huang, Subramanien. Tamilmani, Srini. Raghvan, Robert. Small, *Int. J. Mner. Process.* 72 (2003) 365.
- [230] S. Spinelli, R. S. Gonçalves, *Corros. Sci.*, 30 (1990) 1235.
- [231] A.G. Gadailah, M. M. Hefny, S. A. Salih et M. S. EI-Basiouny, *Corrosion (Nace)*, 45 (1989) 574.
- [232] C. Chu-nan, Z. Sheilggi, *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Metaitic Corrosion (Madras), 1987*, p. 2777.
- [233] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova et S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, 39 (1997)1595.
- [234] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi et A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion*, 8 (1989) 9.
- [235] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995*, vol. 1, p. 257.
- [236] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, 2 (1974) 103.
- [237] A.B. MOSTAFA, **CORROSION PREVENTION AND CONTROL, VOL., JUNE (1980) 70.**
- [238] K. C. Pillai, R. Narayatl, *Corros. Sci.*, 23 (1983) 151.
- [239] A. K. Vijh, B. E. Conway, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 623.
- [240] V. Hilichan, B. L. Wheeler, N. Hackerman, *Werkst. Korros.*, 39 (1988) 512.
- [241] E. Me Cafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 146.
- [242] T. A. Oftedal, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 401.
- [243] Der-Tan-Chin, *Proceedings of the 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, 1984*, vol. 4, p. 96.
- [244] S. Sternberg, V. Brânzoi, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 15.
- [245] W. J. Lorenz, H. Yamaoka, H. Fisher, *Phys. Chem.*, 67 (1963) 932.
- [246] E. McCafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 999.
- [247] L. Meszaros, B. Lengyel, A. Frignani, C. Monticelli, G. Trabanelli, *Mater. Chem. Phys.* 12 (1985) 189.
- [248] M.A. Quraishi, J. Rawat, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 43.
- [249] M. Bouklah, N. Benchat, A. Aouniti, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Lagrenée, H. Vezin, F. Bentiss, *Prog. Org. Coat.*, 51 (2004) 118.
- [250] E.Z. Cook, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.* 55 (1951) 549.
- [251] J. Bordeaux, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1329.

## ***RESUME***

## Résumé

Le cuivre et ses alliages connaissent de nombreuses applications industrielles, plus particulièrement dans les industries chimiques, les centrales thermiques, nucléaires et, récemment dans l'industrie de l'électronique. De ce fait l'étude de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion de ce métal est un sujet qu'a des retombées d'applications prononcées.

Ce travail décrit l'étude du comportement à la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique et l'évaluation du pouvoir protecteur d'une série de composés organiques de la famille de dithioacétal de cétène qui a été conçue en l'occurrence le methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (6), le methyl 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, microgravimétriques et électrochimiques dans un domaine de température de 25 à 55 °C.

Les mesures gravimétriques, microgravimétriques et voltammétriques en ce milieu ont permis, d'étudier le comportement à la corrosion du métal, de prouver et de confirmer que la corrosion de ce dernier, dans le milieu utilisé, est régie par un mécanisme autocatalytique. L'étude de son comportement électrochimique a montré que son électrodéposition est envisageable.

Les courbes de polarisation ont révélé que les substances étudiées agissent essentiellement comme inhibiteurs cathodiques et que le composé (9) est le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 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  $\text{HNO}_3$  3M et elle obéit à l'isotherme de Temkin en milieu  $\text{HNO}_3$  3M contenant de l'alcool à 10 %.

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montrent que ces dithioacétals de cétène sont physisorbés sur la surface métallique.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB), les analyses EDX et XRF de la surface du cuivre ont indiqué que l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface du cuivre en présence de ces composés.

Le caractère acyclique de la structure moléculaire du composé (9) s'est traduit par une légère augmentation des performances inhibitrices dans le milieu corrosif étudié.

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

## ملخص

إن معدن النحاس و بعض سبائكه يعرف تطبيقات في مجالات صناعية عدّة، نذكر منها تلك المرتبطة بالصناعات الكيمايئة و ما هو متعلق بمجال استغلال المحطات الحراريّة و المحطات النوويّة. و يعرف في الآونة الأخيرة تطبيقات جديدة في مجال الإلكترونيات. هذا ما يبيّن شاسعة المجال التطبيقي لجميع الدراسات المهتمّة بهذا المعدن، وعلى الخصوص تلك المتفحّصة لظواهر التآكل والعوامل المثبّطة لها.

يقدم هذا العمل نتائج دراسة تآكل معدن النحاس المتواجد في محاليل مائية لحمض النتريك. كما يتناول بالدرس التأثير التثبيطي لبعض المركبات العضوية وهي المركب 6 ، 7a ، 7b ، 8b و 9 التي تمّ تحضيرها في المخبر، على ظواهر تآكل هذا الأخير في المحاليل السابقة الذكر. تمّ، أثناء هذه الدراسة، استعمال الطرق التحليلية الكمية الوزنية والكهرووزنية وكذا الطرق الكهروكيمايئة. جرت التحليل في درجات حرارة تتراوح ما بينا 25 و 55 م°.

أثبتت وأكدت القياسات بنوعها الوزنية والكهروكيمايئة أن تآكل معدن النحاس يتم عبر آلية تتبع آلية التحفيز الذاتي. أوضحت التحاليل الكهروكيمايئة إمكانية التوضع الكهربائي للنحاس على البلاتين في هذا الوسط. بينت منحنيات جهد-تيار أن هذه المركبات تعمل كمثبطات فعالة وأنها من المثبطات المهبطية، ولقد اتضح أن المركب 9 هو أحسنها تثبيطا إذ بلغت فعاليته التثبيطية 98%. لوحظ أيضا أن هذه المركبات تدمص على سطح المعدن و أن الإدمصاص يتبع قانون لانجمير. سمحت المشاهدات بواسطة المجهر الإلكتروني والتحليل المجرات على سطح المعدن بالطرق الطيفية EDX و XRF بالتوصل إلى أن الفعل التثبيطي لهذه المركبات يتم عبر إنشائها لرقائق واقية على سطح المعدن. أدلت مناقشة اختلاف فعالية هذه المركبات إلى أن التركيبة الجزيئية الغير حلقيه للمركب 9 هي التي تساعد في منحه هذا التفوق في الفعالية.

**الكلمات الأساسية:** حمض، تآكل، تثبيط، نحاس، ثنائي كبريت أسيتال كيتين.

## Summary

Copper and its alloys know many industrial applications, more particularly in the chemical industries, the power stations, nuclear and, recently in the electronics industry. This fact the study of corrosion and inhibition of the corrosion of this metal is a subject which has of the repercussions of marked applications.

This work describes the study of behaviour to the corrosion of copper in nitric acid medium and the evaluation of the protective capacity of a series of organic compounds of the family of ketene dithioacetal which was designed in fact the methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (6), the methyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (7a) , the 3-[bis (methylthio) methylene ] pentane-2,4-dione (9) , 3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione (8b) and 3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione (7b). The study was carried out by gravimetric, microgravimetric and electrochemical methods in a temperature range from 25 to 55 °C.

Gravimetric and microgravimetric measurements in this medium allowed, to study behaviour with the corrosion of metal, to prove and confirm that the corrosion of this last, in the medium used, is governed by an autocatalytic mechanism. However, the study of its electrochemical behavior in the aqueous solutions of HNO<sub>3</sub> by the voltammetric methods showed that its electrodeposition is possible.

The curves of polarization indicated that the studied substances act primarily like cathodic inhibitors and that the compound (9) is the best inhibitor and its inhibiting effectiveness reaches a value of about 98% to 10<sup>-3</sup> M. It proved that the adsorption of the molecules of these products on metal surface is done according to the isotherm of Langmuir.

The observations under the electron microscope with sweeping (MEB), analyses EDX and XRF of the surface of copper indicated that inhibition is with the formation of a protective film on the surface of copper in the presence of these compounds.

The acyclic character of the molecular structure of compound (9) resulted in a light increase in the inhibiting performances in the studied corrosive medium.

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