

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi Tébessi -Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des sciences de la matière

**MEMOIRE DE MASTER**

**Domaine** : Sciences de la matière

**Filière** : Chimie

**Option** : Chimie des Produits Naturels

**Thème** :

**Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre  
la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C  
par une molécule organique**

*Présenté par :*

NADJI Ayoub

---

Devant le jury :

Ali KALLA	M.C.A	Université de Tébessa	Président
Sabrina BOUGUessa	M.C.A	Université de Tébessa	Rapporteur
Meriem BOUMEDJOUT	M.C.B	Université de Tébessa	Examinatrice

---

**Date de soutenance : 21– 09 – 2020**

Année universitaire 2019/2020



**Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat**  
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: NADJI & Ayoub

N° de carte d'étudiant: (1) M201534027391 (2)

Régulièrement inscrits (es) en **Master au Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: chimie des produits naturels

Intitulé du mémoire: synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A 283 Gr-C par une molécule organique

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.

ملحة التنظيم والشؤون  
مدير المصالح على إمتداد السيد  
شريعة في : 2020  
مجلس التعلّس وشمعي

Fait à Tébessa, le: .....

Signature des étudiants (es):

(1): Ayoub (2):





## Dédicace

*Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyés et encouragés à effectuer ce projet de recherche, je dédie ce modeste travail avec un énorme bonheur et une extrême joie.*

- *A la femme qui m'a toujours poussé, qui n'a jamais cessé de prier à mon égard et qui m'encourage toujours pour faire le meilleur de moi : à ma chère mère que Dieu la garde.*
- *A l'homme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui est le précieux cadeau du Dieu : à mon cher père **Baderddine** que Dieu le protège.*
- *A moi-même pour toutes les années que j'ai souffertes, pour toute l'énergie que je l'ai perdue pour voir ce fruit.*
- *A tous les membres de ma famille et plus précisément mes frères et ma sœur que Dieu leur donne la santé, le bonheur et la réussite.*
- *A mes camarades et mes amis de la vie : Mouhamed, Bilel, Samir, Hocine et Mahmoud.*
- *A tous ceux ou celles qui sont chers à moi.*

*En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, recevez ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.*

*Ayoub...*



## Remerciement


*Je commence Tout d'abord à remercier vivement mon Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage et la volonté pour réussir et terminer ce modeste travail.*

*Je tiens tout particulièrement avec mes profonds respects à remercier ma directrice de ce mémoire madame **Sabrina BOUGUESSA**, maitre de conférences classe A à l'université de Tébessa d'avoir accepté de m'encadrer durant cette année et de m'avoir confié ce projet de mémoire, Je la remercie beaucoup pour ses explications simples, sa pleine confiance, ses encouragements, sa bonté, sa qualité d'encadrement et ses conseils qui ont largement contribué à la réussite de ce travail.*

*J'adresse mes doubles remerciements à monsieur **Merzoug BENAHMED**, professeur à l'université de Tébessa et madame **Wafia BOUKHEDENA** maitre de conférence classe B à l'université Larbi Tébessi pour m'avoir conseillé, guidé et soutenu au cours de la réalisation de ce travail. Je les remercie vivement pour ses temps, ses précieux conseils, ses aides, ses nombreuses idées, ses générosités scientifiques et de ses ouvertures d'esprit.*

*Je ne peux pas écrire ce remerciement sans mentionner monsieur le professeur **Abdelkrim Gouasmia** directeur de laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie (LMOH) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour sa grande faveur et son énorme générosité sur nous tous, j'ai l'honneur d'être enseigné par lui et d'avoir enrichi ma formation par ses précieux conseils.*





*J'adresse également mes sincères remerciements à la doctorante **Narimen SAIGAA** Pour son temps, sa disponibilité, sa motivation, sa gentillesse et son aide au niveau de laboratoire, je l'espère le succès dans sa vie.*

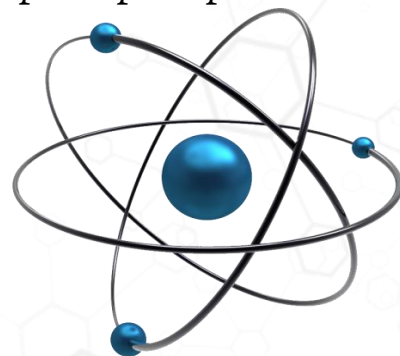
*Je remercie évidemment monsieur **Ali KALLA** maitre de conférences classe A à l'université de Tébessa pour avoir accepté de présider ce jury et je tiens mes plus sincères remerciements à madame **Meriem BOUMEDJOUT** maitre de conférences classe B à l'université de Tébessa pour avoir mobilisé son temps et ses compétences pour examiner et juger ce travail.*

*J'adresse un vif remerciement à l'ensemble des enseignants et des enseignantes qui ont assurés notre formation le long de toutes ces années d'études.*

*Je remercie très chaleureusement tous mes camarades et mes amis du département de sciences de la matière et plus spécialement ceux de la promotion 2020 pour leur collaboration et pour les bons moments que j'ai partagés avec eux tout au long de notre formation.*

*Au-delà de la science, il y a des personnes qui étaient à côté de moi tout au long de ce travail, ma famille d'abord, je la remercie très chaleureusement ici, évidemment je remercie mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, mes frères et ma seule sœur **Louiza** pour leurs soutien et encouragements, J'espère qu'ils seront fiers de ma réussite et que dieu les protège et les garde.*

*Et pour finir je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.*



تستخدم مثبتات التآكل العضوية على نطاق واسع في الصناعة بسبب فعاليتها في مجموعة واسعة من درجات الحرارة وكذلك التوافق مع المواد المحمية، ومن بين هذه المثبتات العضوية مركبات رباعي الثيافولفالين (TTF) التي تم تجسيد الإهتمام بها بسبب خصائصها الجيدة المتمثلة في تفاعلات الأكسدة-الارجاعية و كذلك خصائصها الإلكترونية. وبذلك كان محور اهتمامنا في هذه الدراسة تجربة فعالية هذه المركبات العضوية ضد تآكل المعادن حيث كان هدفنا في الجزء الأول من هذا العمل تصنيع جزيئة من مشتقات رباعي الثيافولفالين (TTF) بإستعمال طريقة تفاعل التزاوج المختلط. بعد ذلك تم استعمال هذه الجزيئة العضوية المصطنعة لدراسة فعاليتها في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني A283Gr-C في وسط حمض الكبريت 0,5 مول/ لتر بإستخدام تقنية الفقدان الكتلي وتقنيات كهروكيميائية مختلفة في ظروف وشروط معينة (وقت الغمر، درجات حرارة مختلفة وفي غياب وجود المثبط عند تراكيز مختلفة). حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها القدرة العالية لهذا المركب في تثبيط التآكل، حيث تحصلنا على كفاءة تثبيطية عظمى تقدر ب % 95,79 عند تركيز  $5 \times 10^{-4}$  مول/ل وعند درجة حرارة 20 درجة مئوية.

**كلمات مفتاحية :** الفقدان الكتلي، رباعي الثيافولفالين، الفولاذ الكربوني، المثبط، حمض الكبريت، التآكل.

## Résumé

---

Les inhibiteurs organiques de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur efficacité dans une large gamme de températures et de leur compatibilité avec les matériaux protégés. Parmi ces composés ceux de la famille de Tétrathiafulvalene (TTF) qui sont intéressants grâce à leurs bonnes propriétés d'oxydo-réduction et ainsi leurs propriétés électroniques. Cependant, notre objectif principal dans ce travail était d'expérimenter l'efficacité de ces composés organiques contre la corrosion des métaux, donc notre but dans la première partie de ce travail était la synthèse d'une molécule organique dérivé de tétrathiafulvalène (TTF) en utilisant la méthode de couplage croisé , ensuite la molécule organique synthétisée a été utilisée pour étudier son efficacité à inhiber la corrosion de l'acier au carbone A283 Gr-C dans un milieu d'acide sulfurique de 0,5 M, en utilisant la technique de perte de masse et différentes techniques électrochimiques dans des conditions spécifiques (temps d'immersion, différentes températures et en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations). Les résultats obtenus ont montré la grande capacité de cette substance à inhiber la corrosion avec une efficacité maximale de 95,79 % à une concentration de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L et à température de 20 °C.

**Les mot clés:** perte de masse, tétrathiafulvalène, acide sulfurique, inhibiteur, acier au carbone, corrosion.



## Abstract

---

The organic corrosion inhibitors are widely used in industry due to their effectiveness over a wide range of temperatures and their compatibility with protected materials, among these compounds, those of Tetrathiafulvalene (TTF), which are interesting because of their good redox and electronic properties. Therefore, our main objective in this study was testing the effectiveness of these organic compounds against corrosion of metals, so our goal in the first part of this work was synthesizing an organic molecule of derivatives of Tetrathiafulvalene (TTF) using the cross-coupling method. Afterward, we used this synthetic organic molecule for studying its effectiveness in inhibiting the corrosion of carbon steel A238 Gr-C in a sulfuric acid medium of 0.5 M, Using the mass loss technique and different electrochemical techniques under specific conditions (immersion time, different temperatures and in the absence and in the presence of the inhibitor at different concentrations). The obtained results showed the great capacity of this substance to inhibit corrosion, where we have obtained a high efficiency that reached: 95.79 % at a concentration of  $5 \times 10^{-4}$  M and at a temperature of 20 ° C.

**Key words:** carbon steel, tetrathiafulvalene, corrosion, mass loss technique, inhibitor, sulfuric acid.

# Liste des figures

## Chapitre 1

<b>Figure I-1</b> : Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine.....	7
<b>Figure I-2</b> : Corrosion générale. ....	8
<b>Figure I-3</b> : La différence entre la corrosion générale (A) et localisée (B). ....	8
<b>Figure I-4</b> : Exemple de bactérie responsable de la corrosion bactérienne et dentaire .....	9
<b>Figure I-5</b> : La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée. ....	9
<b>Figure I-6</b> : Combinaison d'une corrosion par piqûre avec la corrosion générale. ....	10
<b>Figure I-7</b> : Fissuration par corrosion sous contrainte d'un support latéral d'un avion. ....	11
<b>Figure I-8</b> : Création d'un vortex au cours de l'écoulement du fluide. ....	12
<b>Figure I-9</b> : Captures de la modification de surface lors de la simulation de la corrosion érosion d'un tuyau.....	12
<b>Figure I-10</b> : La corrosion galvanique d'un tuyau galvanisée. ....	13
<b>Figure I-11</b> : Corrosion galvanique d'un métal M (moins noble) par couplage avec un métal plus noble N.....	13
<b>Figure I-12</b> : Nombre d'articles publiés sur les inhibiteurs de corrosion organiques par rapport à l'année de publication . ....	16
<b>Figure I-13</b> : Diagramme schématique représentant le mécanisme d'adsorption d'une molécule organique sur une surface d'acier .....	17
<b>Figure I-14</b> : Structure du motif TTF. ....	21

## Chapitre 2

<b>Figure II-1</b> : Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion. ....	26
<b>Figure II-2</b> : Courbe de polarisation de Tafel. ....	27
<b>Figure II-3</b> : Tracé d'un diagramme de Nyquist.....	29
<b>Figure II-4</b> : Structure moléculaire de l'inhibiteur. ....	30
<b>Figure II-5</b> : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.....	30
<b>Figure II-6</b> : Electrode au calomel saturée .....	31
<b>Figure II-7</b> : L'électrode de travail. ....	32
<b>Figure II-8</b> : Cellule électrochimique à 3 électrodes.....	32

Chapitre 3

**Figure III-1** : L'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....39

**Figure III-2** : L'effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion.....41

**Figure III-3** : L'effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....41

**Figure III-4**: L'effet de la température sur la vitesse de corrosion. ....42

**Figure III-5** : L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice.....42

**Figure III-6** : L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A283 Gr-C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en présence de l'inhibiteur à différentes températures.....44

**Figure III-7** : L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A283 Gr-C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en présence de l'inhibiteur à différentes températures. ....44

**Figure III-8** : L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A283 Gr-C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en présence de l'inhibiteur à différentes températures.....45

**Figure III-9** : L'isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier A283 Gr-C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en présence de l'inhibiteur à différentes températures. ....45

**Figure III-10** : Variation de  $\Delta G_{ads0}$  en fonction de la température. ....47

**Figure III-11** : Tracé d'Arrhenius de  $\ln V_{corr}$  en fonction de  $1/T$  en absence et présence de l'inhibiteur .....49

**Figure III-12** : Evaluation du potentiel en fonction du temps. ....51

**Figure III-13** : Courbes de polarisation de Tafel de l'acier A283Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur. ....51

**Figure III-14** : Diagrammes de Nyquist de l'acier A283 Gr-C de l'acier A283Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur. ....53

**Figure III-15** : Variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes en fonction de la concentration en inhibiteur. ....55

## *Liste des schémas*

<b>Schéma 1 :</b> Les trois états d'oxydation du TTF.....	21
<b>Schéma 2 :</b> Différentes applications de TTF. ....	22
<b>Schéma 3 :</b> La stratégie de synthèse de couplage croisé des chalcogénones.....	34
<b>Schéma 4 :</b> Synthèse de 4,5-(dicyanoéthylthio)-1,3 dithiole-2-thione B.....	35
<b>Schéma 5 :</b> Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5 (méthylthio)-1,3 dithiol-2-thione C .....	35
<b>Schéma 6 :</b> Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5-(méthylthio) 1,3 dithiole-2-one D .....	36
<b>Schéma 7 :</b> Synthèse de la molécule cible E.....	36

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1 :</b> Composition chimique de l'acier A283 Gr-C .....	29
<b>Tableau 2:</b> Caractéristiques des composés C et D.....	36
<b>Tableau 3 :</b> Caractéristiques de la molécule cible E.....	37
<b>Tableau 4 :</b> Influence de la concentration d'inhibiteur et de la température sur l'efficacité....	40
<b>Tableau 5:</b> Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes températures.....	45
<b>Tableau 6:</b> Paramètres thermodynamiques de l'inhibiteur en milieu acide 0,5M pour différentes températures .....	48
<b>Tableau 7 :</b> Paramètres d'activation pour l'acier au carbone A283 Gr-C dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M pour différentes concentrations en inhibiteur .....	49
<b>Tableau 8 :</b> Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier A283Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur .....	52
<b>Tableau 9 :</b> Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier A283 Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur.....	54

## *Liste des symboles*

Symbole	Désignation	Unité de mesure
$C_{dc}$	Capacité de la double couche	F cm <sup>2</sup>
$K_{ads}$	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg <sup>-1</sup>
$B_a$	Coefficients de Tafel anodique	V décade <sup>-1</sup>
$B_c$	Coefficients de Tafel cathodique	V décade <sup>-1</sup>
$\Delta G_{ads}^\circ$	Energie d'adsorption libre	J mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_{ads}^\circ$	Enthalpie standard d'adsorption	J mol <sup>-1</sup>
$\Delta S_{ads}^\circ$	Entropie standard d'adsorption	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$E_a$	Energie d'activation	J mol <sup>-1</sup>
$E_a^\circ$	Energie d'activation en absence de l'inhibiteur	J mol <sup>-1</sup>
$E_a^{inh}$	Energie d'activation en présence de l'inhibiteur	J mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_a^\circ$	Enthalpie standard d'activation	J mol <sup>-1</sup>
$\Delta S_a^\circ$	Entropie standard d'activation	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$F$	Fréquence	Hz
$Z$	Impédance	$\Omega$ cm <sup>2</sup>
$\text{Re}(Z)$	Partie réelle de l'impédance et imaginaire	$\Omega$ cm <sup>2</sup>
$\text{Im}(Z)$	Partie imaginaire de l'impédance	$\Omega$ cm <sup>2</sup>
$E$	Potentiel	V
$E_{CORR}$	Potentiel de corrosion	V/Réf
$R_P$	Résistance de polarisation	$\Omega$ cm <sup>2</sup>
$R_{TC}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega$ cm <sup>2</sup>
$R_S$	Résistance de la solution	$\Omega$
$S$	Surface de l'électrode	cm <sup>2</sup>
$\theta$	Taux de recouvrement	-
$T$	Température	K
$T$	Temps	s
$V_{CORR}$	Vitesse de corrosion	mg cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>
$I_{CORR}$	Intensité de courant de corrosion	A
$i_{CORR}$	Densité de courant de corrosion	A cm <sup>-2</sup>



## Liste des symboles

$m$	Masse	g
$M$	Molarité	mol L <sup>-1</sup>
$MM$	Masse molaire	g mol <sup>-1</sup>
$d$	Orbital	-
$C_{solvant}$	Concentration de l'eau dans la solution	mg L <sup>-1</sup>
$\alpha$	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-
$V_{corr}^{\circ}$	Vitesse de corrosion en absence l'inhibiteur	mg cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>
$V_{corr}^{inh}$	Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur	mg cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>
$E^{\circ}$	Potentiel standard	V
$R^2$	Coefficient de corrélation	-
$R$	Coefficient des gaz parfaits	J/K.mol
$EI$	Efficacité inhibitrice	%

## Liste des sigles et abréviations

ABREVIATION	DESIGNATION
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure And Applied Chemistry
<b>NACE</b>	National Association of Corrosion Engineers
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
<b>OCP</b>	Potentiel en Circuit Ouvert
<b>LPR</b>	Résistance de polarisation linéaire
<b>CEE</b>	Circuit Electrique équivalent
<b>ECS</b>	Electrode au Calomel Saturé
<b>E<sub>T</sub></b>	électrodes de travail
<b>C<sub>E</sub></b>	Contre électrode ou électrodes auxiliaire
<b>E<sub>R</sub></b>	électrodes de référence
<b>TTF</b>	Tétrathiafulvalène
<b>Rdt</b>	Rendement
<b>Pf</b>	Point de fusion
<b>DMF</b>	N,N-Diméthylformamide
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide sulfurique
<b>ACN</b>	Acétonitrile
<b>Me</b>	Méthyl
<b>IMe</b>	Iodure de méthyl
<b>O, N, S, P</b>	Oxygène, Azote, Soufre, Phosphore
<b>CSC</b>	Corrosion Sous Contrainte
<b>EI</b>	Efficacité inhibitrice
<b>Gr</b>	Grade
<b>Hz</b>	Hertz
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>S</b>	Seconde

## Liste des sigles et abréviations

---

<b>S</b>	Siemens
<b>V</b>	Volt
<b>éq</b>	Equivalent
<b><math>\Delta m</math></b>	Perte de masse
<b>°C</b>	Celsius
<b>°K</b>	Kelvin

Dédicace II	
Remerciement III	
Résumés V	
Liste des figures VIII	
Liste des schémas X	
Liste des tableaux XI	
Liste des symboles XII	
Liste des sigles et abréviations XIV	
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>

## **CHAPITRE I : Synthèse bibliographique**

<b>PARTIE I : GENERALITES SUR LA CORROSION.....</b>	<b>4</b>
I.1 Introduction .....	4
I.2 L'importance d'étudier la corrosion : .....	4
I.3 L'impact économique de la corrosion.....	5
I.4 Cause de la corrosion : .....	5
I.5 Définitions de la corrosion .....	5
I.6 Réactions de la corrosion: .....	6
I.7 Les types de corrosion:.....	6
I.7.1 La corrosion électrochimique : .....	6
I.7.2 La corrosion chimique : .....	7
I.8 Les différentes formes de corrosion : .....	7
I.8.1 La corrosion générale (uniforme).....	7
I.8.2 La corrosion localisée : .....	8
a) La corrosion microbiologique : .....	9
b) La corrosion cavernueuse : .....	9
c) Corrosion par piqûre : .....	10
d) Fissuration par corrosion sous contrainte : .....	11
e) La corrosion érosion : .....	11
f) La corrosion galvanique : .....	13
I.9 Les facteurs de la corrosion : .....	14
a) Facteurs du milieu corrosif .....	14
b) Facteurs métallurgiques .....	14
c) Facteurs définissant les conditions d'emploi .....	14
d) Facteurs dépendant du temps.....	14

<b>PARTIE II : PROTECTION ET LUTTE CONTRE LA CORROSION :</b>	<b>15</b>
II.1 Introduction :	15
II.2 Les inhibiteurs de corrosion :	15
II.3 Fonctions et propriétés essentielles :	15
II.4 Conditions d'utilisation:	15
II.5 Utilisations courantes :	16
II.6 Les classes d'inhibiteurs :	16
II.6.1 Les inhibiteurs organiques :	16
a) Le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques	17
II.6.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :	17
II.6.3 Inhibiteurs naturels :	18
II.6.4 Inhibiteurs anodiques ou passivants:	18
II.6.5 Inhibiteurs cathodiques :	18
II.6.6 Inhibiteurs mixtes :	18
II.7 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	19
II.7.1 La physisorption :	19
II.7.2 La chimisorption :	19
II.7.3 Isothermes d'adsorption:	19
<b>PARTIE III : PRESENTATION GENERALE DU MOTIF TTF</b>	<b>21</b>
III.1 Définition.....	21
III.2 Propriétés.....	21
III.3 Les applications du noyau tétrathiafulvalène	22
 <b>CHAPITRE II : Techniques d'étude et conditions expérimentales</b> 	
Introduction.....	24
<b>PARTIE I : LES TECHNIQUES D'ETUDE</b>	<b>24</b>
I.1 Objectif des tests de corrosion :	24
I.2 La méthode gravimétrique.....	24
I.3 Techniques électrochimiques	25
I.3.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	26
I.3.2 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps :	26
I.3.3 Courbes de polarisation de Tafel	27
I.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	28
<b>PARTIE II : LES CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	<b>29</b>
II.1 Matériau :	29
II.2 Préparation des échantillons :	29

II.3	Électrolyte : .....	30
II.4	Inhibiteur : .....	30
II.5	Dispositifs expérimentaux : .....	30
II.6	Appareillage : .....	30
II.7	La cellule électrochimique à trois électrodes : .....	31
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b>		
<b>PARTIE I : SYNTHÈSE DE LA MOLECULE CIBLE : .....</b>		<b>34</b>
I.1	Stratégie de synthèse utilisée.....	34
I.2	Synthèse de précurseurs .....	34
I.2.1	Synthèse de 4,5-(dicyanoéthylthio)-1,3 dithiole-2-thione B .....	34
I.2.2	Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5 (méthylthio)-1,3 dithiol-2-thione C :.....	35
I.2.3	Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5-(méthylthio) 1,3 dithiole-2-one D :.....	36
I.3	Synthèse de la molécule cible E: .....	36
<b>PARTIE II : ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE LA MOLECULE SYNTHETISEE .....</b>		<b>38</b>
Introduction.....		38
II.1	Etude gravimétrique .....	38
II.1.1	Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	38
II.1.2	Influence de la concentration de l'inhibiteur et de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice .....	39
a)	Effet de la concentration sur l'efficacité et la vitesse de corrosion .....	41
b)	Effet de la température sur l'efficacité et la vitesse de corrosion .....	42
II.2	Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier.....	43
II.2.1	Isothermes d'adsorption .....	43
II.2.2	Les paramètres thermodynamiques d'adsorption .....	46
II.2.3	Energie d'activation apparente .....	48
II.3	Etude électrochimique .....	50
II.3.1	Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques .....	50
II.3.2	Suivie du potentiel en circuit ouvert.....	50
II.3.3	Les courbes de polarisation de Tafel .....	51
II.3.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	52
II.4	Etude comparative entre les trois méthodes.....	54
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>56</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>		<b>57</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>		<b>61</b>



# *Introduction générale*

### INTRODUCTION GENERALE

La corrosion apparaît depuis toujours comme un mal mystérieux dans le monde, et malgré les progrès et les développements technologiques modernes, elle demeure toujours le sujet majeur dans de nombreux travaux parce qu'elle reste un problème constant, continu et souvent difficile à éliminer complètement. Elle peut causer de diverses formes de dommages qui sont des fois irréversibles à l'environnement et même en vie humaine, entraînant des pertes de matériaux, d'énergie, d'argent, d'équipement, de matériaux de construction et des perturbations de bon fonctionnement des machines et peut provoquer aussi des problèmes à la santé comme la pollution et la contamination [1].

Bien que ce phénomène peut se manifester sous de nombreuses formes différentes, mais heureusement il existe à la fois de nombreuses méthodes pour prévenir et combattre contre lui [2], parmi ces méthodes de prévention on mentionne l'utilisation des inhibiteurs organiques qui jouent un rôle important dans la protection contre la corrosion [3].

L'utilisation d'inhibiteurs organiques à base de synthèse est une méthode plus populaire et plus efficace en raison de leur association avec une synthèse rentable, une efficacité élevée et une facilité d'application [4-5], l'efficacité de ces inhibiteurs organique est basée sur le fait qu'ils contiennent généralement plusieurs hétéroatomes sous forme de groupes fonctionnels polaires tels que  $-OH$ ,  $-NO_2$ ,  $-OCH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOC_2H_5$ ,  $-CONH_2$  etc [6]. Ces derniers agissent comme excellents inhibiteurs contre la corrosion des métaux et des aciers dans les solutions acides agressives [7].

L'inhibition contre la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal qui peut être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui sont influencées par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [8,9].

Alors notre objectif principal dans ce travail est l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'une des molécules organiques contre la corrosion d'un acier au carbone et par conséquent nous avons synthétisé dans un premier temps une molécule organique de type tétrathiafulvalène (TTF), et dans la deuxième démarche nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de cette molécule synthétique contre la corrosion de l'acier au carbone A283 Gr-C dans un milieu d'acide sulfurique de 0,5 M, à l'aide de la méthode gravimétrique qui se base

sur la perte de masse et quelques méthodes électrochimiques différentes tel que le suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP), l'extrapolation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Cependant en ce qui concerne la rédaction de ce mémoire, nous l'avons structuré comme suit :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et la lutte contre ce phénomène nuisible par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion et quelques généralités sur le motif TTF.
- ❖ Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les différentes méthodes et techniques d'évaluation de la corrosion utilisées dans cette étude.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré tout d'abord à la synthèse de la molécule cible, puis à l'étude de l'effet inhibiteur de ce composé contre la corrosion.
- ❖ Enfin nous avons clôturé ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

*CHAPITRE I*  
*Synthèse Bibliographique*

**PARTIE I : GENERALITES SUR LA CORROSION****I.1 Introduction**

La corrosion est un problème commun affronté par tous les pays du monde, au cours duquel des réactions chimiques ou électrochimiques se produisent entre les matériaux et l'environnement provoquant des dommages et des dégradations des matériaux à divers degrés.

En raison de l'application large des matériaux, en particulier les matériaux métalliques, les problèmes de corrosion concernent presque tous les secteurs de la vie. Ils peuvent entraîner des dommages structurels des matériels et des défaillances des installations d'ingénierie, une diminution de leur durée de vie et peut entraîner aussi des fuites de matières dangereuses telles que le pétrole et le gaz qui provoquent des accidents catastrophiques et une pollution de l'environnement et considéré également une menace majeure pour la sécurité des personnes et leurs possessions. C'est pour cette raison certains chercheurs ont souligné que la corrosion est aussi grave que les tremblements de terre, les incendies et la pollution, et de ce fait ce phénomène ne doit pas être ignoré et la responsabilité de la sécurité et de la protection contre la corrosion est donc plus importante.

Par conséquent, il est très nécessaire pour les corrosionnistes (les spécialisés en domaine de corrosion) de faire des études plus approfondies au niveau de macro stratégique sur les technologies de contrôle de la corrosion à divers matériaux et équipements dans différentes conditions environnementales et proposer des solutions scientifiques et réalisables pour améliorer la protection contre la corrosion [10].

**I.2 L'importance d'étudier la corrosion :**

Il y a quatre raisons essentielles pour étudier la corrosion, trois de ces raisons sont basées sur des enjeux sociaux concernant :

- La vie humaine et la sécurité.
- Le coût de la corrosion.
- La conservation des matériels.
- La quatrième raison c'est que la corrosion est intrinsèquement phénomène difficile à comprendre et son étude est intéressante et est un challenge (un défi) [11].

### I.3 L'impact économique de la corrosion

La corrosion concerne tous les domaines de l'économie et affecte tous les secteurs de la vie (industrie, énergie, transports, alimentation, machinerie, génie civil...etc.), aucun secteur n'est laissé à côté, elle commence à partir des circuits électroniques jusqu'aux mégastructures parce qu'elle endommage les métaux, les structures en béton armé, les pipelines transportant les hydrocarbures et l'eau, les moyens de transport (aérien, terrestre et naval), les ponts, les usines chimiques et les réacteurs nucléaire, les centrales électriques, les appareils électroniques et bien d'autres encore [12,13].

La NACE (National Association of Corrosion Engineers) a étudié récemment que le coût mondial de la corrosion atteint 2,5 billions de dollars américains, ce coût concerne la somme **des coûts directs** (les coûts des remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés et ceux des méthodes de prévention tel que l'utilisation de matériaux plus résistants, application des revêtements et la protection cathodique) et aussi **des coûts indirects** (les coûts de perte de production et les coûts liés à la pollution...etc.) qui englobent également des coûts non quantifiables tels que la perte de vie humaine en cas de défaillance catastrophique, ces coûts indirects sont souvent difficiles à évaluer et peuvent dépasser les coûts directs [3].

### I.4 Cause de la corrosion :

Tous les métaux à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt) se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques, cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, pour l'obtention des métaux purs à partir de ces minerais nécessite un niveau énergétique élevé pour être donc dans un état thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état original le plus stables dans le milieu ambiant [14].

### I.5 Définitions de la corrosion

Plusieurs définitions de la corrosion peuvent être adoptées:

#### **Définition 1 :**

Selon *IUPAC*, la corrosion est une réaction interrassiale irréversible d'un matériau (métal, céramique, polymère) avec son environnement qui entraîne une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'un composant [15].



**Définition 2 :**

Selon *ISO 8044*, La corrosion est une interaction physico-chimique entre un matériau métallique et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [16].

**I.6 Réactions de la corrosion:**

Un métal M, se corrode suite à une réaction générale: M + environnement agressif donne de produits de corrosion [17]. Si l'environnement est un électrolyte, la réaction de corrosion est la somme de deux réactions spontanées qui se produisent à l'interface entre le métal et un environnement aqueux. La première dite réaction d'oxydation (anodique) et la deuxième dite réaction de réduction (cathodique).

La première réaction est faite lorsque le métal élimine les électrons.

Dans le cas du fer, la réaction anodique est:



L'autre réaction cathodique à laquelle des atomes reçoivent ces électrons.

Par exemple par l'oxygène (milieu aéré):



Par exemple par les ions hydroniums (milieu d'acide) [18] :

**I.7 Les types de corrosion:**

Selon le processus et le mécanisme de corrosion, il existe deux types de corrosions, la corrosion électrochimique et la corrosion chimique.

**I.7.1 La corrosion électrochimique :**

La corrosion électrochimique est un processus de destruction causé par une réaction électrochimique entre le métal et le milieu de conductivité ionique, avec une génération du courant. Elle s'appelle la corrosion électrochimique parce qu'elle présente les caractéristiques

générales d'une réaction électrochimique (achevée par la réaction d'une cellule des électrodes).

- Une réaction anodique dans laquelle le métal perd des électrons (oxydation).
- Une réaction cathodique dans laquelle l'oxydant obtient des électrons (réduction).

### I.7.2 La corrosion chimique :

La corrosion chimique est la destruction causée par une réaction chimique pure directe entre le métal et le non-électrolyte. C'est à dire l'oxydant interagit directement avec les atomes de la surface métallique pour générer des produits de corrosion et le transfert d'électrons se produit directement entre le métal et l'oxydant sans génération de courant, par exemple, la corrosion chimique qui se produit lors de l'oxydation à haute température (Figure I-1) [19].



*Figure I-1 : Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine.*

### I.8 Les différentes formes de corrosion :

Cette classification présente deux types principaux basés sur les caractéristiques visuelles et le mode d'attaque ainsi sur le type d'environnement auquel la surface est exposée, la première dite corrosion générale, si les dommages sur toute la surface, la deuxième dite corrosion localisée, si les dommages sont seulement sur des petites parties de surface [20].

#### I.8.1 La corrosion générale (uniforme)

Cette définition est basée sur l'évaluation visuelle qui suppose que les dommages de la corrosion sont caractérisés par une perte relativement régulière du métal, c'est-à-dire une perte distribuée et répartie sur toute la surface métallique et au même rythme, même en présence de

quelques piqûres ouvertes un peu profondes. Cette forme de corrosion est très répandue, parce qu'elle est très caractéristique de la corrosion atmosphérique (rouille) [21].

La caractéristique électrochimique de cette corrosion uniforme est que les zones cathodiques et anodiques de la cellule de corrosion sont très petites et non identifiables dans une échelle microscopique. En plus, la position de la microanode et de la microcathode change constamment ses places et se déplacent sur la surface métallique tout le temps. Si les zones anodiques et cathodiques sont fixées à des endroits permanents, cela entraîne une autre corrosion non uniforme c'est ce qu'on l'appelle corrosion localisée.

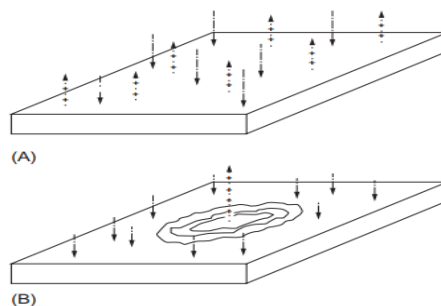


*Figure I-2 : Corrosion générale.*

### I.8.2 La corrosion localisée :

La corrosion localisée est relative à la corrosion générale, mais sa caractéristique n'est que limitée ou concentrée dans des parties particulières du métal, tandis que le reste de la surface n'est presque pas endommagé ou légèrement corrodé [22]. Cette corrosion localisée se produit sur des sections spécifiques de la surface en raison de deux conditions générales:

- Une condition non-homogène pour le matériau ou l'environnement.
- Une attaque localisée spécifique due à la présence d'espèces agressives [23].



*Figure I-3 : La différence entre la corrosion générale (A) et localisée (B).*

La corrosion localisée en globe plusieurs types de:

- a) Corrosion microbiologique.
- b) Corrosion caverneuse.
- c) Corrosion par piqûre.
- d) Fissuration par corrosion sous contrainte.
- e) La corrosion érosion.
- f) La corrosion galvanique.

**a) La corrosion microbiologique :**

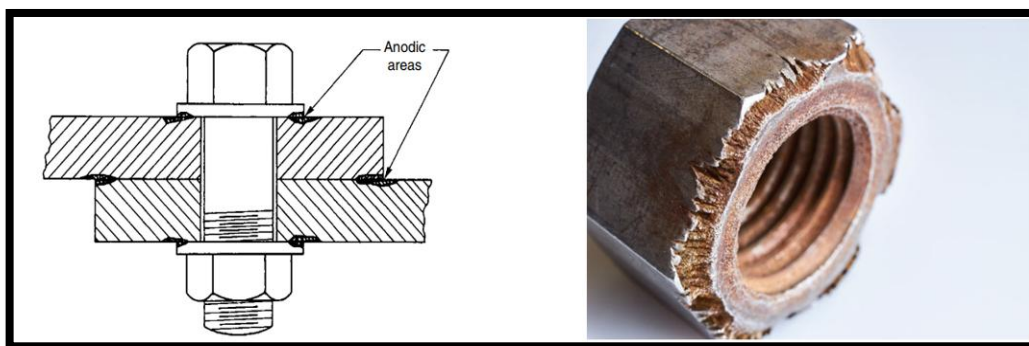
La corrosion microbiologique appelée aussi la corrosion bactérienne ou bio-corrosion est une corrosion causée ou favorisée par des micro-organismes, elle peut se produire dans les matériaux métalliques et non métalliques (Figure I-4) [24].



*Figure I-4 : Exemple de bactérie responsable de la corrosion bactérienne et dentaire*

**b) La corrosion caverneuse :**

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée liée à la présence d'interstices étroites (trous / crevasses) formés entre les métaux de même/différents nature ou entre un métal et non-métal, en présence d'un milieu corrosif stagnant dans des interstices (Figure I-5) [25,26].



*Figure I-5 : La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée.*

Il existe de principaux facteurs qui influencent sur la corrosion caverneuse tels que:

- ❖ Matériaux: composition d'alliage, structure métallographique
- ❖ Conditions environnementales telles que pH, concentration en oxygène, concentrations en halogénures, température.
- ❖ Caractéristiques géométriques des crevasses (taille de l'espace, sa profondeur et la surface)
- ❖ Le type de crevasse (métal-métal / métal-non métal) [27].

**c) Corrosion par piqûre :**

La corrosion par piqûres se caractérise par la formation de petites cavités (piqûres) dans le métal, ces dernières peuvent varier considérablement en fonction de la profondeur et de la forme et être dispersées à la surface avec des fréquences différentes [28].

La principale cause des phénomènes de piqûres est la formation d'une cellule de corrosion stable, généralement à la surface d'un métal passif, dans cette cellule, la zone passive joue le rôle d'une cathode et le fond métallique de la piqûre se dissout sous forme d'anode [29].

La corrosion par piqûres peut être assez problématique que la corrosion générale qui est clairement visible à la surface, au contraire la corrosion par piqûres n'apparaît souvent que sous forme de petits trous à la surface et ces derniers sont généralement inconnus, car ils sont cachés et couverts par les produits de corrosion, ce qui rend la corrosion par piqûres plus difficile à détecter et à prévoir.



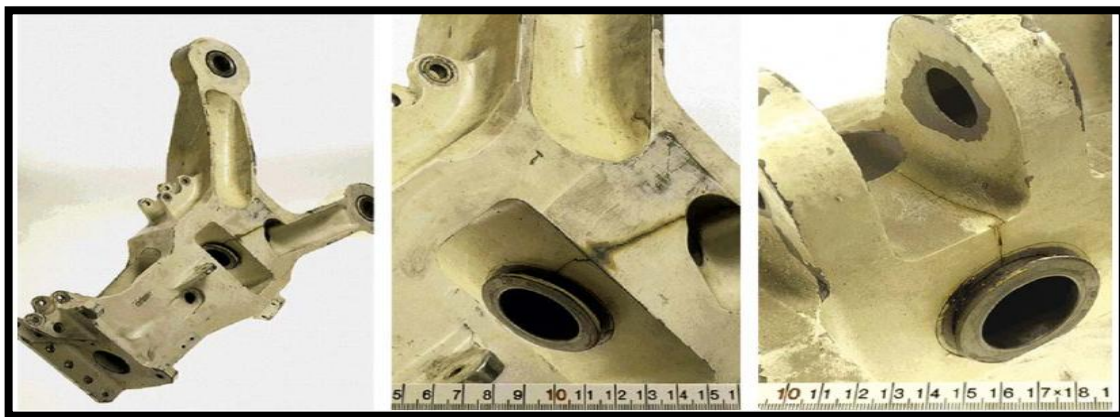
*Figure I-6 : Combinaison d'une corrosion par piqûre avec la corrosion générale.*

Techniquement, il n'existe aucun moyen raisonnable pour contrôler la corrosion par piqûres, elle doit être exclue au départ par des considérations tel que l'utilisation de bon matériau. De plus, la corrosion par piqûres peut souvent être le point de départ d'autres formes de corrosion plus graves tel que la fissuration par corrosion sous contrainte [30].

**d) Fissuration par corrosion sous contrainte :**

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) est un processus de développement de fissures qui peuvent aller jusqu'à la rupture complète de la pièce métallique sous l'action simultanée d'une contrainte de traction mécanique et d'un milieu corrosif, elle peut être définie aussi comme un processus de corrosion mécanique et électrochimique combiné qui entraîne la fissuration de certains matériaux [31,32].

Ce type de corrosion peut être compris comme un processus d'auto-catalytique ou d'auto-accelération conduisant à des taux de dissolution des métaux élevés (réaction anodique). Initialement, une petite piqure se forme et se transforme en fissure en raison d'une contrainte appliquée dans le matériau. Cette formation de fissures ouvre une nouvelle surface métallique active, qui se corrode encore très facilement.



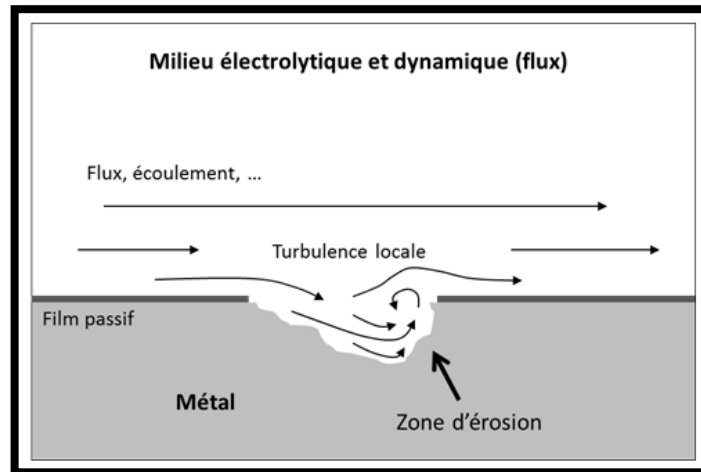
*Figure I-7 : Fissuration par corrosion sous contrainte d'un support latéral d'un avion.*

**e) La corrosion érosion :**

La corrosion érosion, appelée aussi la corrosion d'abrasion dans certains livres, se produit sous l'action combinée mécanique et électrochimique quand le fluide coule à une grande vitesse sur la surface métallique.

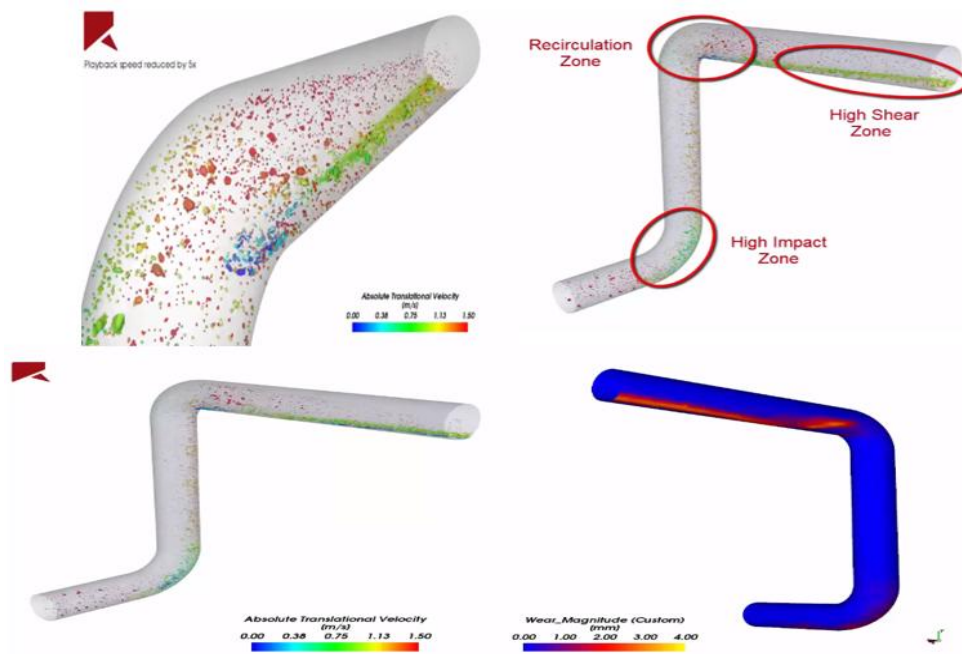


L'écoulement de ce fluide produit une force mécanique à la surface du tuyau métallique. Cet écoulement a tendance à créer un vortex à une position fixe de la surface et conduit à une intensification de la force sur la surface locale. En conséquence, le film de surface (souvent un film d'oxyde) à cet endroit est détruit (Figure I-8).



*Figure I-8 : Création d'un vortex au cours de l'écoulement du fluide.*

La zone endommagée agit comme anode et la zone non endommagée servant de cathode. Sous l'effet combinée de l'action électrochimique et de l'action mécanique, la corrosion de la zone anodique sera accélérée créant des fosses en forme de fer à cheval [33].



*Figure I-9 : Captures de la modification de surface lors de la simulation de la corrosion érosion d'un tuyau.*

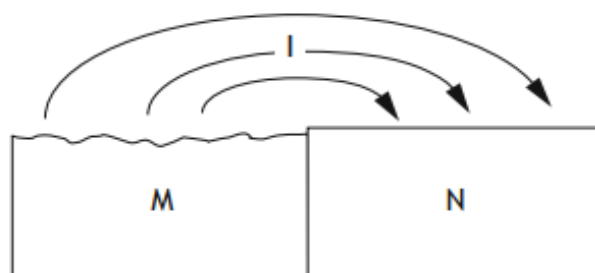
## f) La corrosion galvanique :

La corrosion galvanique, appelée aussi la corrosion bimétallique, c'est un type de corrosion localisée qui peut se produire lorsque deux métaux différents sont en contact dans un électrolyte [34] cette forme de corrosion est plus fréquente sur les navires car ses pièces sont généralement constituées de différents matériaux [35].



*Figure I-10 : La corrosion galvanique d'un tuyau galvanisée.*

Ce type de corrosion est le résultat du fonctionnement d'une cellule galvanique qui se base sur la différence des potentiels standard des métaux couplés [36]; Lorsque ces derniers sont exposés à un électrolyte, le courant peut se passer du métal de potentiel négatif au métal de potentiel positif [37]. C'est-à-dire que plus le potentiel métallique est faible, plus sa tendance à la réaction anodique est élevée (Figure I-11) [38], à condition de la présence de la conductivité, parce que à conductivité nulle, la corrosion galvanique ne se produit pas [26].



*Figure I-11 : Corrosion galvanique d'un métal M (moins noble) par couplage avec un métal plus noble N.*



**I.9 Les facteurs de la corrosion :**

Les phénomènes de corrosion impliquent un grand nombre de facteurs qui dépendent à la fois des propriétés du métal et de l'environnement, ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe et peuvent être classés en quatre groupes principaux :

**a) Facteurs du milieu corrosif**

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- pH du milieu
- Température
- Pression

**b) Facteurs métallurgiques**

- Composition de l'alliage
- Procédés d'élaboration
- Impureté
- Traitement thermique
- Traitement mécanique

**c) Facteurs définissant les conditions d'emploi**

- Etat de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage

**d) Facteurs dépendant du temps**

- Vieillissement
- Tensions mécaniques
- Modification des revêtements protecteurs [39,40].

**PARTIE II : PROTECTION ET LUTTE CONTRE LA CORROSION :****II.1 Introduction :**

Les méthodes de protection contre la corrosion connues également sous le nom de “contrôle de corrosion” sont des techniques utilisées pour minimiser le taux de corrosion, comme l'application d'un revêtement anticorrosif, une protection électrochimique cathodique et des applications qui rendent le métal plus résistant à la corrosion [41]. Parmi ces méthodes on peut citer aussi les inhibiteurs de corrosion qui sont plus préconisés, et peuvent être utilisés comme un moyen unique de protection.

**II.2 Les inhibiteurs de corrosion :****Définition :**

Selon la norme *ISO 8044*, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [42].

**II.3 Fonctions et propriétés essentielles :**

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion du métal
- ❖ Etre stable en présence des autres constituants dans le milieu
- ❖ Etre stable à la température d'utilisation
- ❖ Etre efficace à faible concentration
- ❖ Etre compatible avec les normes de sécurité [43,44].

**II.4 Conditions d'utilisation:**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection soit comme protection permanente soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage. Il peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile...etc [45].

## II.5 Utilisations courantes :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

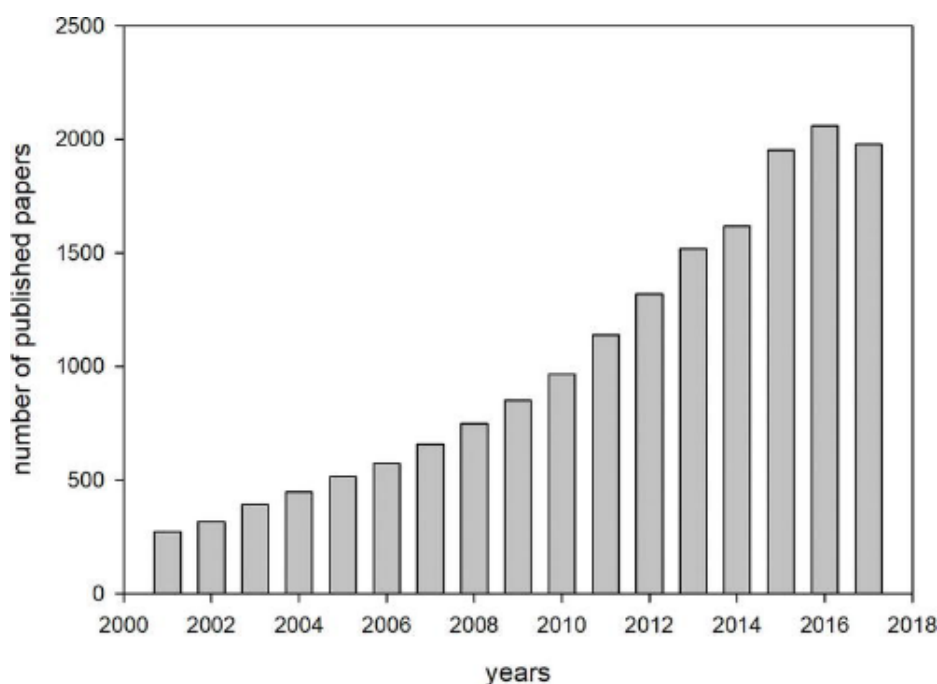
- ❖ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.)
- ❖ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- ❖ L'industrie des peintures où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [46].

## II.6 Les classes d'inhibiteurs :

### II.6.1 Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur efficacité, leur moindre coût relatif, leur bonne solubilité, leur toxicité qui est relativement faible et aussi leur compatibilité avec les matériaux protégés [47,48]. Ils sont considérés comme un sujet très important pour les chercheurs, ceci est confirmé par un nombre croissant d'articles ces dernières années (Figure I-12).

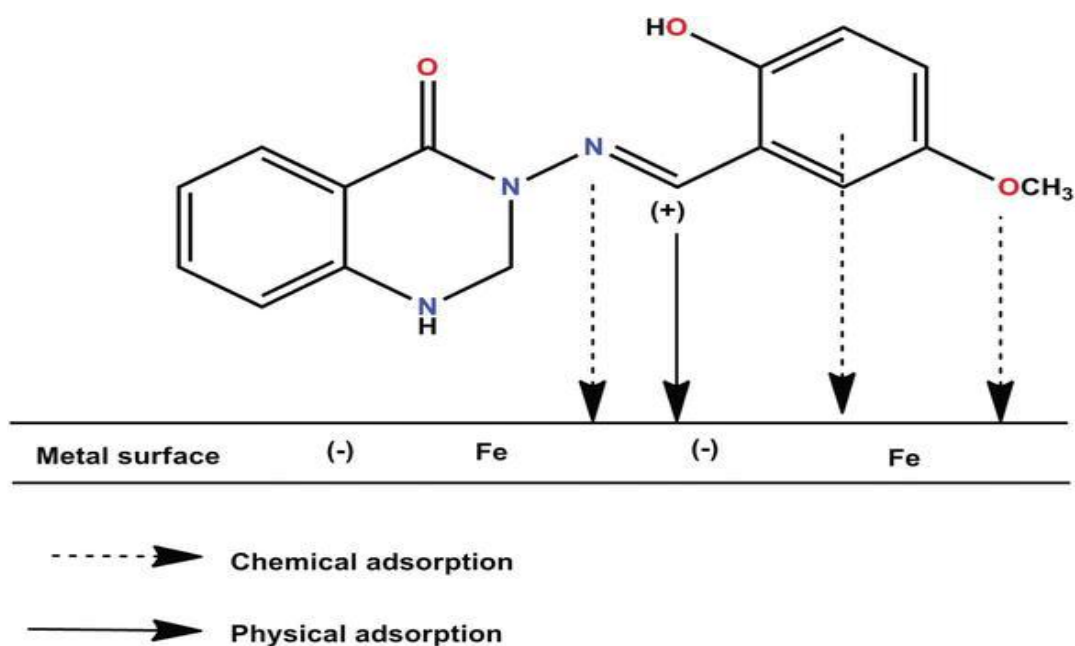
Les inhibiteurs organiques efficaces doivent contenir des hétéroatomes avec des paires d'électrons libres (azote, oxygène, soufre et phosphore) et des électrons  $\pi$  (noyaux aromatiques et liaisons multiples) qui jouent le rôle d'un centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal en favorisant le processus d'adsorption [49].



**Figure I-12 :** Nombre d'articles publiés sur les inhibiteurs de corrosion organiques par rapport à l'année de publication [50].

## a) Le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques

Le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques est basé sur l'adsorption sur la surface pour former un film protecteur qui empêche le contact du milieu corrosif avec la surface métallique et protège le métal contre la détérioration, ce processus n'est pas une adsorption purement physique ou purement chimique cela dépend du cas, car l'adsorption est influencée par différents facteurs tel que la structure chimique des inhibiteurs organiques, la nature et la charge de surface métallique, la distribution de la charge dans la molécule et le type de milieu agressif.



**Figure I-13 :** Diagramme schématisant le mécanisme d'adsorption d'une molécule organique sur une surface d'acier [50].

## II.6.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les inhibiteurs inorganiques sont très populaires pour diminuer la corrosion et en particulier celle du béton armé, parmi ces derniers le nitrite de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  qui est l'inhibiteur inorganique le plus utilisé et qui n'a aucun effet secondaire sur la résistance du métal après une longue durée [51]. Ces inhibiteurs se dissocient dans la solution en anions et cations assurant en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont aussi les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [52].

### II.6.3 Inhibiteurs naturels :

Dans le processus de corrosion, les inhibiteurs naturels sont efficaces et très avantageux pour l'environnement que les autres inhibiteurs de corrosion, certaines de sources végétales sont utilisées comme inhibiteurs naturels comme les polyphénols, les terpènes, les alcaloïdes, les flavonoïdes...etc. Ceux-ci ont rempli toutes les exigences des caractéristiques des inhibiteurs naturels [54-56].

### II.6.4 Inhibiteurs anodiques ou passivants:

Un inhibiteur anodique agit en formant un film protecteur à la surface du métal ce qui déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif par la diminution de la densité de courant, et provoque un important décalage anodique qui force la surface métallique dans la région de passivation, toute cette procédure est parfois appelée passivation. Certains exemples sont les chromates, les nitrates, le molybdate et le tungstate.

Il existe deux types d'inhibiteur passivant: les anions oxydants, tels que le chromate, le nitrite et le nitrate qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène et d'autres non oxydants, tels que le phosphate, le tungstate et le molybdate qui ne nécessitent pas la présence d'oxygène pour passiver l'acier [56].

### II.6.5 Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques résistent à la corrosion en ralentissant le taux de réactions cathodiques où des ions métalliques qui ont la capacité de générer une réaction cathodique du métal en produisant des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur le site cathodique. Les carbonates, phosphates, silicates, oxyde de zinc et poly phosphates sont des exemples d'inhibiteurs cathodiques. Ces inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces que ceux anodiques [57,58].

### II.6.6 Inhibiteurs mixtes :

Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et des inhibiteurs cathodiques. Ils agissent sur la partie anodique et les emplacements cathodiques et réduisent le taux de corrosion sans un changement considérable du potentiel de corrosion, Les inhibiteurs mixtes les plus utilisés sont ceux qui forment un groupe hydrophobe avec les groupes polaires tels que N, S, OH [59].

## II.7 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques par lesquelles des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse ou liquide. Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [60].

### II.7.1 La physisorption :

La physisorption ou l'adsorption physique est une fixation des molécules adsorbées sur la surface adsorbante qui se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible (c'est-à-dire les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées quand on diminue la pression ou augmente la température) [61].

### II.7.2 La chimisorption :

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que celui de la physisorption et conduit à une adhésion plus importante car l'énergie de la liaison est beaucoup plus forte que celle de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Par ailleurs, ce transfert est favorisé par la présence de doublets libres d'hétéroatomes (O, N, S, P) ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables basées sur des énergies de liaison plus importantes [62].

### II.7.3 Isothermes d'adsorption:

Les composés organiques présentent un effet inhibiteur par l'adsorption sur la surface métallique, et certaines isothermes d'adsorption ont été largement utilisées pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion, et par conséquent différents auteurs utilisent les isothermes courants de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs [63]. Selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration d'inhibiteur par les équations suivantes :

$$\text{❖ Langmuir: } \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \dots\dots\dots(\text{I.4})$$

$$\text{❖ Temkin: } \theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C \dots\dots\dots(\text{I.5})$$

$$\diamond \text{ Freundlich: } \log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \dots\dots\dots(\mathbf{I.6})$$

$$\diamond \text{ Fremkin : } \ln \left( \frac{c(1-\theta)}{\theta} \right) = \ln lnk + \alpha \theta \dots\dots\dots(\mathbf{I.7})$$

$\alpha$  : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

$K_{ads}$  : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

$\theta$  : le taux de recouvrement de la surface.

$C$  : la concentration de l'inhibiteur.

## PARTIE III : PRESENTATION GENERALE DU MOTIF TTF

## III.1 Définition

Le tétrathiafulvalène est un composé organique soufré hétérocyclique non aromatique, riche en électrons abrégé en TTF, constitué de deux hétérocycles de 1,3-dithiole, de formule chimique  $C_6H_4S_4$  et grâce à ces derniers, il possède 14  $e^-$  et sa structure moléculaire est représentée sur la Figure I-14



Figure I-14 : Structure du motif TTF.

## III.2 Propriétés

L'intérêt de ce type de molécule est sa capacité à céder un ou deux électrons et s'oxyder de manière réversible en radical mono-cationique ( $TTF^{\bullet+}$ ) puis en dication ( $TTF^{2+}$ ) qui sont stables grâce à l'aromaticité des cycles 1,3-dithiolium, contrairement au tétrathiafulvalène neutre qui présente une légère distorsion du plan avec une conformation bateau de symétrie  $C_{2v}$  [64].

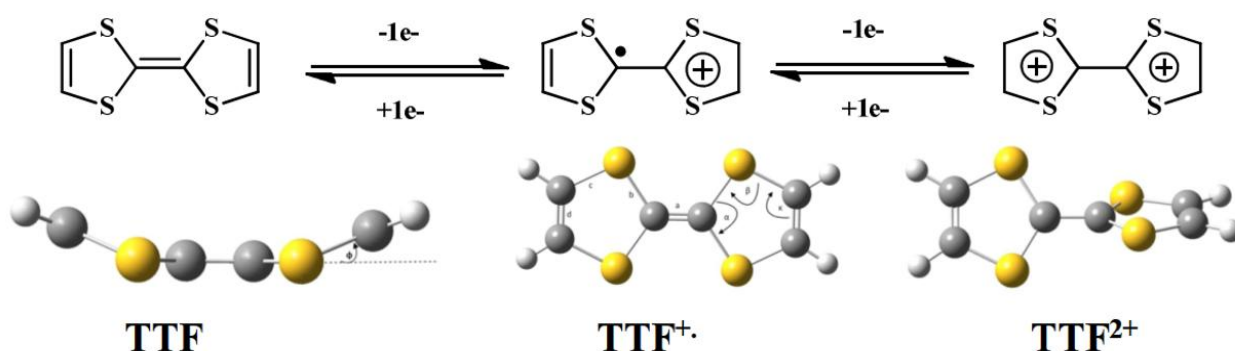


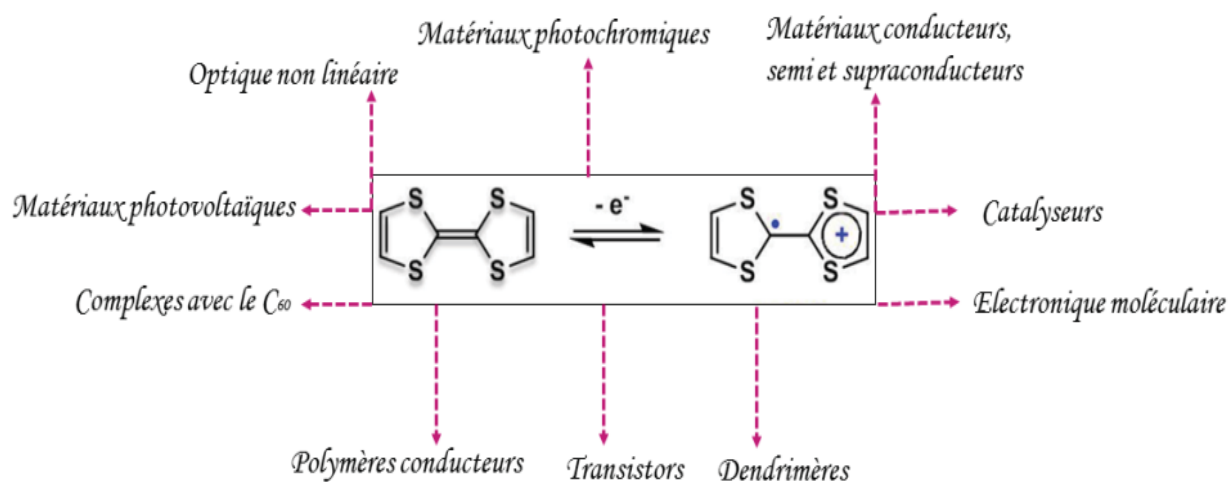
Schéma 1: Les trois états d'oxydation du TTF.

Le TTF est stable dans de nombreuses conditions synthétiques, il est maintenant possible de synthétiser cette molécule à l'échelle de plusieurs grammes et au cours de dernières années la chimie du TTF a été largement développée.



### III.3 Les applications du noyau tétrathiafulvalène

L'avantage de différentes structures et fonctionnalités de TTF nous permet à accéder à de nouveaux dérivés de TTF qui peuvent présenter des propriétés physico-chimiques remarquables et spécifique conduisant à de nouveaux domaines d'applications.



**Schéma 2 :** Différentes applications de TTF.

Ces dérivés de TTF peuvent être utilisés dans le domaine de matériaux organiques et de synthèse organique, dans le domaine de l'électronique moléculaire [65] ainsi pour la construction de polymères électro-actifs conjugués qui donnent accès à des espèces polycationiques pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie électrique [66,67] en outre, on peut mentionner qu'il y a des polymères à base de TTF qui présentent une activité intéressante pour la conversion photovoltaïque [68]. Il peut être utilisé également comme inhibiteur contre la corrosion [69]

A côté de ces nombreuse et importantes applications, nous avons voulu tester le pouvoir inhibiteur de cette molécule organique qui est riche en électrons  $\pi$  et  $n$  contre la corrosion.

# *CHAPITRE II*

## *Techniques d'étude et conditions expérimentales*

## Introduction

La résolution des problèmes de corrosion nécessite le plus souvent de réaliser tout d'abord un très grand nombre de méthodes expérimentales pour identifier et comprendre les causes et les mécanismes de dégradation et encore pour évaluer l'action et l'efficacité de l'inhibiteur utilisé en fonction de différentes gammes de températures et de concentrations.

Ce présent chapitre a pour but de présenter et décrire les différents dispositifs, les matériaux, les méthodes et les techniques expérimentales utilisées dans cette étude qui nous permettent d'étudier et de suivre la corrosion dans des conditions accélérées tel que la méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques, en mentionnant leurs intérêts et leurs pertinences dans l'étude de la corrosion et la lutte contre ce phénomène.

## PARTIE I : LES TECHNIQUES D'ETUDE

### I.1 Objectif des tests de corrosion :

Les tests accélérés de laboratoire de corrosion sont à la pointe de la technologie lorsqu'il s'agit d'évaluer la performance des matériaux car ils représentent des conditions standardisées et reproductibles et permettent une évaluation après une courte période de test (heures, jours, semaines).

L'utilisation majeure de ce type de tests est faite pour plusieurs objectifs, en particulier dans le contrôle de qualité des revêtements de protection contre la corrosion afin de passer le contrôle de qualité et présenter les performances requises (par exemple deux jours sans montrer de rouille rouge). De plus, ces types de tests sont très utiles dans les activités de développement de produits, où le criblage et la classification de nouveaux revêtements et matériaux pour des nouveaux produits [70].

### I.2 La méthode gravimétrique

C'est une méthode d'analyse chimique quantitative effectuée en déterminant par pesée, la masse du métal après et avant la corrosion [71], cette méthode présente l'avantage d'être simple, non coûteuse et ne nécessite pas d'un instrument important, elle nécessite seulement une balance analytique, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et en conséquence l'efficacité inhibitrice dans le cas de l'utilisation des inhibiteurs.

Son principe repose sur la mesure de la perte de masse ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface ( $S$ ), durant une période du temps d'immersion ( $t$ ) dans une solution corrosive, en absence et en présence de l'inhibiteur, maintenue à température constante [72]. Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps et peut être exprimée en ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ) par la relation suivante [73]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où :  $m_1$  et  $m_2$  masses de l'échantillon avant et après l'essai en mg ;

$S$  : surface totale de l'échantillon en  $\text{cm}^2$  ;

$t$  : temps d'immersion de l'échantillons dans la solution.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

$V_{corr}^{\circ}$  : est la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{corr}^{inh}$  : est la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

En revanche cette méthode est limitée et insuffisante pour l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion, elle ne permet pas également d'atteindre à des paramètres cinétiques tel que la vitesse des réactions électrochimique. C'est pour raison la dépendance vis-à-vis des techniques électrochimiques s'avère donc plus nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition contre ce phénomène.

### I.3 Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont des méthodes d'étude essentielles de la corrosion, elles sont utilisées pour prévoir la durée de vie des composants métalliques utilisés dans les industries chimiques et de la construction. Elles mesurent les taux de corrosion, le pouvoir oxydant de l'environnement et évaluent l'efficacité des stratégies de protection contre la corrosion [74].

### I.3.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

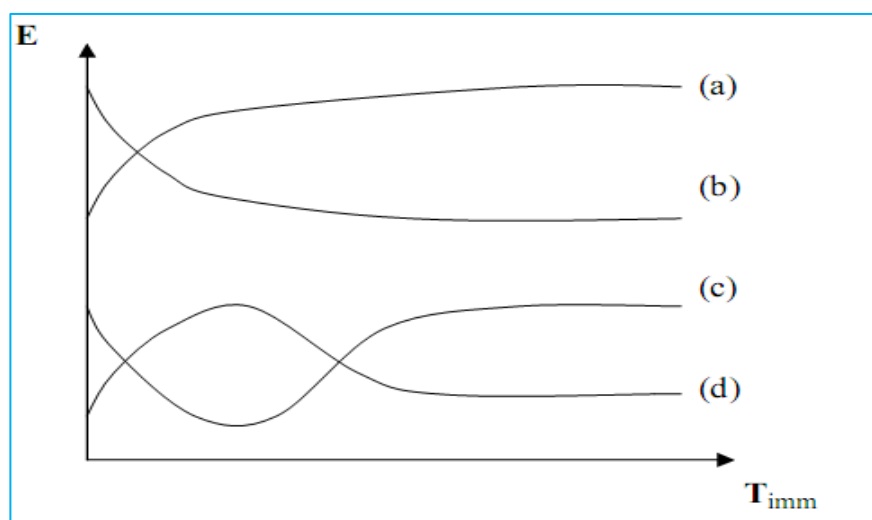
Le potentiel en circuit ouvert est une expérience passive connue également sous le nom de potentiel de courant nul, potentiel de corrosion ou potentiel de repos (rest potential) [75], il s'agit d'un paramètre important qui relie l'électrochimie fondamentale avec le comportement de corrosion pratique des métaux corrodé [76].

Cette technique est basée sur la mesure du potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence lorsqu'elles sont déconnectées de n'importe quel circuit électrique.

L'évolution de ce potentiel en fonction du temps, nous fournit des informations sur l'état du métal et les changements qui se produisent à sa surface et nous fournis aussi des indications sur le potentiel de repos (rest potential) d'un système et grâce à lui d'autres expériences sont basées telles que la spectroscopie d'impédance (SIE) ou la résistance de polarisation linéaire ... etc [77].

### I.3.2 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps :

Lorsque on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, généralement on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions de métal, si bien qu'un potentiel stationnaire prend un temps considérable à atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène et pour cette raison les courbes potentiels-temps peuvent se présenter par différents aspects (Figure II-1).



*Figure II-1: Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.*

- **Courbe a** : le potentiel devient de plus en plus noble, il y a une passivation du métal par formation d'un produit de corrosion insoluble protecteur à la surface.
- **Courbe b** : le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a une attaque sur le métal.
- **Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie de passivation.
- **Courbe d** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu [78].

### I.3.3 Courbes de polarisation de Tafel

La méthode d'extrapolation de Tafel fournit une mesure directe du courant de corrosion et du potentiel de corrosion à partir du tracé expérimental des courbes de polarisation, cette technique est très utile pour prévoir les propriétés de corrosion de divers systèmes de corrosion, elle surveille les taux de corrosion avec une précision égale ou supérieure aux méthodes classiques de perte de poids. La détermination rapide de ces taux de corrosion avec les tracés de Tafel peut être avantageuse pour l'évaluation des inhibiteurs et la comparaison des alliages.

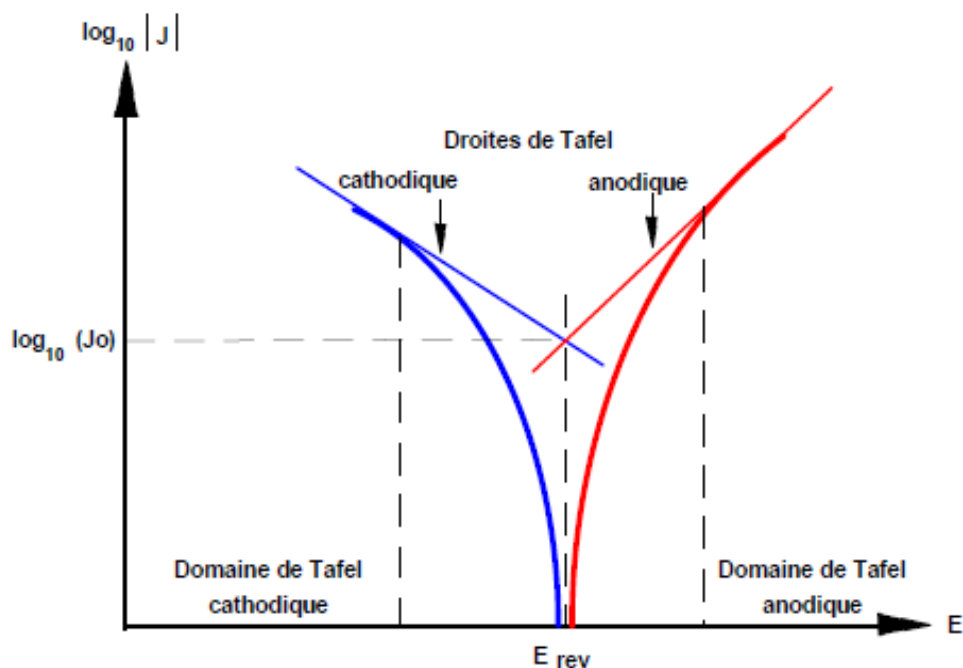


Figure II-2 : Courbe de polarisation de Tafel.

Les mesures de corrosion sont effectuées à l'aide d'un potentiostat connecté à la cellule électrochimique. Les données de polarisation cathodique et anodique sont obtenues en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes contenant :

- Une électrode de travail qui est le métal testé (l'échantillon) pour les propriétés de corrosion.
- Une contre-électrode (l'auxiliaire) qui est constitué de matériel inerte dans l'électrolyte, le platine ou le graphite sont de bons choix pour les contre-électrodes.
- Une électrode de référence au calomel standard qui fournit un potentiel de référence stable pour l'électrode de travail.

Au cours du potentiel de corrosion, la vitesse de la réaction cathodique est égale à la vitesse de dissolution du métal, ce point correspond à la vitesse de corrosion du système exprimée en termes de densité de courant, les constantes de Tafel sont calculées à partir des parties linéaires des données anodiques et cathodiques du tracé de Tafel, les courbes de polarisation anodique et cathodique sont extrapolées au potentiel de corrosion pour obtenir le taux de corrosion à partir des mesures de polarisation [79].

#### I.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

En terme simple, La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil puissant utilisé pour déterminer comment un nouveau matériau ou dispositif empêche (fait obstacle) le flux d'électricité par l'application d'un signal alternatif (courant alternatif), ce dernier est analysé comme somme de fonctions sinusoïdales [80] à travers des électrodes connectées à l'échantillon d'intérêt pour déterminer la vitesse de corrosion du matériau testé à une ou plusieurs fréquences d'excitation [81], Les données et les résultats sont collectés et tracés par l'ordinateur dans un plan complexe puis le graphique tracé peut être modélisé d'après des parties spécifiques d'un circuit. L'un des tracés de Nyquist les plus simples est celui d'un demi-cercle qui peut être vu sur (Figure II-3) qui est représenté par une résistance en série suivie d'une résistance et d'un condensateur en parallèle c'est ce qu'on appelle la modélisation de circuits équivalents.

Cette technique en fait reste précieuse pour la prévention de la corrosion qui coûte chaque année aux États-Unis des milliards de dollars de réparations [82,83], quelle que soit sa complexité est un moyen non destructif extrêmement utile pour interroger les complexités du monde réel de l'impédance électrique et peut fournir des modèles utiles sur le comportement du courant alternatif lorsqu'il est appliqué à l'échantillon.

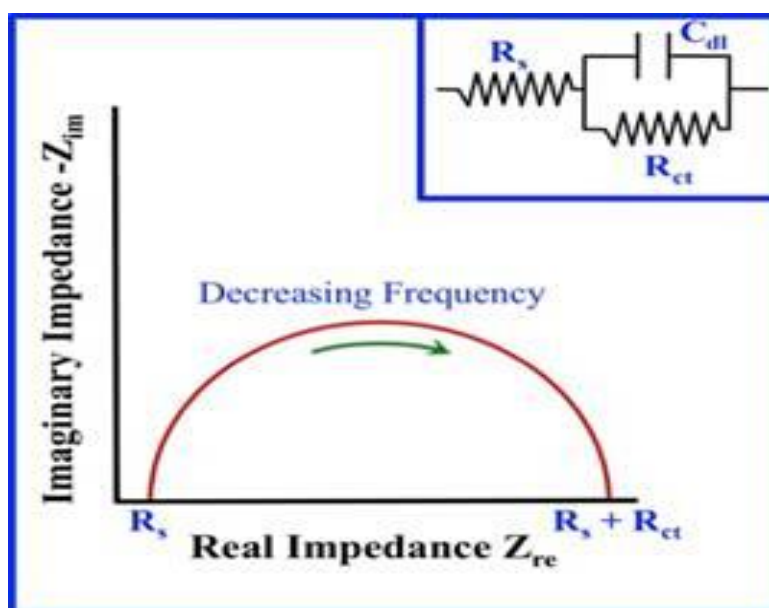


Figure II-3 : Tracé d'un diagramme de Nyquist.

## PARTIE II : LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

### II.1 Matériau :

Le matériau utilisé pour cette étude est un acier au carbone de type ASTM A283 Gr-C dont la composition est détaillée dans le tableau 1, cet acier est employé dans des nombreux secteurs industriels tels que l'industrie pétrolière et pétrochimique pour la construction de réservoirs de stockage de grand volume [84]. Il est de bon marché et implique peu d'investissement, mais il présente de faible résistance à la corrosion

Tableau 1 : Composition chimique de l'acier A283 Gr-C

Elément	C	Mn	Si	P	S	Fe
%	0.23	0.85	0.4	0.024	0.030	Le reste

### II.2 Préparation des échantillons :

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique un prétraitement qui consiste à polir les échantillons. Cette opération de polissage a été effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie croissante (80, 150, 220, 400, 600, 800, 1000, 1500 et 2000) afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec l'eau distillée, puis on les sèche à l'aire libre.

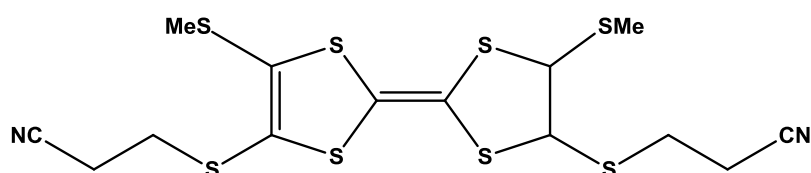


### II.3 Électrolyte :

Dans ce travail nous avons utilisé un milieu corrosif d'acide sulfurique de concentration 0.5 M, obtenu par dilution de l'acide concentré commerciale ( $H_2SO_4$  98 %) avec l'eau distillée. Les essais ont été effectués dans un milieu aéré normal, sans agitation, dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M en présence et absence de l'inhibiteur à différentes concentrations. La gamme de concentration utilisée dans cette étude est décroissante comme suite :  $5.10^{-6}$ ,  $1.10^{-5}$ ,  $5.10^{-5}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $5.10^{-4}$ , cette gamme de concentration a été déterminée après étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif choisi.

### II.4 Inhibiteur :

Le composé utilisé dans ce travail comme inhibiteur de corrosion dans le  $H_2SO_4$  0,5 M, est une molécule organique synthétisée au niveau du laboratoire de matériaux organiques et hétérochimie par la méthode de couplage croisé, sous forme de poudre orange, de formule chimique  $C_{14}H_{14}N_2S_8$ , de masse moléculaire  $MM = 466,76$  g/mol et sa structure moléculaire est illustrée dans (Figure II-4).

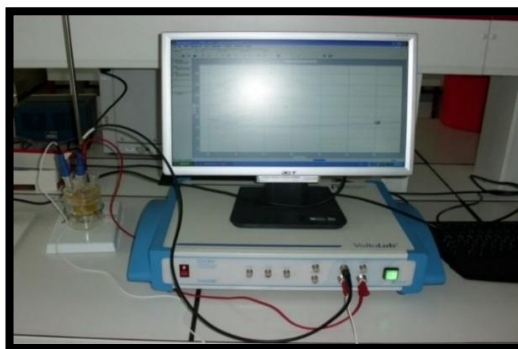


*Figure II-4 : Structure moléculaire de l'inhibiteur.*

### II.5 Dispositifs expérimentaux :

#### II.6 Appareillage :

L'appareillage utilisée pour l'étude électrochimique est un potentiostat-galvanostat, PGZ301 type Radiomètre, associé au logiciel « volta master 4 » (Figure II-5)



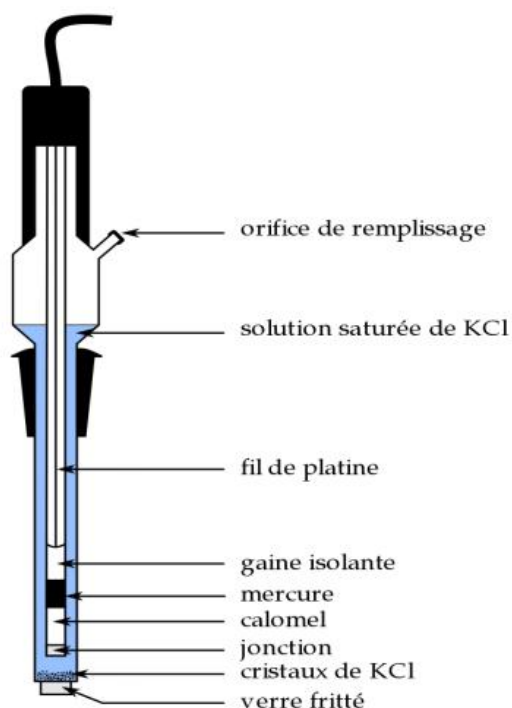
*Figure II-5 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.*

## II.7 La cellule électrochimique à trois électrodes :

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

### Electrode de référence :

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) schématisée par la séquence électrochimique (Figure II-6),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ . Celle-ci présente un potentiel de  $E=0,241\text{V}$  par rapport à l'électrode standard d'hydrogène à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .



*Figure II-6 : Electrode au calomel saturée*

### Electrode de travail :

Dans cette étude notre électrode de travail est un acier au carbone A 283Gr-C, la surface métallique est assurée par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon, par la suite nous l'avons enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la

section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de  $0.76 \text{ cm}^2$  (Figure II-7)

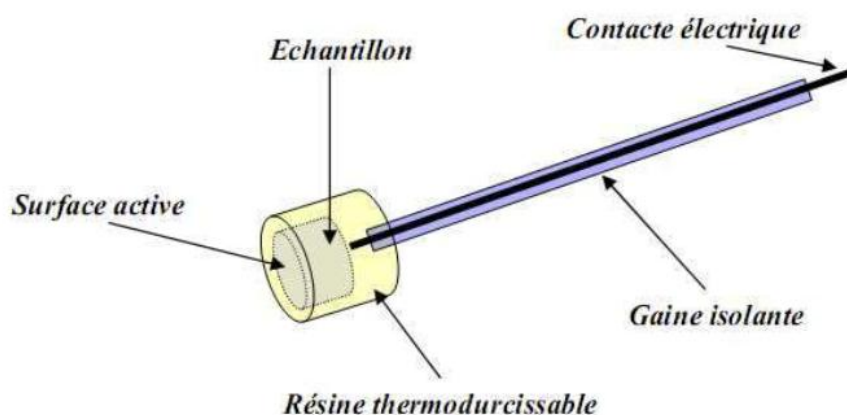


Figure II-7 : L'électrode de travail.

#### Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée

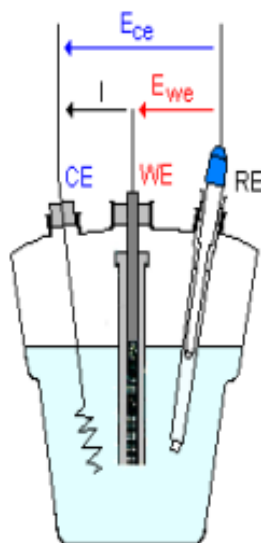


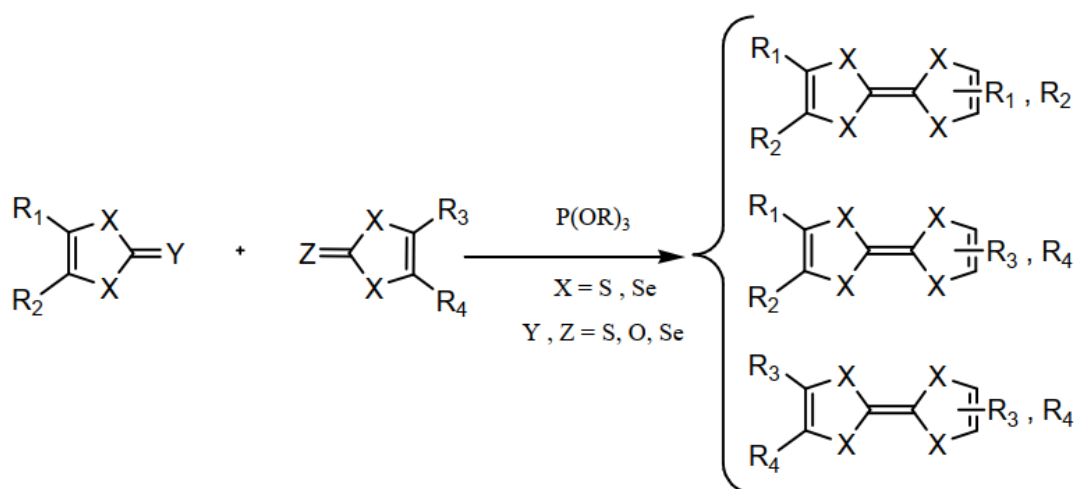
Figure II-8 : Cellule électrochimique à 3 électrodes

*CHAPITRE III*  
*Résultats et discussions*

**PARTIE I : SYNTHÈSE DE LA MOLECULE CIBLE :**

**I.1 Stratégie de synthèse utilisée**

Au cours de cette synthèse on a utilisé la méthode de couplage croisé des chalcogénones qui consiste à condenser deux espèces : la 2-one [85,86], 2-thione [87,88] ou 2-sélénone [89] 1,3-dithiole (ou 1,3-disélénole) par l'intermédiaire de dérivés du phosphore trivalents tels que le phosphite de triméthyle P(OMe)<sub>3</sub> ou de triéthyle P(OEt)<sub>3</sub> pour conduire avec des rendements variables aux tétrahétérofulvalènes correspondants. Ceci est résumé de façon générale sur le Schéma 3.



*Schéma 3 : La stratégie de synthèse de couplage croisé des chalcogénones*

Cette méthode permet d'accéder à une large gamme de tétrathiafulvalène dissymétriquement substitués. Elle est malheureusement non sélective et mène à un mélange de trois TTF, ce qui nécessite une séparation souvent délicate.

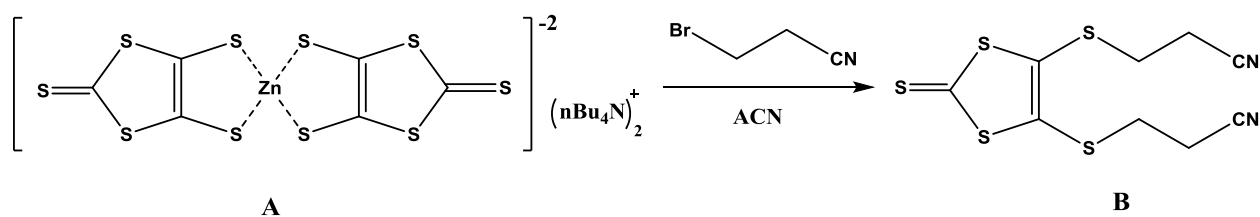
**I.2 Synthèse de précurseurs**

Pour accéder à la molécule cible, il fallait dans un premier temps préparer les précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse choisie.

Disposant du complexe zincique **A** au laboratoire nous l'avons directement utilisé pour la synthèse du composé **B**.

**I.2.1 Synthèse de 4,5-(dicyanoéthylthio)-1,3 dithiole-2-thione B**

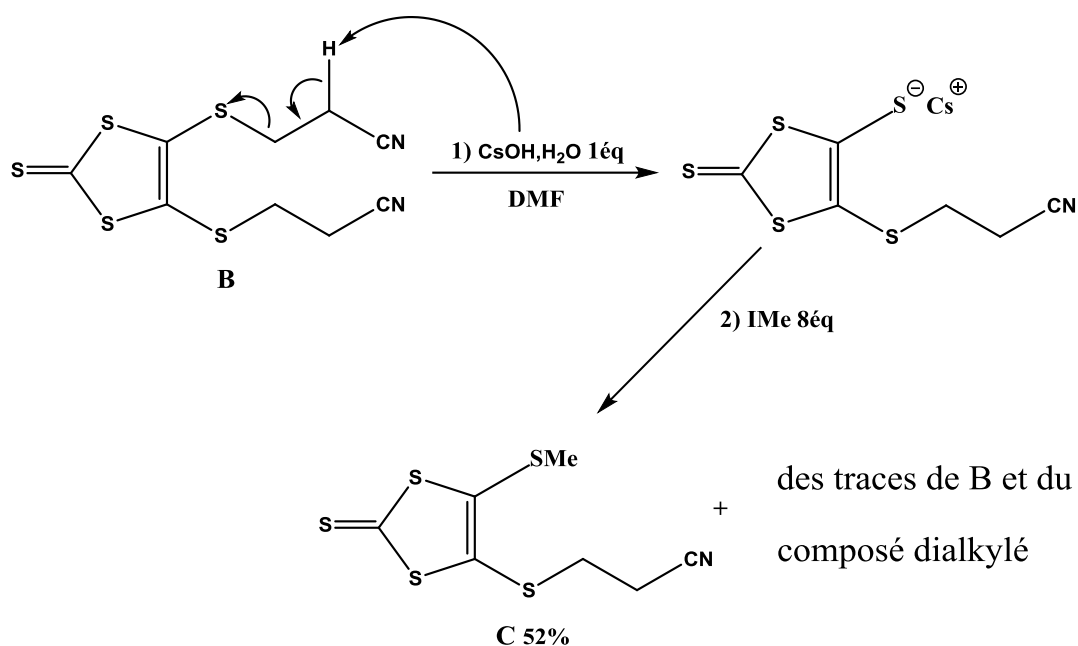
La synthèse de cette thione repose sur l'alkylation du complexe zincique par un dérivé halogéné c'est le 3-bromopropionitrile (schéma 4).



**Schéma 4 :** Synthèse de 4,5-(dicyanoéthylthio)-1,3 dithiole-2-thione B

### I.2.2 Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5 (méthylthio)-1,3 dithiol-2-thione C :

La stratégie suivie pour accéder au composé C débute par la mono déprotection de la thione B dans le DMF anhydre suite à l'addition goutte à goutte d'un seul équivalent d'hydroxyde de césium mono hydraté placé en solution dans le méthanol. Après 20 minutes d'agitation, la thione mono thiolate résultante, instable à l'air, est directement traité sous azote par huit équivalent d'agent alkylant halogéné (iodure de méthyle) pour conduire après 15 minutes de réaction aux composés attendus avec des rendements en général satisfaisants (schéma 5).



**Schéma 5 :** Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5 (méthylthio)-1,3 dithiol-2-thione C

Dans ces conditions, le produit attendu a été obtenu avec 52% de rendement après élimination de faibles quantités du dérivé dialkylés et du produit de départ B par chromatographie sur gel de silice en éluant au hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 1/2.

I.2.3 Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5-(méthylthio) 1,3 dithiole-2-one D :

La conversion du composé C en dithiolone D s'effectue avec de bons rendements par l'action de l'acétate mercurique [90] dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante (Schéma 6).

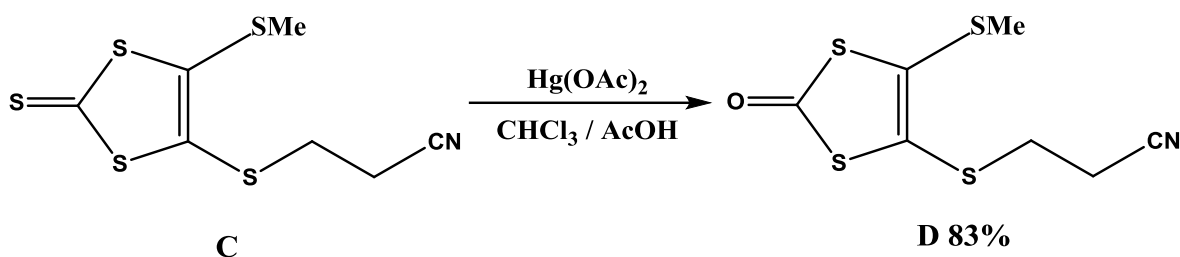


Schéma 6 : Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5-(méthylthio) 1,3 dithiole-2-one D

Tableau 2: Caractéristiques des composés C et D

Intermédiaires obtenus	Aspect	Rdt %	Pf C°
	Poudre jaune	52	89
	Poudre beige	83	65

I.3 Synthèse de la molécule cible E:

La synthèse de la molécule cible repose sur l'auto-condensation de la dithiolone D dans le toluène en présence de la triéthylphosphite (Schéma 7)

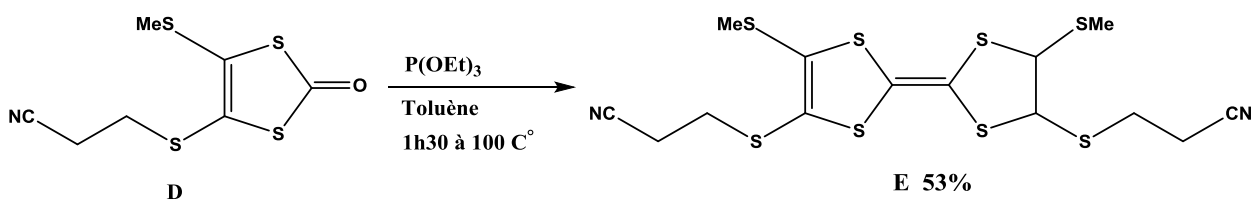


Schéma 7 : Synthèse de la molécule cible E

Les conditions réactionnelles sont identiques à celles employées par Becher [91] à savoir :

- Un couplage réalisé sous azote dans le phosphite de triéthyle fraîchement distillé.
- Un chauffage à 100°C du milieu réactionnel pendant 1h 30min.

Les espèces formées lors du couplage précipitent par refroidissement du milieu réactionnel à 0°C, le précipité formé est alors filtré et lavé avec le méthanol et enfin le composé attendu est obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 53 %.

*Tableau 3 : Caractéristiques de la molécule cible E*

Molécules	Aspect	Rdt	Pf C°
	<b>Poudre orange</b>	<b>53</b>	<b>166</b>



**PARTIE II : ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE LA MOLECULE SYNTHETISEE**

**Introduction**

Cette présente partie concentre sur l'étude expérimentale et l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du composé organique synthétisé contre la corrosion d'un acier au carbone A283Gr-C. Afin de réaliser cette étude, nous avons fait appel aux méthodes non électrochimiques notamment la gravimétrie (la mesure de perte de masse) et les méthodes électrochimiques : OCP, les courbes de polarisation de Tafel et les diagrammes d'impédance de type Nyquist, afin d'extraire les paramètres électrochimiques pour mieux comprendre le processus qui peut se produire à l'interface entre le métal et l'inhibiteur synthétisé. Puis, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption pour compléter ces méthodes de base et déterminer le mode d'action de l'inhibiteur.

**II.1 Etude gravimétrique**

Dans cette première partie d'étude nous avons effectué des mesures par la méthode gravimétrique qui présente l'avantage d'être plus ou moins simple et ne nécessite pas un appareillage important. Elle est considérée la première approche pour l'évaluation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur synthétisé contre la corrosion de l'acier A283 Gr-C en milieu acide sulfurique 0,5 M dans certain temps d'immersion à différentes températures et concentrations.

**II.1.1 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion**

L'effet du temps d'immersion a été examiné par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à une température égale à 20°C, à l'air atmosphérique, à différents temps d'immersion et dans un intervalle de 1 à 6 heures.

La vitesse de corrosion a été calculé par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots(III.1)$$

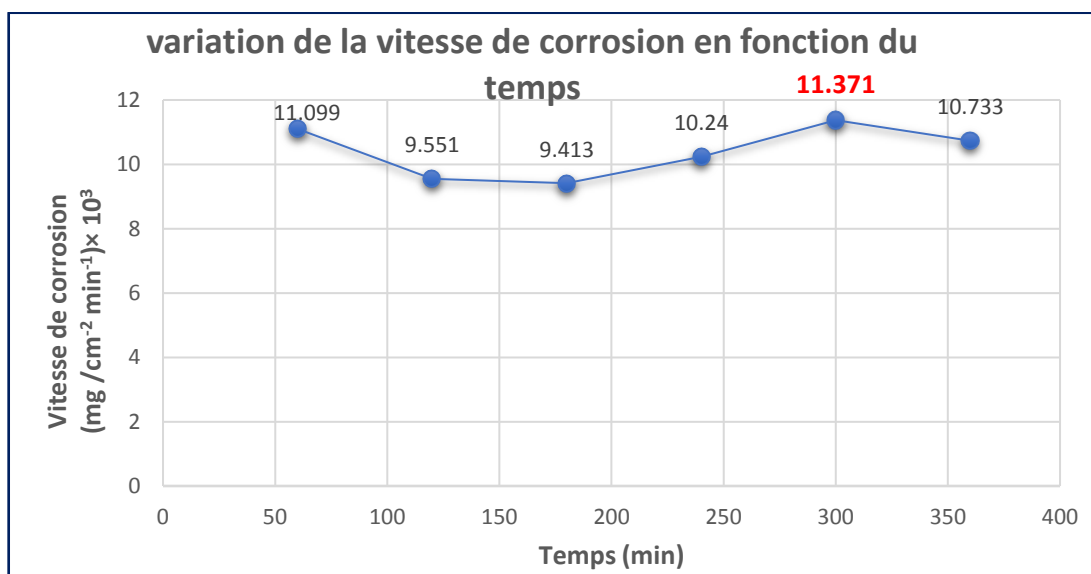
$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots\dots\dots(III.2)$$

Où : *m*<sub>1</sub> et *m*<sub>2</sub> sont les masses de l'échantillon avant et après l'essai en mg ;

*S* : surface totale de l'échantillon en cm<sup>2</sup> ;

*t* : temps d'immersion de l'échantillons dans la solution.

Les résultats obtenus sont regroupés dans Figure III-1 suivant :



**Figure III-1** : L'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

Les résultats présentés sur la Figure III-1 montrent que la vitesse de corrosion augmente en fonction du temps d'immersion jusqu'à un temps critique de 5 heures (la meilleure vitesse de corrosion). Cela indique qu'il y a une perte de masse de l'acier c'est-à-dire une destruction de l'acier dans ce milieu corrosif considéré et après ce temps la vitesse de corrosion va diminuer, ceci indique qu'il y a une formation d'une couche protectrice stable et adhérente sur la surface de l'acier.

### II.1.2 Influence de la concentration de l'inhibiteur et de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice

L'effet de la concentration et de la température a été testé par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, dans un temps d'immersion de 5 heures qui a été déjà examiné dans l'expérience précédente et considéré comme le meilleur temps d'immersion (qui donne la meilleure vitesse de corrosion), en présence de l'inhibiteur synthétisé tétrathiafulvalene (TTF) à un gradient de concentration croissante (5.10<sup>-6</sup>, 1.10<sup>-5</sup>, 5.10<sup>-5</sup>, 1.10<sup>-4</sup>, 5.10<sup>-4</sup> M) et une gamme de température (20, 30, 40, 50 °C) sans agitation de la solution.

Le Tableau 4 suivant regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations et à différente température.

Tableau 4 : Influence de la concentration d'inhibiteur et de la température sur l'efficacité.

T °C	C (mol/l)	Perte de Poids mg/cm <sup>2</sup>	V <sub>corr</sub> (mg/cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ) ×10 <sup>3</sup>	θ	EI (%)
20	0	<b>3,4114</b>	<b>11,3714</b>	-	-
	5 × 10 <sup>-6</sup>	2,3362	7,7874	0,3152	<b>31,52</b>
	1 × 10 <sup>-5</sup>	2,2478	7,4927	0,3411	<b>34,11</b>
	5 × 10 <sup>-5</sup>	1,0564	3,5212	0,6903	<b>69,03</b>
	1 × 10 <sup>-4</sup>	0,4344	1,4482	0,8726	<b>87,26</b>
	5 × 10 <sup>-4</sup>	0,1437	0,4790	0,9579	<b>95,79</b>
30	0	<b>8,7742</b>	<b>29,2473</b>	-	-
	5 × 10 <sup>-6</sup>	6,8357	22,7855	0,2209	<b>22,09</b>
	1 × 10 <sup>-5</sup>	6,4527	21,5091	0,2646	<b>26,46</b>
	5 × 10 <sup>-5</sup>	5,4838	18,2792	0,3750	<b>37,50</b>
	1 × 10 <sup>-4</sup>	1,6129	5,3763	0,8162	<b>81,62</b>
	5 × 10 <sup>-4</sup>	0,4091	1,3637	0,9534	<b>95,34</b>
40	0	<b>14,3056</b>	<b>47,6852</b>	-	-
	5 × 10 <sup>-6</sup>	12,1334	40,4445	0,1518	<b>15,18</b>
	1 × 10 <sup>-5</sup>	11,1826	37,2754	0,2183	<b>21,83</b>
	5 × 10 <sup>-5</sup>	11,1407	37,1357	0,2212	<b>22,12</b>
	1 × 10 <sup>-4</sup>	5,5147	18,3825	0,6145	<b>61,45</b>
	5 × 10 <sup>-4</sup>	0,6740	2,2466	0,9529	<b>95,29</b>
50	0	<b>32,9429</b>	<b>109,8095</b>	-	-
	5 × 10 <sup>-6</sup>	28,3219	94,4064	0,1403	<b>14,03</b>
	1 × 10 <sup>-5</sup>	26,0623	86,8744	0,2089	<b>20,89</b>
	5 × 10 <sup>-5</sup>	25,9635	86,5451	0,2119	<b>21,19</b>
	1 × 10 <sup>-4</sup>	15,3669	51,2231	0,5335	<b>53,35</b>
	5 × 10 <sup>-4</sup>	2,0606	6,8687	0,9374	<b>93,74</b>

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) sont donnés par les relations suivantes :

$$\theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \dots\dots\dots(III.3)$$

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \times 100 \dots\dots\dots(III.4)$$

$V_{corr}^{\circ}$  : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{corr}^{inh}$  : la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

a) Effet de la concentration sur l'efficacité et la vitesse de corrosion

Les Figure III-2 et III-3 illustrent l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion et celui de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice respectivement.

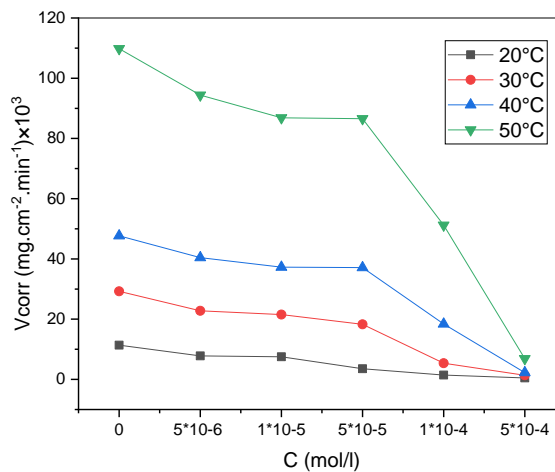


Figure III-2 : L'effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion.

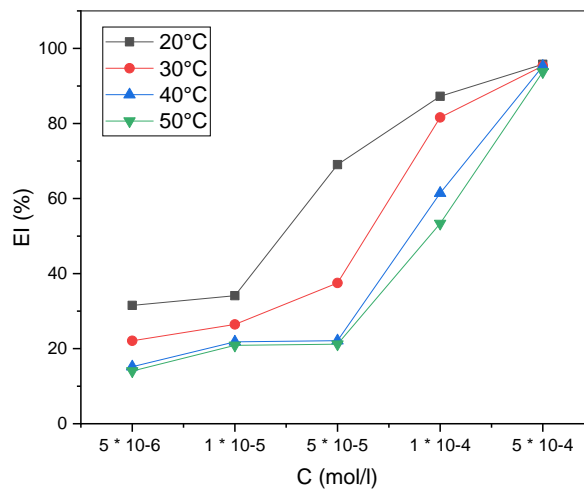


Figure III-3 : L'effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

Une lecture attentive du tableau 4 d'une part et l'examen des figures III-2 et III-3 d'autre part permet à remarquer que la vitesse de corrosion  $V_{corr}$  diminue tandis que le taux de recouvrement  $\theta$  et l'efficacité inhibitrice  $EI$  (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur qui atteint une valeur maximale de **95.79 %** à la concentration de  $(5.10^{-4} M)$  et à une température de 20 °C.

Cela indique que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs de l'acier contre la corrosion [92,93] et par conséquent on peut déduire que cette molécule possède une bonne propriété inhibitrice.

**b) Effet de la température sur l'efficacité et la vitesse de corrosion**

L'effet de la température sur la vitesse de corrosion et celui de la température sur la l'efficacité inhibitrice est présenté sur les Figure III-4 et III-5 respectivement.

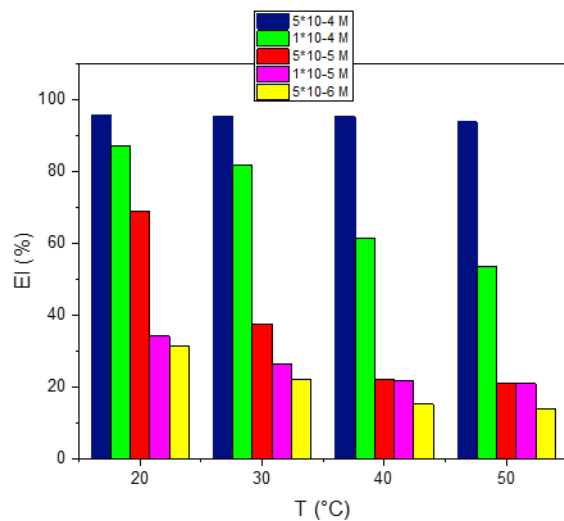


Figure III-5 : L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice.

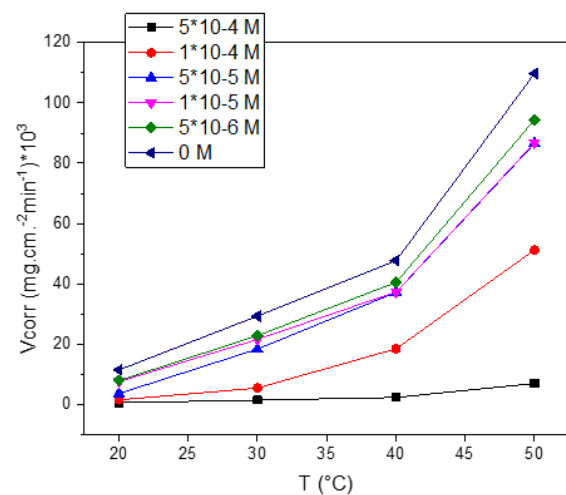


Figure III-4: L'effet de la température sur la vitesse de corrosion.

L'analyse des résultats présentés dans le tableau 4 d'une part et des figures III-4 et III-5 indiquent que:

- L'augmentation de la température du milieu provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) et par conséquent la diminution du taux de recouvrement ( $\theta$ ) et de l'efficacité inhibitrice  $EI$  (%) pour chaque concentration. Ceci est plus marquée pour les températures 40 et 50 °C, cela est due au facteur de la température qui est susceptible pour modifier le comportement de l'acier A283 Gr-C dans le milieu acide et modifie donc l'interaction métal-inhibiteur [94], ce qui accélère le processus de dissolution de l'acier et fait une désorption partielle des

molécules inhibitrices sur la surface de l'acier lorsqu'on augmente la température [95,96].

- Les résultats de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice montre aussi le comportement positif du composé inhibiteur sur la protection contre la corrosion dans la gamme de température étudiée.

**II.2 Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier**

**II.2.1 Isothermes d'adsorption**

L'efficacité du produit synthétisé en tant qu'inhibiteur de corrosion dépend généralement de sa capacité d'adsorption sur la surface du métal, par conséquent il est essentiel de caractériser son mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui convient pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption et donner des informations précieuses concernant l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal [97]. L'adsorption peut être décrite par deux types d'interaction soit adsorption physique soit adsorption chimique qui sont influencées par des facteurs tel que la structure chimique des composés organiques, la nature et le changement de surface du métal, la distribution des charges dans la molécule et le type du milieu corrosif [98].

Pour trouver l'isotherme d'adsorption convenable, il faut tester plusieurs types d'isothermes de quelques auteurs comme Langmuir, Temkin, Fremkin et Freundlich, selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes [99,100]:

❖ **Langmuir** :  $\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c$  .....(III.7)

❖ **Temkin** :  $\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C$  .....(III.8)

❖ **Freundlich**:  $\log \theta = \log K_{ads} + a \log C$  .....(III.9)

❖ **Fremkin** :  $\ln \left( \frac{c(1-\theta)}{\theta} \right) = \ln lnk + \alpha \theta$  .....(III.10)

$\theta$  est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur, il est défini par la relation suivante:

$$\theta = \left( \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \right) \text{ .....(III.11)}$$

$V_{corr}^{\circ}$  : Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{corr}^{inh}$  : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

$C$  : Concentration de l'inhibiteur dans la solution en  $\text{mg L}^{-1}$ .

$\alpha$  : Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

$K_{ads}$  : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Au cours de cette étude, les données expérimentales ont été appliquées selon divers isothermes d'adsorption, notamment Langmuir, Fremkin, Temkin et Freundlich afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures: III-6, III-7, III-8, III-9)

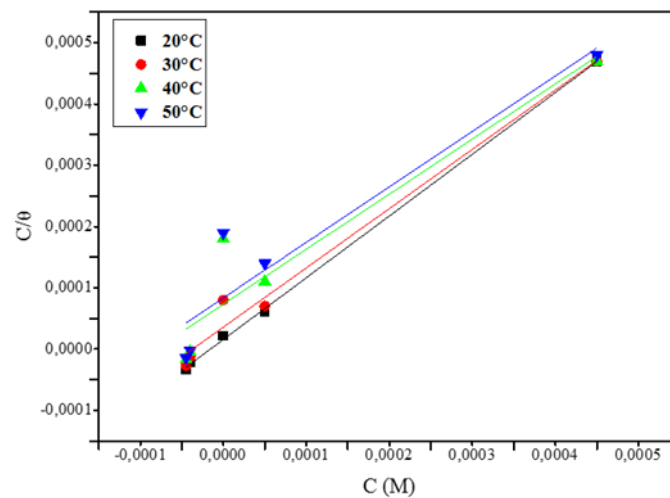


Figure III-6 : L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A283 Gr-C dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en présence de l'inhibiteur à différentes températures.

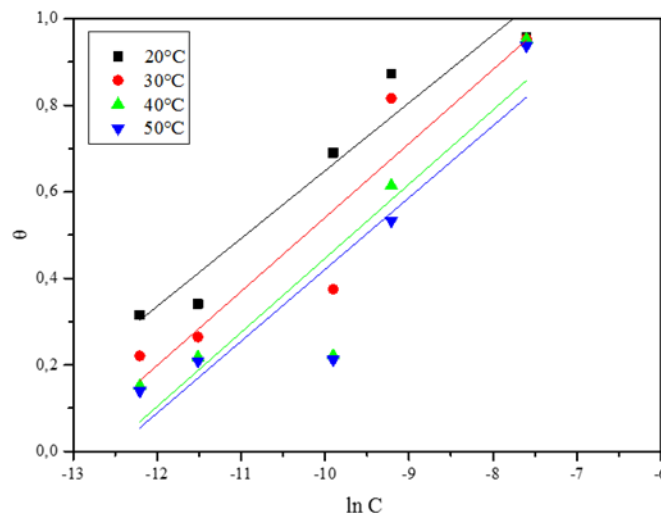


Figure III-7 : L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A283 Gr-C dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en présence de l'inhibiteur à différentes températures.

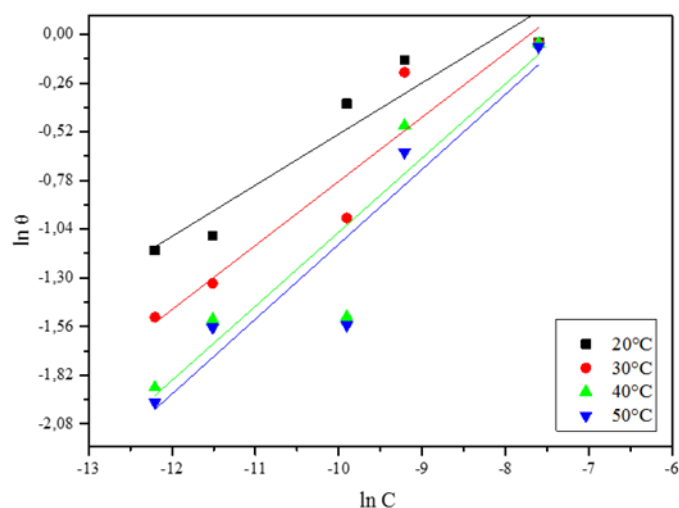


Figure III-8 : L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A283 Gr-C dans  $H_2SO_4$  0,5M en présence de l'inhibiteur à différentes températures.

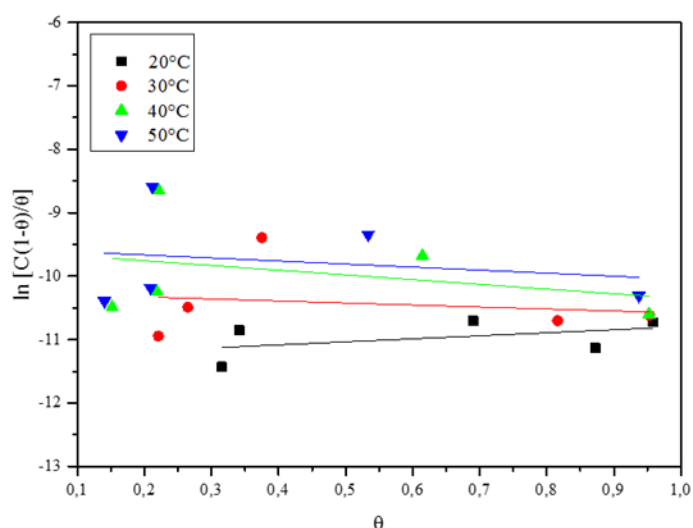


Figure III-9 : L'isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier A283 Gr-C dans  $H_2SO_4$  0,5M en présence de l'inhibiteur à différentes températures.

Tableau 5: Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes températures.

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	0,999	0,992	0,948	0,945
Temkin	0,971	0,935	0,915	0,913
Freundlich	0,955	0,953	0,930	0,939
Fremkin	0,457	-0,176	-0,319	-0,206



Après les tracés de différentes isothermes : **Langmuir**, **Fremkin**, **Temkin** et **Freundlich** à différentes températures, le coefficient de régression le plus adapté pour notre cas est celui du modèle d'isotherme de **Langmuir** où le coefficient de corrélation est très proche de l'unité par rapport aux autres.

**II.2.2 Les paramètres thermodynamiques d'adsorption**

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir est écrite comme suit :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \dots\dots\dots(III.12)$$

Son réarrangement est donne l'équation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots\dots\dots(III.13)$$

Où  $\theta$  est le taux de recouvrement,  $C_{inh}$  est la concentration de l'inhibiteur et  $\frac{1}{K}$  est la pente de la courbe.

Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [101,102]. Les grandeurs thermodynamiques  $K$  et  $\Delta G_{ads}^0$ , obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées dans le tableau 6.

Les valeurs des pentes excédant l'unité peuvent s'expliquer par le fait qu'une molécule de l'inhibiteur occupe plusieurs sites actifs [103,104] (pente supérieure à 1).

Les valeurs des paramètres thermodynamique ont alors été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié [105,106].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K} + n C_{inh} \dots\dots\dots(III.14)$$

L'énergie standard d'adsorption et la constante d'adsorption ( $K_{ads}$  et  $\Delta G_{ads}^0$ ) sont des grandeurs thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier et reliés par les relation suivantes [107,108].

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads} ) \dots\dots\dots(III.15)$$

Elle peut être réarrangée comme suite :

$$\ln K = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta G_{ads}^0}{RT} \dots\dots\dots(III.16)$$

$\Delta G_{ads}^0$ : Energie standard d'adsorption

$R$ : Constante des gaz parfaits = 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

$T$ : Température en Kelvin.

$C_{solvant}$ : Concentration de l'eau dans la solution C = 55.5 M.

D'après cette relation on peut calculer l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  et grâce à sa variation en fonction de la température on peut calculer ainsi l'enthalpie standard d'adsorption (Figure III-10).

La négativité des valeurs de l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) et les valeurs élevées de K montrent la spontanéité du processus d'adsorption [109].

Les chercheurs proposent que les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  qui sont proches de **-20 KJ/mol** ou inférieurs à cette dernière, correspond aux interactions électrostatiques entre le métal et l'inhibiteur et que ces valeurs distinguent l'adsorption physique, bien que les valeurs voisines de **-40 KJ/mol** ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique et ces valeurs distinguent l'adsorption chimique [110,111].

La variation de l'énergie libre standard d'adsorption en fonction de la température (Figure III-10) nous permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption  $\Delta H_{ads}^0$  ainsi que l'entropie standard d'adsorption  $\Delta S_{ads}^0$  à l'aide de l'équation de Gibbs–Helmholtz [112,113] :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \dots \dots \dots (III.17)$$

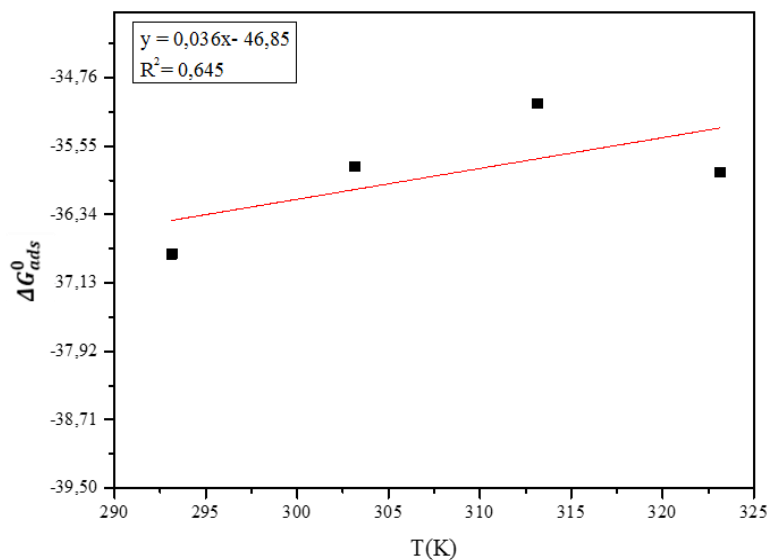


Figure III-10 : Variation de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température.

Les données thermodynamiques obtenues par le composé inhibiteur par l'utilisation de l'isotherme d'adsorption convenable sont regroupées dans le tableau 6.

**Tableau 6:** Paramètres thermodynamiques de l'inhibiteur en milieu acide 0,5M pour différentes températures

Temps (°C)	K (M <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
20	65354	-36,79		
30	26625	-35,79		
40	12782	-35,06	-46,85	-0,036
50	11324	-35,85		

Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  calculées dans le tableau 6 sont voisines de **-40 kJ.mol<sup>-1</sup>**, cela indique que l'inhibiteur est chimiosorbé sur la surface métallique. A savoir que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température [114,115].

La valeur  $\Delta H_{ads}^0$  nous fournit des informations importantes sur la réaction effectuée, à savoir qu'un processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0 < 0$ ) bien qu'un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0 > 0$ ) [116]. Dans notre cas, la valeur trouvée est de l'ordre de **-46,85 kJ mol<sup>-1</sup>** cela signifie que notre inhibiteur a fait un processus d'adsorption exothermique [117].

La valeur de  $\Delta S_{ads}^0$  en présence de l'inhibiteur est négative, traduisant une diminution du désordre, Ceci peut être expliqué qu'avant l'adsorption des molécules inhibitrices sur l'acier, le degré de désordre est élevée, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface de l'acier, le désordre diminue, c'est à dire une diminution de l'entropie lors de la transformation des réactifs en complexe activé, et quand la température augmente le désordre de ces molécules augmente [118,119].

### II.2.3 Energie d'activation apparente

L'énergie d'activation est exprimée par l'équation d'Arrhenius entre la vitesse de corrosion et l'inverse de la température.

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (III.18)$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $V_{corr}$  est la vitesse corrosion obtenue à partir de l'étude gravimétrique,  $A$  est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

La figure III-11 représente la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température. Cette variation est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et présence des inhibiteurs à partir de la relation d'Arrhenius.

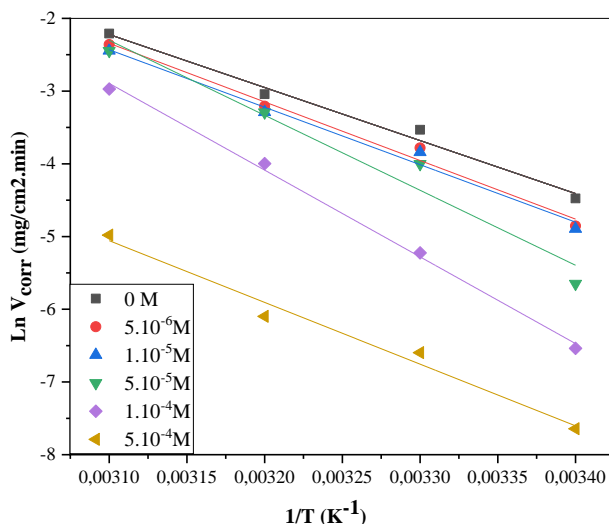


Figure III-11 : Tracé d'Arrhenius de  $\ln V_{corr}$  en fonction de  $1/T$  en absence et présence de l'inhibiteur

Les valeurs de l'énergie d'activation en absence et en présence de l'inhibiteur sont représentées sur le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres d'activation pour l'acier au carbone A283 Gr-C dans  $H_2SO_4$  0.5 M pour différentes concentrations en inhibiteur

$C$ (M)	$E_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0	60,59
$5 \times 10^{-6}$	66,90
$1 \times 10^{-5}$	65,66
$5 \times 10^{-5}$	85,71
$1 \times 10^{-4}$	99,11
$5 \times 10^{-4}$	70,54

D'après les résultats du tableau 7 nous pouvons remarquer que les valeurs de  $E_a$  pour les solutions en présence d'inhibiteurs sont plus élevées que celles en absence d'inhibiteur. A partir de ces résultats, on peut déduire que l'ajout de inhibiteur modifie les valeurs de l'énergie d'activation apparente, ceci indique que la barrière énergétique de la réaction de corrosion augmente en présence des inhibiteurs sans modifier le mécanisme de dissolution [120].

### II.3 Etude électrochimique

L'utilisation de la méthode gravimétrique n'est pas suffisante pour identifier et comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion et d'inhibition, par conséquent la nécessité d'autres méthodes électrochimiques sera indispensables pour l'approche et la bonne compréhension et interprétation de ce phénomène.

#### II.3.1 Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

L'électrode de travail est un cube d'acier A283 Gr-C raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air libre pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une certaine surface. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface aérée de l'électrode de travail subit avant chaque essai, un polissage suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavage par l'eau distillée et séchage à l'air libre.

#### II.3.2 Suivre du potentiel en circuit ouvert

Avant d'étudier le comportement de l'acier au carbone A283 Gr-C, il est important d'évaluer son potentiel en circuit ouvert en fonction du temps dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M en présence et en absence de l'inhibiteur à différentes concentrations ( $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ , et  $5 \cdot 10^{-4}$ ) pendant une durée de 60 min. L'évolution de ce potentiel caractérise la corrosion de l'échantillon, cette évolution est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation [121] et permet d'obtenir un potentiel relativement stable qui sera utilisé comme une donnée essentielle pour les tracés des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédances électrochimiques (Figure III-12).

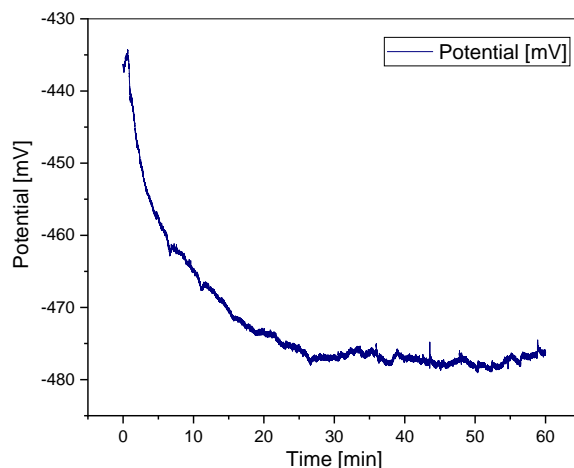


Figure III-12 : Evaluation du potentiel en fonction du temps.

### II.3.3 Les courbes de polarisation de Tafel

Les courbes de polarisation de Tafel de l'acier A283 Gr-C dans un milieu d'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations à 20°C et après certaine durée d'immersion sont présentées sur la figure ci-dessous.

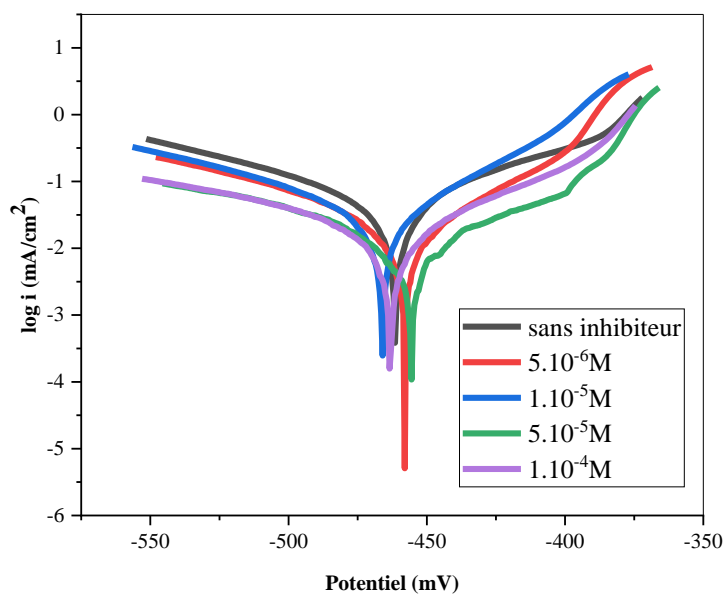


Figure III-13 : Courbes de polarisation de Tafel de l'acier A283Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur.

Le tableau 8 suivant présente les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), les potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes cathodiques et anodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (EI%) du composé organique qui a été déterminée à partir de la relation :

$$EI (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \dots\dots\dots(IV.5)$$

Où  $i_{corr}$  et  $i_{corr}^{inh}$  sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier en absence et présence de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodique de Tafel après une immersion en milieu acide.

**Tableau 8 :** Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier A283Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur.

C mol/L	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV)	$-\beta_c$ (mV)	EI (%)
0	461.4	0.0509	76.7	96.4	-
$5.10^{-6}$	458.1	0.0278	42.6	95.6	45.38
$1.10^{-5}$	466.2	0.0201	43	73	60.51
$5.10^{-5}$	455.4	0.0175	56.4	121	65.61
$1.10^{-4}$	463.2	0.0126	56.5	97.8	75.24

D'après la courbe de polarisation obtenue (Figure III-13) et le tableau 8 on remarque que :

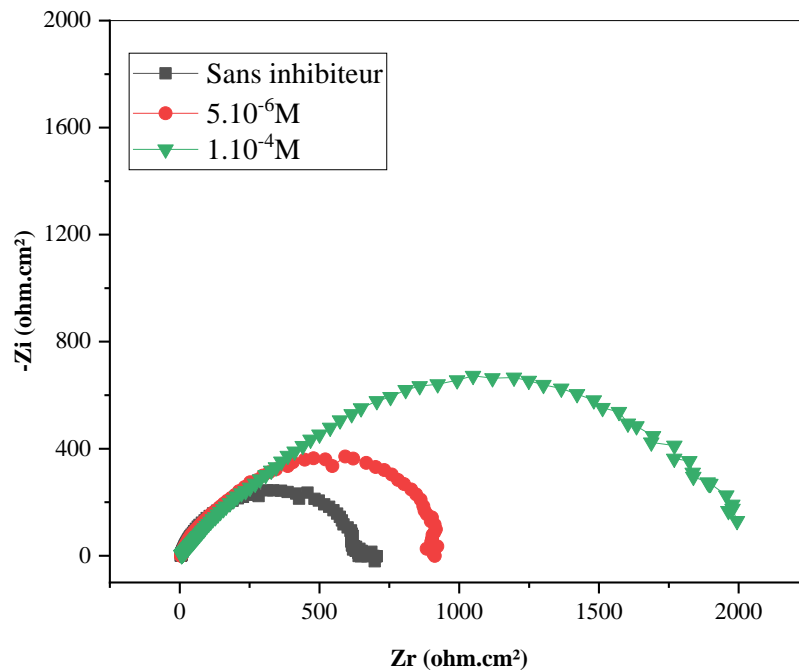
- La densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminue petit à petit avec l'augmentation de la concentration du composé inhibiteur et cette diminution est due à l'adsorption de l'inhibiteurs sur l'interface métal / acide [122].
- L'addition de l'inhibiteurs modifie légèrement les valeurs de  $E_{corr}$ .
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de **75.24%** pour une concentration  $1.10^{-4}$  M.
- Le changement irrégulier de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  indique que la nature de l'inhibiteur est mixte [123].
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation confirme aussi l'effet inhibitrice positif du composé synthétisé sur l'acier ce qui prouve la bonne concordance avec les résultats gravimétriques obtenus précédemment.

### II.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour mieux comprendre les mécanismes de corrosion et de protection qui se produisent à la surface de l'acier, nous avons tracé des diagrammes d'impédance électrochimiques qui sont obtenus après une certaine durée d'immersion, dans un intervalle

de fréquences entre 100 kHz à 10 mHz, avec une amplitude de 10 mV qui sont représentés en diagramme de Nyquist (Figure III-14).

Les diagrammes de SIE obtenus ne sont pas de demi-cercles parfaits, ceci est due à l'hétérogénéité des systèmes électrochimiques résultant de la qualité de la couche formée sur l'acier, cette hétérogénéité peut-être résulté aussi de la rugosité, les impuretés, l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [124,125].



**Figure III-14 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier A283 Gr-C de l'acier A283Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur.

Les diagrammes de S.I.E nous fournissent le pouvoir à accéder aux valeurs de la résistance  $R_{tc}$  et de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  et par conséquent à l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur qui est déterminée par la relation suivant :

$$EI_{imp} (\%) = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{inh}} \times 100 \dots\dots\dots(IV.6)$$

où  $R_{tc}^{inh}$  et  $R_{tc}^0$  sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier A283 Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur.



*Tableau 9 : Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier A283 Gr-C en présence et absence de l'inhibiteur.*

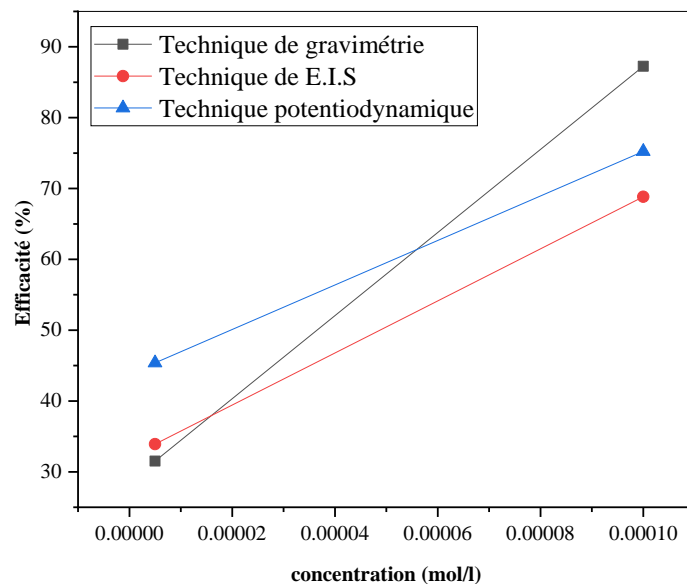
C (M)	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	EI (%)
0	4,909	658,7	33,82	-
$5.10^{-6}$	8,656	996,8	31,93	33,91
$1.10^{-4}$	21,40	2113	26,80	68,83

À partir du tableau 9 et le diagramme d'impédance on déduit les remarques suivantes :

- L'ajout de l'inhibiteur conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance qui a la forme d'un demi-cercle plus ou moins aplatie caractérisant la formation d'une couche protectrice [126].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de **68,83 %** à la concentration de  $1.10^{-4}$  M, cela confirme que ce composé présente une performance inhibitrice efficace pour la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans l'acide sulfurique.
- La résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche  $C_{dl}$  diminue graduellement quand on augmente la concentration en inhibiteur (tableau 9).
- La diminution de  $C_{dl}$  est due à l'adsorption de l'inhibiteur organique à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode conduisant à une protection contre la corrosion, apportée par les molécules absorbées sur la surface de l'électrode par les interactions entre les paires électroniques des hétéroatomes avec la surface de l'acier [127].
- Ces résultats traduisent l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier/milieu acide.

#### II.4 Etude comparative entre les trois méthodes

La figure III.15 donne l'évolution de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans un milieu acide sulfurique 0,5 M en fonction de la concentration par les trois méthodes à savoir (la gravimétrie, les courbes de polarisation de Tafel et l'impédance électrochimique).



**Figure III-15** : Variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes en fonction de la concentration en inhibiteur.

L'examen de la Figure III-15 nous permet à remarquer que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour toutes les méthodes, par conséquent en constate qu'il y a un bon accord et une bonne compatibilité entre eux.

### CONCLUSION GENERALE

L'observation des propriétés physiques variées tel que électriques, magnétiques, optoélectroniques des matériaux organiques à base de molécules de type tétrathiafulvalène (TTF) a excité notre curiosité scientifique et nous a incité à essayer ce type de composé comme inhibiteur organique contre la corrosion des aciers au carbone.

Cependant après une synthèse bibliographique sur la corrosion, les inhibiteurs, ainsi que quelques généralités sur le motif TTF, nous avons sélectionné une molécule dérivée de tétrathiafulvalène riche en électrons  $\pi$  et en hétéroatomes notamment le soufre et l'azote ce qui peut favoriser un bon processus d'adsorption sur le métal et bien jouer le rôle d'inhibiteur organique de la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C.

La synthèse de la molécule cible a été réalisée par la mise en œuvre de la méthode de couplage croisé des chalcogénones.

Dans le deuxième volet de ce travail et afin de vérifier l'effet inhibiteur de ce composé organique, nous avons utilisé la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques tel que les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'analyse des résultats obtenus indique que ce composé a montré un bon comportement positif dans la protection contre la corrosion de l'acier au carbone A283 Gr-C en milieu acide sulfurique 0.5 M avec efficacité inhibitrice maximale de l'ordre de 95,79 % à une concentration de  $5 \times 10^{-4}$  mol/l et à température de 20 °C.

La manipulation effectuée à différentes températures a montré que notre inhibiteur est efficace dans la gamme des températures étudiées.

La technique de polarisation de Tafel obtenue montre que notre inhibiteur est de type mixte. L'étude de l'énergie libre standard obtenue montre que l'adsorption sur la surface de l'acier est chimisorption et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs et les résultats obtenus à partir des trois techniques à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction de la concentration du composé inhibiteur montrent le bon accord des résultats et prouvent qu'il y a une concordance et compatibilité satisfaisante entre eux.

Ce travail peut être continué en étudiant ce type d'inhibiteur dans un autre type d'acide à différentes concentrations, durée d'immersion et différente température.

### Partie expérimentale

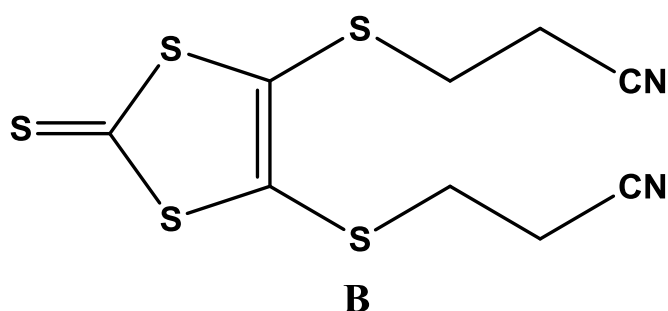
#### Point de fusion

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540.

#### Chromatographie

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice 60 A C-C 70-200 $\mu$ m.

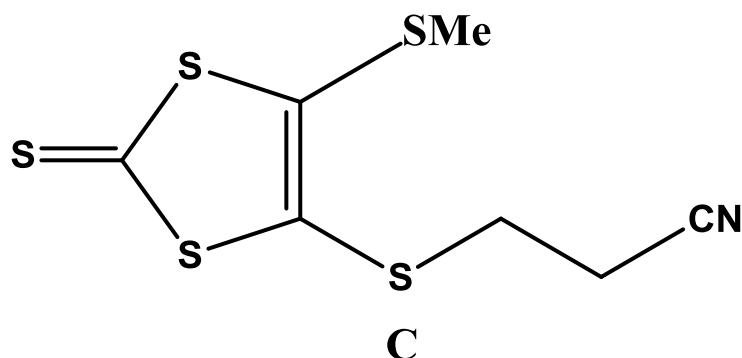
#### Synthèse de 4,5-(dicyanoéthylthio)-1,3 dithiole-2-thione B



A une solution de complexe de zinc 9,4g (0.02 mol) dans 120 ml d'acétonitrile est ajouté 6,7 ml (0.1 mol) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est porté à reflux pendant une heure puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur frité. Le filtrat brun-jaune est concentré sous vide, extrait au dichlorométhane et séché sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane comme éluant, le composé **B** est obtenu sous forme d'aiguilles jaunes.

- Formule chimique : C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>
- Masse molaire : 304.48 g/mol
- Aspect : aiguilles jaunes.
- Rendement : 89%
- Point de fusion : 83°C

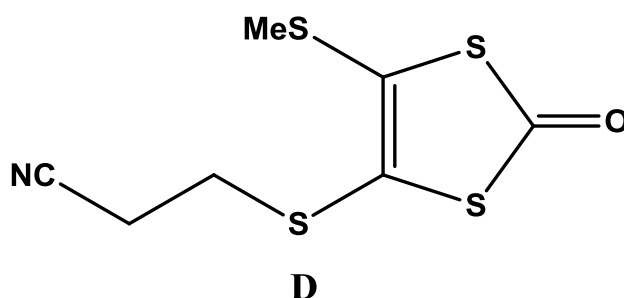
### Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5-(méthylthio)-1,3 dithiol-2-thione C :



A une solution de 2,15 g (0,013 mol) de CsOH.H<sub>2</sub>O dissout dans 10 ml de MeOH est ajouté au 3,6 g (0,012 mol.) de thione **B** dans 50 ml de DMF distillé, goutte à goutte lent, sous courant d'azote. Au cours de cet ajout la solution prend une coloration de plus en plus foncée. Après une agitation de 30 min, 3 ml (0,096 mol, 8 éq) d'iodométhane sont ajoutés au mélange réactionnel sous atmosphère inerte. Après 15 min d'agitation, Le mélange est extrait au dichlorométhane et séché sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant sous vide le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ hexane : 2/1) pour conduire à une poudre jaune.

- Formule chimique : C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NS<sub>5</sub>
- Masse molaire : 264.92 g/mol
- Aspect : poudre jaune.
- Rendement : 52%.
- Point de fusion :88-89°C

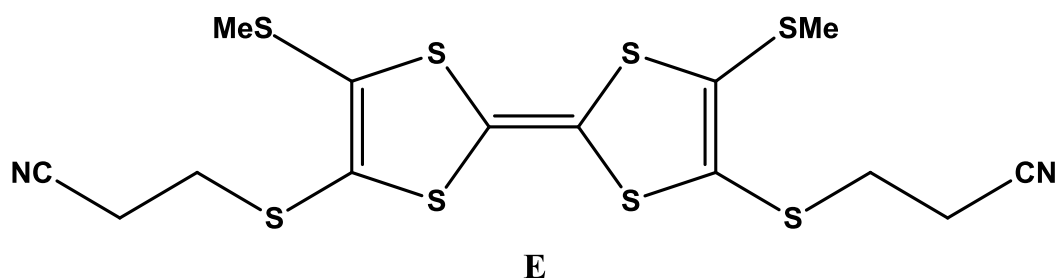
### Synthèse de 4-(cyanoéthylthio)-5-(méthylthio) 1,3 dithiole-2-one **D** :



Un mélange de 4,6 g (15 mmole) de thione **C** et de 12,5 g (40 mmole) d'acétate mercurique dans  $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$  (3/1 : 120 ml) est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 16 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec  $\text{CHCl}_3$ . Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de  $\text{NaHCO}_3$  et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur  $\text{MgSO}_4$ . Après concentration sous vide, on obtient la thiolone **D** sous forme de poudre beige.

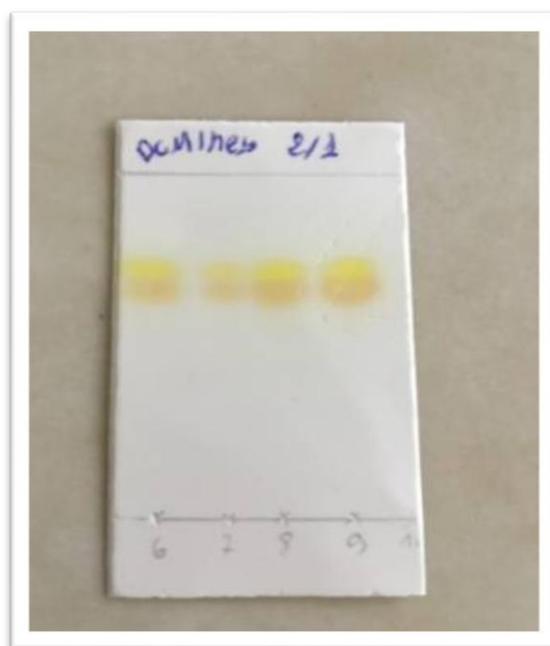
- Formule chimique :  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NOS}_4$
- Masse molaire : 248,94 g/mol
- Aspect : Poudre beige.
- Rendement : 83%.
- Point de fusion : 64-65°C

### Synthèse de la molécule cible E:



Une suspension de **E** 1g (0,004 mol, 1éq) dans 15 ml de toluène et 6 ml (0.032 mol) de phosphite de triéthyle est agitée et chauffée à reflux pendant 90 min sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0°C et le précipité formé est filtré sur Buchner, rincé au méthanol froid. Le brut obtenu est chromatographie sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour conduire au produit désiré sous forme d'une poudre orange avec un rendement de (Rdt 53%).

- Formule chimique : C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>8</sub>
- Masse molaire : 467.91 g/mol
- Aspect : Poudre orange vive.
- Rendement : 53%.
- Point de fusion : 166°C



### Bibliographie

- [1] During, Evert DD, ed. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories, "Forward", *Elsevier*, 2018.
- [2] During, Evert DD, ed. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories. "Economic Consequences", *Elsevier* (2018): xlvii.
- [3] Brycki, Bogumił Eugeniusz, et al. "Organic corrosion inhibitors." InTech Open. No. 1. Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, 2017.
- [4] Haque, Jiyaul, et al. "Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl) -1H-imidazol-2-yl) thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution." *Journal of Molecular Liquids* 225 (2017): 848-855.
- [5] Panchenko, Yu M., and A. I. Marshakov. "Long-term prediction of metal corrosion losses in atmosphere using a power-linear function." *Corrosion Science* 109 (2016): 217-229.
- [6] Ihara, Masaru, Hiroshi Nishihara, and Kunitsugu Aramaki. "The inhibition of iron corrosion in acid solutions using bismuth (III) chloride." *Corrosion science* 33.8 (1992): 1267-1279.
- [7] Goyal, Madhusudan, et al. "Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review." *Journal of Molecular Liquids* 256 (2018): 565-573.
- [8] R. Mehibil, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda, 2008.
- [9] Landolt, D. "Traité des matériaux: Corrosion et chimie de surface des matériaux. 1993.
- [10] Hou, Baorong. "Introduction to A Study on Corrosion Status and Control Strategies in China." *The Cost of Corrosion in China. Springer, Singapore* (2019):1-33.
- [11] McCafferty, Edward. Introduction to corrosion science. *Springer Science & Business Media*, 2010.
- [12] Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures. *CRC Press* (2019): 2.
- [13] Pedferri, Pietro. *Corrosion science and engineering. Italy: Springer* (2018): 2.
- [14] Bénard, J., et al. "Métallurgie Générale, Masson et Cie." Editeurs, Paris VI (1969): 49-52.



- [15] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell *Scientific Publications*, Oxford (1997). Created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>, online version (2019).
- [16] Fiaud, C., C. Lemaitre, and N. Pébère. "Corrosion et anticorrosion, chapitre 13." Lavoisier, Paris (2002).
- [17] Lazzari, Luciano. *Engineering Tools for Corrosion: Design and Diagnosis*. Woodhead Publishing (2017): 1.
- [18] Okyere, Mavis Sika. *Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures*. CRC Press (2019): 3.
- [19] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. *Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel*. Springer Singapore (2020): 2.
- [20] Pedferri, Pietro. *Corrosion science and engineering. Italy: Springer* (2018): 5.
- [21] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. *Electrocorrosion and protection of metals*. Elsevier (2019): 18.
- [22] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. "Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel." (2020): 4.
- [23] PIETRO. PEDEFERRI. *CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING*. SPRINGER (2018): 7.
- [24] Okyere, Mavis Sika. *Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures*. CRC Press (2019): 4.
- [25] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. *Electrocorrosion and protection of metals*. Elsevier (2019): 4.
- [26] Pedferri, Pietro. *Corrosion science and engineering. Italy: Springer* (2018): 231-232.
- [27] Okyere, Mavis Sika. *Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures*. CRC Press (2019): 5.
- [28] Joseph Riskin, Alexander Khentov *Electrocorrosion and Protection of Metals* (2019): 20.
- [29] HILTI CORROSION HANDBOOK (2015): 8.
- [30] Okyere, Mavis Sika. *Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures*. CRC Press (2019):5.

- [31] During, Evert DD, ed. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories. *Elsevier*, 2018.
- [32] Dr Hakim BENSABRA – Département de Génie des Procédés – Université de Jijel Cours de Corrosion et Protection des Métaux, option génie des matériaux : 9 disponible sur le site :  
[https://www.exoco-lmd.com/corrosion-et-protection-des-metaux/cours-corrosion-et-protection-des-metaux-\(cpm\)/?action=dlattach;attach=7857](https://www.exoco-lmd.com/corrosion-et-protection-des-metaux/cours-corrosion-et-protection-des-metaux-(cpm)/?action=dlattach;attach=7857)
- [33] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. *Springer Singapore* (2020):16.
- [34] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. Electrocorrosion and protection of metals. *Elsevier* (2019): 20-22.
- [35] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. *Springer Singapore* (2020): 12.
- [36] Pedferri, Pietro. Corrosion science and engineering. Italy: *Springer* (2018):183-184.
- [37] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. *Springer Singapore* (2020): 65.
- [38] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. Electrocorrosion and protection of metals. *Elsevier* (2019): 22.
- [39] K. Chaouche, mémoire de magister "Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuse". Université d'Ouargla, 2010.
- [40] N. Madora. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et son sel dérive dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", Université d'Ouargla 2011.
- [41] Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures. *CRC Press* (2019): 1.
- [42] ISO8044, "Corrosion des métaux et alliages — Termes principaux et définitions," Norme internationale, Imprimé en Suisse, 1999.
- [43] Solmaz, R., et al. "Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection." *Corrosion engineering, science and technology* 43.2 (2008): 186-191.
- [44] Hamed, E. "Studies of the corrosion inhibition of copper in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy." *Materials Chemistry and Physics* 121.1-2 (2010): 70-76.

- [45] Heitz, E. "Monitoring Corrosion Inhibition in Practice." *CORROSION ENGINEERING* 26.2 (1977): 91-96.
- [46] Sastri, Vedula S. Green corrosion inhibitors: theory and practice. Vol. 10. *John Wiley & Sons* (2012): 212.
- [47] Skorb, Ekaterina V., et al. "Laser-controllable coatings for corrosion protection." *ACS nano* 3.7 (2009): 1753-1760.
- [48] Lam, Ousmane A., et al. "High performance anticorrosive coatings based on new phosphonic methacrylate terpolymers." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 47.19 (2009): 5090-5100.
- [49] Bhrara, Kalpana, Hansung Kim, and Gurmeet Singh. "Inhibiting effects of butyl triphenyl phosphonium bromide on corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric acid solution and its adsorption characteristics." *Corrosion science* 50.10 (2008): 2747-2754.
- [50] Brycki, Bogumił Eugeniusz, et al. "Organic corrosion inhibitors." InTech Open. No. 1. Corrosion Inhibitors, *Principles and Recent Applications*, 2017.
- [51] Ryu, Hwa-Sung, et al. "An electrochemical study to evaluate the effect of calcium nitrite inhibitor to mitigate the corrosion of reinforcement in sodium chloride contaminated Ca (OH) 2 solution." *Advances in Materials Science and Engineering* 2017.
- [52] Constantin, Florina. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Diss. 2011.
- [53] Raja, Pandian Bothi, and Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. "Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel." *Materials letters* 62.17-18 (2008): 2977-2979.
- [54] Kesavan, Devarayan, Mayakrishnan Gopiraman, and Nagarajan Sulochana. "Green inhibitors for corrosion of metals: a review." *Chem. Sci. Rev. Lett* 1.1 (2012): 1-8.
- [55] Raja, Pandian Bothi, Seyedmojtaba Ghoreishiamiri, and Mohammad Ismail. "Natural corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete—a review." *Surface Review and Letters* 22.03, 2015.
- [56] Bahadori, Alireza. Corrosion and materials selection: a guide for the chemical and petroleum industries. John Wiley & Sons (2014):126.
- [57] Rincon, Oladis Troconis, et al. "Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor." *Cement and concrete composites* 24.1 (2002): 79-87.

- [58] Davis, J. R. "Corrosion: Understanding the basics, materials park." Novelty, OH: *ASM International*, 2000.
- [59] Lebrini, Mounim. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Diss. Lille 1, 2005.
- [60] McNaught, Alan D. Compendium of chemical terminology. Vol. 1669. Oxford: *Blackwell Science*, 1997.
- [61] Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO *techniques ingénieurs* 2016. Disponible sur le site :  
<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/>.
- [62] Fiala, Abdelali. "Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leurs effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition. Application à la protection du cuivre en milieux acides." 2007.
- [63] Li, Xianghong, Shuduan Deng, and Hui Fu. "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract." *Corrosion Science* 62 (2012): 163-175.
- [64] Kini, Aravinda M., et al. "A new ambient-pressure organic superconductor, kappa-(ET)<sub>2</sub>Cu [N(CN)<sub>2</sub>] Br, with the highest transition temperature yet observed (inductive onset T<sub>c</sub>= 11.6 K, resistive onset= 12.5 K)." *Inorganic Chemistry* 29.14 (1990): 2555-2557.
- [65] a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. Gonzalez, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït, N. Martín, *Chem. Commun.*, 2007, 4854; b) E. Leary, S. J. Higgins, H. van Zalinge, W. Haiss, R. J. Nichols, S. Nygaard, J. O. Jeppesen, J. Ulstrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008, 12204; c) M. Vestergaard, K. Jennum, J. K. Sørensen, K. Kilsa and M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.*, 73, 2008,
- [66] Huchet, Laurent, et al. "Spectroelectrochemistry of electrogenerated tetrathiafulvalene-derivatized poly (thiophenes): toward a rational design of organic conductors with mixed conduction." *The Journal of Physical Chemistry B* 102.40 (1998): 7776-7781.
- [67] Frenzel, Stefan, et al. "Synthesis of tetrathiafulvalene polymers." *Journal of Materials Chemistry* 5.10 (1995): 1529-1537.
- [68] Hou, Yanhui, et al. "A novel tetrathiafulvalene-(TTF-) fused poly (aryleneethynylene) with an acceptor main chain and donor side chains: Intramolecular charge transfer (CT), stacking structure, and photovoltaic property." *Macromolecules* 41.9 (2008): 3114-3119.

- [69] Sihem, Mme ABDERRAHMANE. Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux. Diss. Université Ferhat Abbas Sétif, 2017.
- [70] HULTI corrosion handbook (2015):14
- [71] Tajudeen, Asimi, F. A. Akanfe, and A. Adebayo Masaudat. "Waste To Wealth: A Case Study Of Chemical Conversion Of Carbide Waste To Laboratory Chemicals." *Technology (ICONSEET)* 4.25 (2019): 191-196.
- [72] Lebrini, Mounim. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Diss. Lille 1, 2005.
- [73] ASTM, D. "792, Annual book of ASTM standards. 8.02." Conshohocken, PA: *American Soc.* Te 2004.
- [74] Popov, Branko N. *Corrosion engineering principles and solved problems*. Elsevier, 2015.
- [75] [en ligne] OCP Technique Overview Last Updated: 2019. Disponible sur le site : <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/basic-methods/open-circuit-potential-ocp/>
- [76] Zhang, Xiaoge Gregory. "Corrosion Potential and Corrosion Current." *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Springer, Boston, MA (1996): 125-156.
- [77] El-Etre, A. Y. "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root." *Materials Chemistry and Physics* 108.2-3 (2008): 278-282.
- [78] Mercer, A. D. "Testing technique in corrosion inhibition, 6 e *Symposium européen* sur les inhibiteurs de corrosion." 1985.
- [79] Popov, Branko N. *Corrosion engineering principles and solved problems*. Elsevier, 2015.
- [80] [en ligne] The Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Last Updated 2020 Disponible sur le site : <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [81] Vachtsevanos, George, et al. *Corrosion Processes*. Springer International Publishing, (2020) : 87..
- [82] JoVE Science Education Database. MATERIALS ENGINEERING. Electrochemical Impedance Spectroscopy. JoVE, Cambridge, MA, 2020.

- [83] Kara Ingraham, Jared McCutchen, and Taylor D. Sparks "Electrochemical impedance spectroscopy" JoVE Science Education Database. Inactive Collection. JoVE, Cambridge, MA, (2018). Disponible sur le site:  
<https://www.jove.com/science-education/10491/electrochemical-impedance-spectroscopy?status=a12497k>.
- [84] Narendra, Perumalla VR, et al. "Low-Cycle-Fatigue (LCF) behavior and cyclic plasticity modeling of E250A mild steel." *Structures*. Vol. 20. Elsevier, 2019.
- [85] LE JURY, D. E. V. A. N. T. "SYNTHESE ET ETUDE DE NOUVELLES MOLECULES DONNEURS-II A GRANDE EXTENSION SPATIALE."
- [86] R. R. Schumaker and E. M. Engler *Journal of the American Chemical Society* 1977.
- [87] Pittman Jr, C. U., M. Narita, and Y. F. Liang. "Preparation and reactions of bifunctionalized tetrathiafulvalenes." *The Journal of Organic Chemistry* 41.17 (1976): 2855-2860.
- [88] Hartzler, H. D. "Nucleophilic 1, 3-dithiolium carbenes." *Journal of the American Chemical Society* 92.5 (1970): 1412-1413.
- [89] P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amiell, G. Kerver, E. Torreilles, J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsem, K. Bechgaard, J. Phys. Lett 1997.
- [90] Challenger, F. "E. A. Mason, E. C. Holdsworth, and R. Emmott." *J. Chem. Soc* 292 -1953.
- [91] Svenstrup, Niels, et al. "The chemistry of TTFTT. I: New efficient synthesis and reactions of tetrathiafulvalene-2, 3, 6, 7-tetrathiolate (TTFTT): an important building block in TTF-syntheses." *Synthesis (Stuttgart)* 8 (1994): 809-812.
- [92] El-Etre, A. Y. "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root." *Materials Chemistry and Physics* 108.2-3 (2008): 278-282.
- [93] Ali, SHAIKH ASROF, et al. "The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium." *Corrosion science* 47.11 (2005): 2659-2678.
- [94] Daoud, Djamel, et al. "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H2SO4 solutions." *Corrosion science* 79 (2014): 50-58.

- [95] Desimone, M. P., G. Gordillo, and Silvia Noemi Simison. "The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO<sub>2</sub> saturated solution." *Corrosion Science* 53.12 (2011): 4033-4043.
- [96] Quraishi, M. A., et al. "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves." *Materials chemistry and Physics* 122.1 (2010): 114-122.
- [97] Sail, L., et al. "The effect of phosphate corrosion inhibitor on steel in synthetic concrete solutions." *Advances in materials Research* 2.3 (2013): 155.
- [98] Ahamad, Ishtiaque, Rajendra Prasad, and M. A. Quraishi. "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions." *Corrosion Science* 52.3 2010: 933-942.
- [99] Souza, Fernando Silvio, and Almir Spinelli. "Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel." *Corrosion science* 51.3 (2009): 642-649.
- [100] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. UdohArabian, *Journal of Chemistry*, 9, (2016), 209–224
- [101] Villamil, R. F. V., et al. "Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper| chloridric acid interfaces." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535.1-2 (2002): 75-83.
- [102] Cheng, Sha, et al. "Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl." *Materials Letters* 61.14-15 (2007): 3276-3280.
- [103] Behpour, M., et al. "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution." *Corrosion Science* 50.8 (2008): 2172-2181.
- [104] Liu, Tao, et al. "Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater." *Electrochimica Acta* 52.28 (2007): 8003-8007.
- [105] Larabi, Lahcène, Omar Benali, and Yahia Harek. "Corrosion inhibition of copper in 1 M HNO<sub>3</sub> solution by N-phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-phenylhydrazide N-phenylthiosemicarbazide." *Portugaliae Electrochimica Acta* 24.3 (2006): 337-346.
- [106] Abboud, Y., et al. "A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media." *Desalination* 237.1-3 (2009): 175-189.

- [107] X. Li, S. Deng, and H. Fu, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract," *Corros. Sci.*, vol. 62 (2012): 163-175.
- [108] Singh, A. K., S. Mohapatra, and B. Pani. "Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: gravimetric and electrochemical study." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33 (2016): 288-297.
- [109] Martinez, Sanja, and Ivica Stern. "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system." *Applied surface science* 199.1-4 (2002): 83-89.
- [110] Donahue, Francis M., and Ken Nobe. "Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships." *Journal of the Electrochemical Society* 112.9 (1965): 886.
- [111] Banerjee, G., and S. N. Malhotra. "Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, UV, and Raman spectroscopy." *Corrosion* 48.1 (1992): 10-15.
- [112] Aljourani, J., K. Raeissi, and M. A. Golozar. "Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution." *Corrosion science* 51.8 (2009): 1836-1843.
- [113] Hassan, Hamdy H. "Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments." *Electrochimica acta* 53.4 (2007): 1722-1730.
- [114] Abdallah, M. "Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution." *Corrosion Science* 44.4 (2002): 717-728.
- [115] Li, Weihua, et al. "Investigation on inhibition behavior of S-triazole–triazole derivatives in acidic solution." *Corrosion science* 50.11 (2008): 3261-3266.
- [116] Durnie, William, et al. "Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors." *Journal of the Electrochemical Society* 146.5 (1999): 1751.
- [117] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannichv bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science* 52(4) (2010) 1472-1481.
- [118] Larabi, L., O. Benali, and Y. Harek. "Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO<sub>4</sub> solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea." *Materials Letters* 61.14-15 (2007): 3287-3291.



- [119] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract, *Corros. Sci.* 62 (2012) 163-175
- [120] Popova, A., et al. "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives." *Corrosion science* 45.1 (2003): 33-58.
- [121] Benahmed, M., et al. "Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae)." *Advances in Environmental Biology* (2012): 4052-4057.
- [122] Hussin, M. Hazwan, et al. "The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution." *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016): S616-S624.
- [123] Kumar, KP Vinod, M. Sankara Narayana Pillai, and G. Rexin Thusnavis. "Seed extract of *Psidium guajava* as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium." *Journal of Materials Science & Technology* 27.12 (2011): 1143-1149.
- [124] Elayyachy, M., A. El Idrissi, and B. Hammouti. "New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl." *Corrosion Science* 48.9 (2006): 2470-2479.
- [125] Yurt, A., S. Ulutas, and H. Dal. "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases." *Applied Surface Science* 253.2 (2006): 919-925.
- [126] Morakchi, K., et al. "Functionalization of ISE sensor for metal ion detection." *Materials Science Forum*. Vol. 609. Trans Tech Publications Ltd, 2009.
- [127] HADJADJ, Mohamed, et al. "L'INIBITION DE CORROSION DE L'ACIER XC52 Å 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PAR 3-METHYLTHIO-4-TOLYL-1, 2-DITHIOLYLIUM CONTRE ANION I." (2011).