

ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU 2-(1,3-DITHIETAN-2-YLIDENE)-3-OXOBUTANOATE DE METHYLE ET DU 2-(1,3-DITHIOLAN-2-YLIDENE)-3-OXOBUTANOATE DE METHYLE SUR LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU NITRIQUE 3 MOL L⁻¹

A. FIALA,^a Y. MECHEHOUD^b

^a Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale,
Université Mentouri Constantine, Algérie

^b Laboratoire VAREN, Université Mentouri Constantine, Algérie

Reçu le 05/05/2011 – Accepté le 24/01/2012

Résumé

L'action inhibitrice du 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle (I) et du 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle (II) sur la corrosion du cuivre dans HNO₃ 3M est étudiée par détermination de perte de masse et par analyse des courbes de polarisation potentiodynamique. Ces deux composés (I, II) réduisent la vitesse de corrosion du cuivre; mais, le composé I présente le meilleur pouvoir inhibiteur. L'effet de la concentration en inhibiteur (I, II), du temps d'immersion de l'électrode et de la température sur la vitesse de corrosion du cuivre sont étudiés. L'analyse des courbes de polarisation révèle que ces composés limitent la réaction de réduction d'acide nitrique et d'agents oxydants produits par cette réduction et celle de dégagement de l'hydrogène sur le cuivre à des potentiels cathodiques (< -0.45 V vs. ECS). La cinétique de la réaction de dissolution du cuivre est également diminuée plus en présence de I qu'en présence de II. Néanmoins, le mécanisme des deux réactions ne semble pas être modifié.

Mots clés: Cuivre ; Acide ; Corrosion ; Inhibition ; Dithioacetal De Cetene

Abstract

The inhibitive action of methyl 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (I) and methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (II) on copper corrosion in a 3M HNO₃ medium was studied by using weight loss determinations and potentiodynamic polarization curves. Both compounds reduce the copper corrosion rate. However, I presents a better inhibitive power. Effect of temperature, inhibitor concentration and electrode immersion time on I and II behaviour was studied. At very cathodic potential values (less than -0.45 V), the polarization curves show that the two compounds decrease reduction rate of HNO₃ and lower hydrogen evolution on copper. I and II can also reduce the dissolution rate of copper. This effect is more pronounced with I. Nevertheless, the two reactions seem to follow the same mechanism as in HNO₃ without any inhibitor.

Keywords: Copper; Acid; Corrosion; Inhibition; Ketene dithioacetal derivatives

ملخص

تمّ في هذا البحث دراسة التأثير التثبيطي لكل من المركبين مثيل 2-(1,3)-ثنائي كبريت إثنان-2- (إيلدين)-3-أكسوبيوتانوات (I) و مثيل 2-(1,3)-ثنائي كبريت أن-2- (إيلدين)-3-أكسوبيوتانوات (II) على تآكل معدن النحاس المعرض لوسط من حمض النتريك. أستخدم في هذه الدراسة التحليل الكمي الوزني (تتبع انخفاض الكتلة خلال الزمن) والتحليل الكهروكيميائي (رسم منحنيات جهد-تيار). تبين النتائج المحصل عليها أن كلا من هذين المركبين (I و II) يقللان من سرعة تآكل النحاس وأن المركب I يملك القدرة التثبيطية الأعلى. جرى البحث على معرفة مختلف العوامل المؤثرة على سرعة التآكل وقد تم تحديد تأثير كل من التركيز و درجة الحرارة ومدّة تعريض المعدن للوسط. وقد كشف فحص المنحنيات على أن هذين المركبين يحدان من تفاعل إرجاع حمض النتريك وتفاعل إرجاع العوامل المؤكسدة الناتجة عن هذا الأخير، كما يحدان من تحرر غاز الهيدروجين على معدن النحاس. لقد تبين أيضا أن تآكل النحاس قد انخفض وكان هذا الانخفاض بصورة أكبر عند تواجد المركب I. لكن يبدو أن إضافة هذين المركبين إلى وسط التفاعل لم يكن لها أثر يذكر على آلية التفاعلين (تفاعل إرجاع الحمض و تفاعل أكسدة المعدن).

الكلمات المفتاحية: نحاس؛ حمض؛ تآكل؛ تثبيط؛ مشتقات ثنائي كبريت أسيتال

I - INTRODUCTION

Le Cuivre est très employé dans divers domaines industriels, pour ses propriétés conductrices et son coût moins important que d'autres métaux plus conducteurs tels que l'or ou l'argent. De ce fait l'étude de l'inhibition de sa corrosion est un sujet qui a des retombés d'application prononcés.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéro atomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du cuivre en milieu acide [1-8]. Ainsi les thiols ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [9-23]. En particulier, le thiophénol présente un caractère d'inhibition anodique grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre [24]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π de la double liaison et les orbitales d du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire [25-28]. De ce fait, il nous a semblé intéressant d'étudier le pouvoir inhibiteur de ces deux dérivés de dithioacétal de cétène vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. On peut espérer que ces deux composés ayant plusieurs sites actifs, il se produira un effet inhibiteur plus important de la dissolution du cuivre. Si la capacité inhibitrice de certains disulfures a été mise en évidence [29,30], aucune étude n'a été menée avec le composé **I** et **II** pour le cuivre en milieu acide.

Le présent travail consiste à évaluer, par des mesures de perte de masse, l'efficacité inhibitrice de **I** et de **II** vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 3 M et d'examiner, par des méthodes électrochimiques, l'influence de chacun des deux composés sur la réaction de dissolution du cuivre et celles de réduction de l'acide nitrique et de dégagement d'hydrogène.

2. Conditions expérimentales

2.1. Cellule électrochimique et électrodes

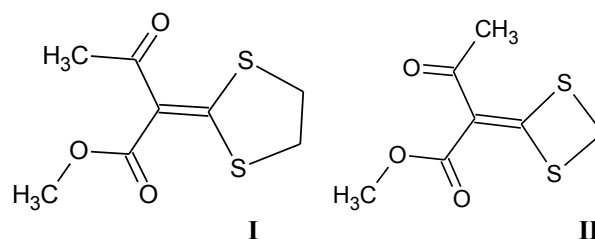
Les essais électrochimiques sont réalisés dans une cellule en verre Pyrex à trois électrodes, thermostatée et à double paroi (Tacussel type CEC/TH), avec une contre électrode en carbone vitreux (Tacussel type CV 12) et une électrode au calomel saturée (ECS) (Tacussel XR100) comme électrode de référence,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

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

finalement pesé. Les essais électrochimiques et les essais de perte de masse sont réalisés à la température 25 ± 1 °C pour différentes concentrations de l'inhibiteur. Ils sont également réalisés à plusieurs températures, pour une concentration de 10^{-3} M de chaque composé.

2.2. Synthèse

Les deux dérivés dithioacétal de cétène **I** et **II** ont été préparés par condensation de méthylène diactivé avec du CS_2 suivi d'alkylation, selon le procédé de synthèse décrit dans [31]. La préparation a été réalisée en utilisant les produits commerciaux : K_2CO_3 , CS_2 et DMF (Prolabo), $\text{MeCOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, ICH_2I et $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ (Aldrich). Ces deux composés présentent les caractéristiques suivantes:



I. 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle

Rendement: 84%

Fusion: 84 °C

I.R.: (Nujol, cm^{-1}) 1630 (C = O, COMe); 1684 (C = O, CO_2Me).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$):

2.42 (s, 3H, CH_3 , CH_3CO); 3.34 (s, 4H); 3.87 (s, 3H, CO_2Me).

RMN ^{13}C : (22.50 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$):

Découplage total: 36.30 (s, $\text{CH}_2\text{-S}$); 37.36 (s, $\text{CH}_2\text{-S}$); 117.51 (s, C = $\underline{\text{C}}$ - S);

465.91 (s, C = $\underline{\text{C}}$ - S); 165.16 (s, C = $\underline{\text{C}}$ - CO_2Me); 179.48 (s, CH_3CO); 192.95 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$).

II. 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle

Rendement: 90%

Fusion: 116 °C

I.R.: (Nujol, cm^{-1}) 1617(C = O, COMe); 1697 (C = O, CO_2Me).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$):

2.47 (s, 3H, CH_3 , CH_3CO); 3.81(s, 3H, OMe); 4.09 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$).

RMN ^{13}C : (22.50 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$):

Découplage total: 28.77 (s, $\text{CH}_2\text{-S}$); 29.77 (s, OCH $_3$); 50.85 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}$); 113.36 (s, C = $\underline{\text{C}}$ - S); 165.16 (s, C = $\underline{\text{C}}$ - CO); 118.10 (s, $\underline{\text{C}}\text{OMe}$); 196.04 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Me}$).

2.3. Électrolytes

La solution HNO_3 3M est préparée à partir de HNO_3 65% (Merck) et d'eau distillée. Les composés organiques 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle (**I**) et 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle (**II**), utilisés comme inhibiteurs, sont dissous dans une quantité minimum d'éthanol absolu (un volume d'éthanol et 10

volume d'acide nitrique dilué) et ajoutés à un volume adéquat d'acide nitrique concentré avant de compléter à l'eau distillée pour obtenir des solutions d'inhibiteur et d'acide nitrique aux concentrations voulues. Le milieu d'essai est laissé à l'air libre.

2.4. Mesure de la vitesse de corrosion

Le contrôle de la perte de masse d'échantillons de cuivre est effectué grâce à une balance de précision (Sartorius BL 60S). La vitesse moyenne de corrosion du cuivre (V_{corr}) est évaluée à partir de la détermination de la perte de masse (W_t , mg/cm²) et traduite par mm/an selon l'équation (1) :

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

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

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

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

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

2.5. Courbes de polarisation

Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat Radiometer (PGP201), relié à un ordinateur PC (HP Vectra 5/75) qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées grâce au logiciel VoltMaser1. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, potentiodynamique, sont enregistrées à une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹, après 30 mn d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (bc) et anodiques (ba) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

L'efficacité inhibitrice (ε'), peut aussi être calculée en appliquant la relation (3): dans laquelle i_{corr} et i'_{corr} sont les densités de courant de corrosion du cuivre, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

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

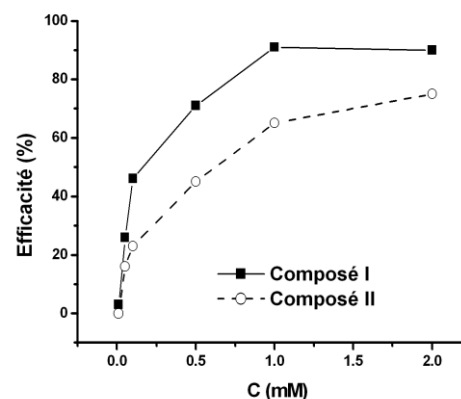


Fig. 1 Effet de la concentration de I et de II sur l'efficacité inhibitrice (ε) de la corrosion du cuivre dans HNO₃ 3M.

3. Résultats et discussion

3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

Le Tableau 1 regroupe les valeurs de V_{corr} , déterminée pour une durée d'immersion d'une heure, en l'absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations. On constate que V_{con} diminue après addition des composés **I** et **II** dans HNO₃ 3M. La variation de l'efficacité inhibitrice (ε) de ces composés avec leur concentration, est reportée sur la Fig. 1. Cette figure montre qu'il existe, pour les deux composés **I** et **II**, une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale. Il apparaît, cependant, que **I** possède un pouvoir inhibiteur plus important que **II**. En effet, à la concentration de 1 mM, **I** présente une efficacité maximale de 91% alors que l'efficacité du **II** ne dépasse pas 75% pour 2 mM. Dans la suite de ce travail, le domaine de concentration étudiée sera limité aux concentrations critiques respectives des deux composés, à savoir 1 mM pour le **I** et 2 mM pour le composé **II**.

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ), est définie par la relation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \quad (4)$$

Tableau I Influence de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse moyenne de corrosion du cuivre (V_{corr}) et sur l'efficacité (ϵ) Durée d'immersion 1 h

I				II			
Conc.	W_t	V_{corr}	ϵ	Conc.	W_t	V_{corr}	ϵ
mM	mg	mm	(%)	mM	mg	mm	(%)
	cm^{-2}	an^{-1}			cm^{-2}	an^{-1}	
	2				2		
0	8.0	78.7	-	0	8	78.7	-
0.01	7.8	76.7	3	0.01	8	78.7	0
0.05	5.9	58.0	26	0.05	6.7	65.9	16
0.1	4.3	42.3	46	0.1	6.2	61.0	23
0.5	2.3	22.6	71	0.5	4.4	43.3	45
1	0.7	6.9	91	1	2.8	32.5	65
2	0.8	7.9	90	2	2.0	19.7	75

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

$$\theta = \frac{1}{f} \ln KC \quad (5)$$

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

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (6)$$

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

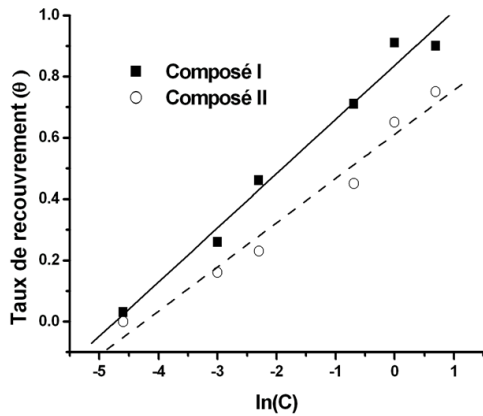


Fig. 2 Isotherme d'adsorption de Temkin de I et de II sur le cuivre dans HNO3 3M

La Fig. 2 représente la variation de θ en fonction de la concentration en inhibiteur ($\ln C$) pour chacun des deux composés, après une heure d'immersion. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est linéaire, ce qui indique que les deux composés s'adsorbent sur la surface selon le modèle de Temkin. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [31-33].

Les grandeurs thermodynamiques K et ΔG°_{ads} , obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées Tableau 2. La constante d'équilibre K du composé I est nettement supérieure à celle de II. Ceci suggère que I permet un meilleur recouvrement que II, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption (ΔG°_{ads}) indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur le cuivre. Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas de I indique que ce dernier est plus fortement adsorbé à la surface du métal. Cette différence de comportement pourrait être due à l'encombrement stérique différent de ces deux inhibiteurs. Ceci confirme les études qui ont montré qu'il y a une forte adsorption lorsque la structure des substances organique contient des hétéroatomes et / ou des liaisons insaturées.

3.2. Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion

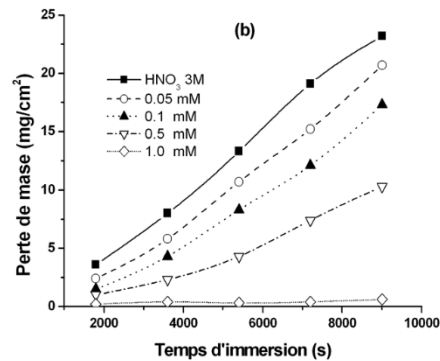
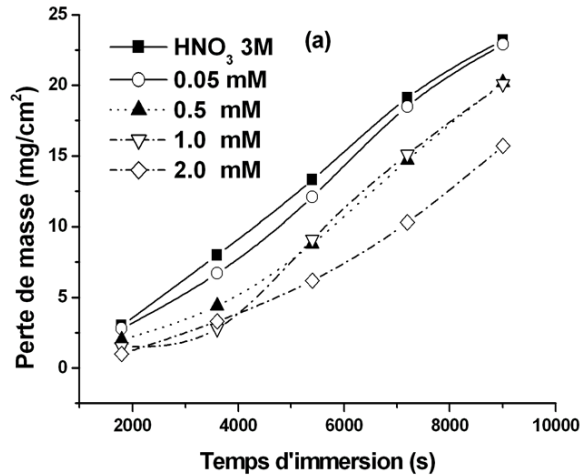


Fig. 3 Variation de la perte de masse moyenne du cuivre (W_t) avec le temps d'immersion dans HNO3 3 M pour

différentes concentrations de (a) I et de (b) II.

La Fig. 3 représente la variation de la perte de masse (W_t) avec la durée d'immersion, pour différentes concentrations, en I et en II. En l'absence d'inhibiteur, la perte de masse moyenne du cuivre dans HNO₃ 3 M augmente rapidement avec le temps d'immersion. On constate que l'addition de II diminue la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [Fig. 3(a)]. En présence de I, W_t est réduite à des valeurs beaucoup plus faibles que celle observées avec le composé II; cette perte de masse tend vite vers une valeur limite quelle que soit la concentration en I ajouté [Fig. 3(b)].

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

Inhibiteur	K/mol ⁻¹	$\Delta G^{\circ}_{ads}/kJ\ mol^{-1}$
I	113.3	-21.7
II	69.3	-20.5

3.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion

Le Tableau 3 montre que V_{corr} dans HNO₃ 3 M augmente avec l'accroissement de la température. Pour une concentration de 10⁻³ M de I ou de II, V_{corr} croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de V_{corr} dans HNO₃ 3 M. L'efficacité inhibitrice (ϵ) augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur.

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

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [34-37] utilisent l'équation d'Arrhénius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion V_{corr} est une fonction linéaire de T^{-1} :

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

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

La Fig. 4 représente le tracé en coordonnées d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion du cuivre dans HNO₃ en l'absence et en présence de I ou de II, à une concentration fixée à 1mM. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces droites sont 147.7 et 96.8 kJ mol⁻¹ respectivement pour I et II. Dans HNO₃ 3 M E_a vaut 51.7 kJ mol⁻¹, cette valeur est en accord avec les données de la littérature [38]. Il est clair qu'en présence de chacun des deux inhibiteurs dans la solution, E_a augmente.

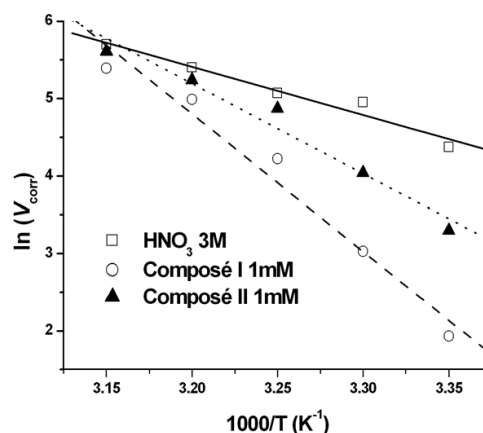


Fig. 4 Diagramme d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion du cuivre dans HNO₃ 3M en présence et en absence des deux inhibiteurs.

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

A la concentration de 1 mM, lorsque le taux de recouvrement est presque maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence de I est de 147.7 kJ mol⁻¹, alors qu'elle n'est que de 96.8 kJ mol⁻¹ en présence de II. Ceci confirme que le composé I participe à une adsorption physique plus forte que celle de II par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace.

Tableau 3 Influence de la température sur la perte de masse moyenne (W_t), vitesse moyenne de corrosion (V_{corr}) du cuivre dans HNO₃ 3 M et sur l'efficacité inhibitrice (ϵ) du composé I et de II à différentes concentrations. Durée d'immersion 1 h

	Température/°C				
	25	30	35	40	45
Wt/mg. Cm-2					
Sans inhibiteur	8.0	14.3	16.1	22.6	31.4
II	2.8	5.8	13.3	19.1	27.9
I	0.7	2.1	6.9	15.0	22.3
Vcorr/mm an-1					
Sans inhibiteur	78.7	140.8	158.3	222.2	308.8
II	27.5	57.0	130.8	187.8	273.9
I	6.9	20.7	67.9	147.5	218.9
Efficacité ε (%)					
II	65	60	17	16	11
I	91	85	57	34	29

3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) du cuivre dans HNO_3 3 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur sont mesurées à l'abandon après un temps de stabilisation d'environ une demi-heure, et sont rassemblées dans le Tableau 4.

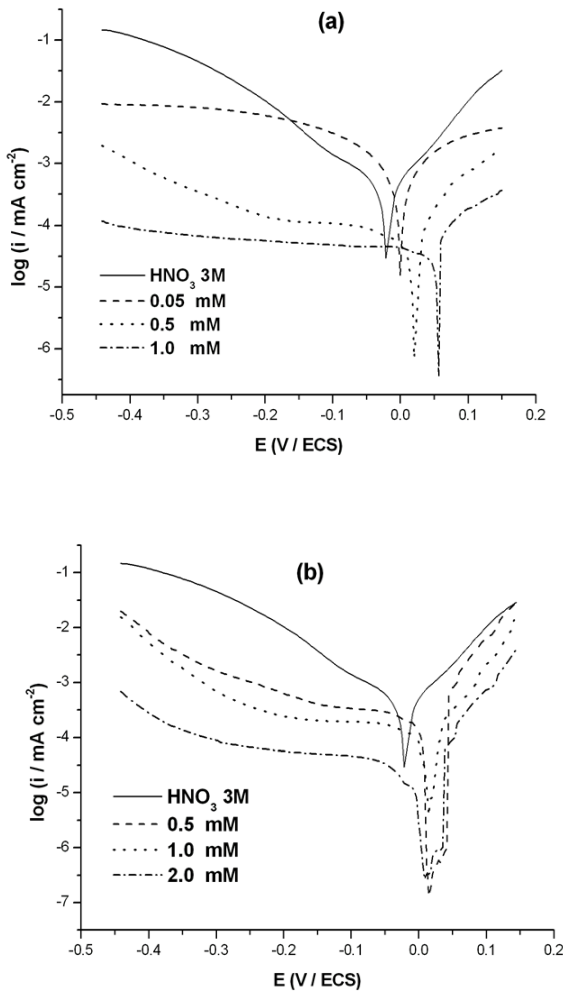


Fig. 5 Courbes de polarisation du cuivre dans HNO_3 3M obtenues pour différentes concentrations de (a) I et de (b) II.

On constate qu'il y a anoblissement du potentiel de corrosion au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente. Cet effet est beaucoup plus important en présence de I qu'en présence de II. La Figure 5 montre les courbes de polarisation du cuivre dans HNO_3 3 M, pour différentes concentrations en I et en II. On constate que, pour chacun des deux inhibiteurs et à un potentiel imposé donné inférieur à -0.45 V, la valeur absolue de la densité du courant cathodique diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente, jusqu'aux concentrations critiques; au delà de ces concentrations critiques, une légère augmentation est observée. Toutefois, le I entraîne une réduction plus importante de la valeur absolue de la densité du courant cathodique.

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

Tableau 4 Paramètres cinétiques de la corrosion du cuivre dans HNO_3 3M, obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique

Inhibiteur	Conc (mM)	E_{corr} (mV/ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	ε (%)
Acide seul	0	-20	116	89	0.243	-
+ I	0.05	8	204	78	0.177	27
	0.1	23	166	73	0.138	43
	0.5	37	121	69	0.077	68
	1.0	47	118	80	0.017	93
	0.05	-13	178	72	0.219	10

+ II	0.1	-1	307	56	0.182	25
					6	
	0.5	-1	236	59	0.146	40
					0	
	1	8	204	79	0.090	63
					0	
	2	7	231	63	0.065	73
					7	

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont rassemblés dans le Tableau 4. La pente de la droite de Tafel cathodique (b_c), relative à la polarisation du cuivre dans HNO₃ 3 M, est égale à -116 mV dec⁻¹. En présence d'inhibiteurs, la valeur de b_c augmente, mais ceci ne résulte pas nécessairement d'une modification du mécanisme de la réaction [39]. En effet, lorsque le taux de recouvrement croît avec la concentration en inhibiteur, l'aire active de l'électrode se trouve réduite et le film adsorbé peut avoir un comportement ohmique, qui se manifeste par une augmentation de la valeur de b_c [40]. La réaction de réduction d'acide nitrique et de dégagement du dihydrogène peut alors suivre le même mécanisme qu'en l'absence d'inhibiteur.

La pente de la droite de Tafel anodique (b_a), relative à la polarisation du cuivre dans HNO₃ 3 M, est de 89 mV dec⁻¹. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus dans d'autres études de la corrosion des métaux en milieu acide [41-47].

En présence de chacun des inhibiteurs, les pentes des droites de Tafel anodiques restent comprises entre 63 et 90 mV dec⁻¹. Ainsi, bien que les composés **I** et **II** ralentissent la dissolution du cuivre, ils ne semblent pas en modifier le mécanisme, cette dissolution se faisant donc essentiellement sur la surface libre du métal [48].

La densité de courant de corrosion (i_{corr}) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe cathodique ou anodique au potentiel de corrosion et l'efficacité inhibitrice E en est déduite. Les résultats obtenus (Tableau 4) montrent que la densité du courant de corrosion du cuivre dans HNO₃ 3 M est de 243.4 μ A cm⁻². Cette valeur diminue par l'ajout des deux inhibiteurs. L'addition de **I** ou de **II** à la solution électrolytique entraîne donc une diminution de i_{corr} . Cette diminution est de plus en plus marquée quand la concentration de chacun des deux inhibiteurs augmente jusqu'aux concentrations critiques pour lesquelles on obtient les valeurs 17 et 65.7 μ A cm⁻² respectivement pour **I** et **II**. Par conséquent, le composé **I** a une efficacité inhibitrice ϵ' égale à 93%, bien meilleure que celle du composé **II** qui n'est que de 75%. On constate alors qu'il y a une bonne concordance avec les valeurs \square obtenues par perte de masse.

CONCLUSION

L'effet inhibiteur du 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle (**I**) et du 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate de méthyle (**II**) sur la corrosion du cuivre en milieu HNO₃ 3 M a été quantifié par gravimétrie ou à l'aide des courbes de polarisation potentiodynamique. Les résultats montrent qu'après une heure d'immersion, l'efficacité de **I** est maximale (91%) pour une concentration 10⁻³ M, alors que l'efficacité maximale de **II** nécessite une concentration 2 \times 10⁻³ M et ne dépasse pas 75%. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption de ces composés et la variation linéaire du taux de recouvrement (θ) avec leur concentration (ln C) montrent que ces inhibiteurs sont spontanément adsorbés physiquement sur la surface du métal, en suivant une isotherme de Temkin. En présence d'inhibiteurs, b_c et b_a diminuent. Cependant, les deux réactions peuvent se produire sur la surface libre du métal restant non protégée, avec le même mécanisme que dans HNO₃ seul. Les courants cathodiques (pour $E < -0.45$ V/ECS) et anodiques (pour $E < 0.2$ V/ECS), diminuent en présence de **II**. Cette diminution est plus importante dans le cas de **I**.

REFERENCES

- [1] M.A. Quraishi, D. Jamal, Corrosion 56 (2000) 156.
- [2] M.A. Migahed, H.M. Mohamed, A.M. AI-Sabagh, Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 169.
- [3] S. Mai-tinez, I. Stem, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83.
- [4] E.E. Ebenso, Mater. Chem. Phys. 79 (2003) 58.
- [5] M.A. Quraishi, D. Jamal, Corrosion 56 (2000) 983.
- [6] M.A. Quraishi, F.A. Ansari, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 233.
- [7] M.A. Ameer, E. Khamis, G. AI-Senani, J. Appl. Electrochem. (2002) 149.
- [8] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci. • (2003) 33.
- [9] S. Rengamani, S. Muraiidharan, M. Kulandainathan, S. Veuli. atakrishna, J. Appl. Electrochem., 4 (1994) 355.
- [10] G. Banerjee et S. N. Malhotra, Corrosion (Nace), 48 (1992) 10.
- [11] G. Schmitt et K. Bedbur, Werkst. Korrw., 36 (1985) 273.
- [12] G. Schmitt, Br. Corros. J., 19(1984) 165.
- [13] M. S. Abdel Aal, A. A. Abdel Wahab et A. El Saied, Corrosion (Nace), 37(1981) 557.
- [14] R. L. Leroy, Corrosion (Nace), 34 (1978) 98.
- [15] I. Vosta, J. Eliasek et P. Khozek. Corrosion (Nace), 32 (1976) 183.
- [16] Vosta et J. Eliasek, Corros. Sci., II (1971) 223.
- [17] W. J. Lorenz, Z. Phys. Chim., 65 (1970) 244.
- [18] L. I. Aitorpov, Corros. Sci., 7 (1967) 807.
- [19] P. F. Cox, R. L. Every et O. L. Riggs, Corrosion (Nace), 20 (1964) 299t.
- [20] N. Hackerman, Corrosion (Nace), 18 (1962) 332.
- [21] L. Olen, J. R. Riggs et R. L. Every, Corrosion (Nace), 18 (1962) 262.
- [22] E. Blongren et J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., 63 (1959)

1475.

- [23] H. Kaescher et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 191.
- [24] L. Olen, J. R. Riggs et R. L. Every, *Corrosion (Nace)*, 18 (1962) 262.
- [25] E. Khamis, *Corrosion* 46 (1990) 476.
- [26] D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steinert, *Corros. Sci.* 28 (1988) 33.
- [27] L.B. Tang, G.N. Mu, G.H. Liu, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2251.
- [28] G. Schmitt et K. Bedbur, *Proceedings of the 9th International Congress on MetalUc Corrosion*, Toronto, Canada, 1984, vol. 1,
- [29] J. M. Saieh et Y. K. Al Haidari, *Buü. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1337.
- [30] P. Markov, C. Roumian et S. ChorbadJiev, *Corros. Sci.*, 18 (1978) 103.
- [31] S. Spinelli et R. S. Gonçalves, *Corros. Sci.*, 30 (1990) 1235.
- [32] A.G. Gadailah, M. M. Hefny, S. A. Salih et M. S. El-Basiouny, *Corrosion (Nace)*, 45 (1989) 574.
- [33] C. Chu-nan et Z. Sheilggi, *Proceedings of the IOth international Congress on Metaitic Corrosion (Madras)*, 1987, p. 2777.
- [34] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova et S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, 39 (1997)1595.
- [35] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi et A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion*, 8 (1989) 9.
- [36] E. Stupnisek-USac et Z. Ademovic, *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. 1, p. 257.
- [37] B. Sanyal et K.. Srivastava, *Br. Corros. J.*, 2 (1974) 103.
- [38] A.B. Mostafa, *Corrosion Prevention and Control*, vol., June (1980) 70.
- [39] K. C. Pillai et R. Narayatl, *Corros. Sci.*, 23 (1983) 151.
- [40] A. K. Vijn et B. E. Conway, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 623.
- [41] V. Hilichan, B. L. Wheeler et N. Hackerman, *Werkst. Korros.*, 39 (1988) 512.
- [42] E. Me Cafferty et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 146.
- [43] T. A. Oftedal, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 401.
- [44] Der-Tan-Chin, *Proceedings of the 9th International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, Canada, 1984, vol. 4, p. 96.
- [45] S. Sternberg et V. Brânzoi, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 15.
- [46] W. J. Lorenz, H. Yamaoka et H. Fisher, *Phys. Chem.*, 67 (1963) 932.
- [47] E. McCafferty et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 999.
- [48] L. Meszaros, B. Lengyel, A. Frignani, C. Monticelli et G. Trabanelli, *Mater. Chem. Phys.* 12 (1985) 189.