

N° d'ordre : 3164

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)

Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux Nanomatériaux, Eau & Environnement (LS3MN2E)

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie-Physique (Option : Matériaux & Environnement)

Présentée et soutenue le **15 Décembre 2018** par :

Ghizlane AZIATE

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par deux composés Benzothiaziniques & l'huile végétale de Jojoba dans différents milieux acides

JURY

Mohammed EL AZZOUZI	PES, Université Mohamed V, Faculté des Sciences Rabat	<i>Président</i>
Souad EL HAJJAJI	PES, Université Mohamed V, Faculté des Sciences Rabat	<i>Directeur de Thèse</i>
Mohammed BENMESSAOUD	PES, Université Mohamed V, Ecole Supérieure de Technologie de Salé	<i>Rapporteur</i>
Mohammed EL ALAOUI BELGHITI	PES, Université Mohamed V, Faculté des Sciences Rabat	<i>Examineur</i>
Najoua LABJAR	PA, Université Mohamed V, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique de Rabat	<i>Examineur</i>
Malika SERGHINI IDRISSE	PES, Université Mohamed V, Faculté des Sciences Rabat	<i>Rapporteur</i>
Hsain ZGOU	PH, Université Ibn Zohr, Faculté Polydisciplinaire d'Ouarzazate	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire : 2018-2019



Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

Thèse réalisée au **Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau & Environnement (CERNE2D)**
Faculté des Sciences
Université Mohammed V -Agdal-

4, Avenue Ibn Battouta
B.P : 1014, RP
Rabat -Maroc-

Tél : +212(0)5 37 77 18 34/ 35/ 38
Fax : +212(0)5 37 77 42 61
Web : [http ://www.fsr.ac.ma/](http://www.fsr.ac.ma/)

Sous la direction de **Souad EL HAJJAJI**
selhajjaji@hotmail.com

Année universitaire 2014-2018

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés sous la direction du Professeur **Souad EL HAJJAJI** au sein du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau & Environnement (LS3MN2E) à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V.

En premier lieu, je tiens à remercier Madame **Souad EL HAJJAJI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat et directrice de mes travaux de recherches, pour l'honneur qu'elle m'a accordé en acceptant de diriger ce travail, pour son implication exceptionnelle, sa disponibilité, pour toutes les connaissances acquises à ses côtés et pour toutes ses discussions constructives...

J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines tout au long de ce travail doctorale. Enfin, je tiens à la remercier sincèrement pour la personne qu'elle est, vous êtes mon idole...

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Mohammed EL AZZOUZI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Madame **Malika SERGHINI IDRISSE**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a aimablement accepté de participer à mon jury de thèse en qualité de rapporteur.

Je remercie vivement Monsieur **Hsain ZGOU**, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire d'Ouarzazate, à qui j'exprime ma sincère reconnaissance pour avoir consacré son temps pour lire mon manuscrit et de faire partie des rapporteurs.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **Mohammed BENMESSAOUD**, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant également d'être parmi les rapporteurs de ma thèse.

Je n'exclue de remercier Madame **Najoua LABJAR**, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique de Rabat, d'avoir examiné et rapporté ce mémoire. Son expérience accumulée durant son parcours universitaire m'a été profitable.

Un grand merci à Monsieur **Mohammed EL ALAOUI BELGHITI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail. Ses commentaires et suggestions m'ont aidé à améliorer et finaliser ce mémoire.

Je ne saurais guère exprimer ma grande gratitude et infinie reconnaissance aux membres de ma famille sans exception qui m'ont épaulé et n'ont cessé de m'encourager durant toutes mes années de recherche pour aboutir à la réalisation de mon rêve et d'arriver à partager avec eux cet agréable moment.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu, de près ou de loin, pour la réalisation de ce travail. Je pense aux membres du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau & Environnement (LS3MN2E) avec qui j'ai passé des moments agréables et à tous mes collègues d'études.

Encore une fois un grand merci à tous...



Résumé

La complexité des phénomènes de corrosion réside dans le nombre important de méthodes expérimentales utilisées pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de la manifestation de ce processus.

L'inhibition de la corrosion des matériaux a fait l'objet de plusieurs recherches et études pendant des siècles et a continué à susciter de l'intérêt dans le monde technologique. Dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, les scientifiques persistent à rechercher des moyens plus efficaces pour lutter contre la corrosion des métaux pour les grandes pertes et dégâts économiques que cela cause pour les industriels.

L'objectif de ce travail est d'étudier d'une part, l'effet de deux inhibiteurs organiques (Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one **A** et (2Z)-(4-Chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one **B** sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1 M, et d'autre part, l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'une huile végétale de Jojoba contre la corrosion de l'acier au carbone C38 dans les milieux HCl (1 M), H_3PO_4 (0,5 M) et H_2SO_4 (0,5 M) en utilisant les techniques gravimétriques et électrochimiques.

Les études électrochimiques montrent que l'ajout des inhibiteurs au milieu corrosif induit une diminution de la vitesse de corrosion. Les composés organiques et l'huile végétale de Jojoba testés inhibent efficacement la corrosion de l'acier C38 en milieu acide, ainsi le (Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one **A** et **B** ont une efficacité de 94 % et 92 % respectivement à une concentration de 10^{-3} M en milieu HCl 1 M. L'huile végétale de Jojoba atteint 98 % en milieu HCl 1 M et 92 % en milieu H_2SO_4 (0,5 M) à une concentration de $3 g.l^{-1}$.

Le tracé des isothermes d'adsorption a montré que les inhibiteurs organiques obéissent à l'isotherme de Langmuir, et que l'huile végétale de Jojoba en milieu HCl 1 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin, et obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin en milieu H_2SO_4 0,5 M.

Mots clés : Corrosion, Inhibition, acide, huile végétale, Benzothiazine, isothermes d'adsorption.

Abstract

The corrosion phenomena complexity lies in the wide number of experimental methods used to determine the corrosion rate and the nature of the mechanisms involved in the manifestation of this process.

The materials corrosion inhibition has been the subject of several researches and studies for centuries and has continued to attract interest in the technological world. In the field of corrosion inhibition, scientists continue to look for more effective ways to combat the corrosion of metals. Indeed, the corrosion of metals inflicts great economic damage to industrialists.

The aim of the work is to study, firstly, the effect of two organic inhibitors (Z) - (2-Benzylidene) -2H- [1,4] -Benzothiazin-3 (4H) -one **A** inhibitors and (2Z) - (4-chlorobenzylidene) -2H- [1,4] benzothiazin-3 (4H) -one **B** on the corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl medium, and on the other hand, the evaluation of the inhibition efficiency of the Jojoba vegetable oil against the corrosion of C38 carbon steel in HCl (1 M), H₃PO₄ (0,5 M) and H₂SO₄ (0,5 M) media using gravimetric and electrochemical technics.

Electrochemical studies show that the addition of inhibitors to the corrosive medium induces a decrease in the corrosion rate.

The organic compounds and vegetable oil of Jojoba tested effectively inhibit the corrosion of C38 steel in acidic medium, thus (Z) - (2-Benzylidene) -2H- [1,4] benzothiazin -3 (4H) -one **A** and **B** have an efficiency of 94% and 92% respectively at a concentration of 10⁻³ M in 1 M HCl medium. The Jojoba vegetable oil reaches 98% in 1 M HCl medium and 92% in H₂SO₄ medium (0,5 M) at a concentration of 3 g.l⁻¹.

The adsorption isotherms plots showed that the organic inhibitors obeys the Langmuir isotherm, and the Jojoba vegetable oil obeys the Frumkin adsorption isotherm in 1 M HCl medium, and obeys Temkin adsorption isotherm in H₂SO₄ 0,5 M medium.

Keywords: Corrosion, Inhibition, acid, vegetable oil, Benzothiazine, adsorption isotherms.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières	vii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Introduction générale	1
1 Corrosion et inhibition	3
1.1 La corrosion	3
1.2 Modes de corrosion	4
1.2.1 Corrosion chimique	4
1.2.2 Corrosion électrochimique	4
1.2.3 Corrosion biologique	5
1.2.4 Corrosion liée aux facteurs mécaniques	5
1.3 Inhibition de la corrosion	5
1.3.1 Définition	5
1.3.2 Les classes d'inhibiteurs	6
1.3.2.1 Composition chimique	7
1.3.2.2 Réactions partielles	7
1.3.2.3 Mécanisme réactionnel	10
1.4 Pouvoir protecteur des films formés	12
1.5 Les isothermes d'adsorption	13
1.5.1 L'isotherme de Langmuir	13

1.5.2	L'isotherme de Temkin	16
1.5.3	L'isotherme de Frumkin	16
1.6	Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone	17
1.6.1	Structure moléculaire des inhibiteurs en milieu acide	17
1.6.2	Les inhibiteurs naturels	19
1.6.3	Utilisation de l'acier au carbone dans différents milieux acides	19
1.7	L'huile végétale de Jojoba	22
1.7.1	Utilisation de l'huile de Jojoba comme inhibiteur de corrosion en milieu acide	24
1.8	Utilisation des composés organiques synthétiques comme inhibiteurs de corrosion	24
1.9	Conclusion	26
2	Techniques et conditions expérimentales	27
2.1	Matériau et techniques	27
2.1.1	Matériau étudié	27
2.1.2	Préparation de l'échantillon	29
2.1.3	Milieu d'étude	29
2.2	Les méthodes d'évaluation de la corrosion	30
2.2.1	Les techniques électrochimiques	30
2.2.2	Suivi du potentiel en circuit ouvert	30
2.2.3	Courbes de polarisation	30
2.2.3.1	La spectroscopie d'impédance électrochimique	33
2.3	Synthèse des inhibiteurs organiques étudiés	45
2.3.1	Spectre RMN^1H et RMN^{13C} du (2Z)-(4-chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one (A)	47
2.3.2	Spectre RMN^1H et RMN^{13C} du (Z)-(2-benzylidène)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one (B)	49
3	Etude de la corrosion de l'acier C38 par deux composés benzothiaziniques	51
3.1	Etude gravimétrique	52
3.2	L'isotherme d'adsorption	54
3.3	Etude électrochimique	57
3.3.1	Tracés des courbes de polarisation	58
3.3.1.1	Pour (Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one (A)	58
3.3.1.2	Pour (2Z)-(4-Chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one (B)	60

3.3.2	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :	61
3.3.2.1	Pour (Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H) - one (A)	61
3.3.2.2	Pour (2Z)-(4-Chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin - 3(4H) - one (B)	64
3.4	Etudes chimiques quantiques	71
3.5	Conclusion	74
4	Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par l'huile végétale de Jojoba dans différents milieux acides	75
4.1	Introduction	75
4.2	Etude électrochimique	77
4.2.1	Comportement électrochimique de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1 M	78
4.2.1.1	Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba	78
4.2.1.2	Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba	79
4.2.2	Comportement électrochimique de l'acier C38 en milieu acide phosphorique 0,5 M	80
4.2.2.1	Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba	80
4.2.2.2	Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans H_3PO_4 0,5M	81
4.2.3	Comportement électrochimique de l'acier C38 en milieu acide sulfurique 0,5 M	83
4.2.3.1	Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba	83
4.2.3.2	Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans H_2SO_4 0,5 M	84
4.2.4	Courbes chrono-ampérométriques	85
4.3	Etude gravimétrique	88
4.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	89
4.4.1	Inhibition de la corrosion de C38 par l'huile de jojoba en milieu HCl 1 M	89
4.4.2	Inhibition de la corrosion de C38 par l'huile de jojoba en milieu H_2SO_4 0,5M	94
4.5	L'isotherme d'adsorption	98
4.5.1	Isotherme d'adsorption de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de l'huile végétale de Jojoba	99

TABLE DES MATIÈRES

4.5.2	Isotherme d'adsorption de l'acier <i>C38</i> dans H_2SO_4 0,5 M en présence de l'huile végétale de Jojoba	102
4.6	Conclusion	105
	Conclusion et perspectives	106
	Bibliographie	108

Table des figures

1.3.1	Classement des inhibiteurs de la corrosion.	6
1.3.2	Action d'un inhibiteur anodique	8
1.3.3	Action d'un inhibiteur cathodique.	9
1.3.4	Action d'un inhibiteur mixte.	10
1.6.1	Modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	18
1.8.1	Les trois structures de base des Benzothiazines.	25
1.8.2	Molécules contenant la structure benzothiazinique.	25
2.1.1	Micrographie de la surface de l'acier C38($\times 1000$)	30
2.1.2	Structures chimiques des inhibiteurs organiques : (a) : (2Z)-(4-chlorobenzylidene)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one (b) : (Z)-(2-benzylidene)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one	31
2.2.1	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	33
2.2.2	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.	35
2.2.3	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	36
2.2.4	Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/Solution.	38
2.2.5	Diagramme de Bode d'une interface électrode/solution.	39
2.2.6	Exemple de circuit électrique équivalent.	40
2.2.7	Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.	42
2.2.8	Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel.	43
2.2.9	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.	45
2.2.10	Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.	46
2.3.1	Synthèse du (2Z)-(4-chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one(A)	48

2.3.2	Synthèse du (Z)-2-benzylidene-2H-1,4-benzothiazin-3(4H)-one (B).	48
2.3.3	Spectre RMN 1H (DMSO-d6, 300 MHz) du (2Z)-(4-chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one (A)	49
2.3.4	Spectre de RMN 13C (DMSO - d6, 300 Mhz) du (2Z) - (4 - chlorobenzylidène) - 2H - [1, 4] - benzothiazin - 3(4H) - one. . .	50
2.3.5	Spectre de RMN 1H (DMSO - d6, 300 MHz) du (Z) - 2 - benzylidene - 2H - 1, 4 - benzothiazin - 3(4H) - one (B).	51
2.3.6	Spectre de RMN 13C (DMSO - d6, 300 MHz) du (Z) - 2 - benzylidene - 2H - 1, 4 - benzothiazin - 3(4H) - one (B).	52
3.1.1	Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion des composés A et B en fonction des différentes concentrations.	57
3.2.1	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M en présence des composés A et B à 308°K.	60
3.3.1	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations.	62
3.3.2	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations du composé B à 308 °K.	64
3.3.3	Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en (Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H) - one (A).	66
3.3.4	Variation de l'efficacité inhibitrice du (Z) - (2 - Benzylidène) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one (A) en fonction de sa concentration dans HCl 1M.	68
3.3.5	Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en (2Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one (B).	69
3.3.6	Le circuit équivalent électrochimique utilisé pour l'ajustement des mesures d'impédance.	70
3.3.7	Variation de l'efficacité inhibitrice (2Z)-(4-Chlorobenzylidene)-2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one (B) en fonction de sa concentration dans HCl 1M.	71
3.4.1	Structures moléculaires optimisées, angles dièdres sélectionnés (rouge), angle de liaison de valence (bleu) et longueurs de liaison (noir) des inhibiteurs A et B étudiés, calculés en phase gazeuse et aqueuse par B3LYP/6 - 31G (d, p).	76
4.1.1	Production mondiale annuelle de l'huile de Jojoba.	83
4.2.1	Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'acier C38 en présence et absence de l'huile de Jojoba dans HCl 1M.	84

4.2.2	Courbes de polarisation de l'acier C38 en absence et présence de l'HJ en milieu HCl 1M.	85
4.2.3	Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'acier C38 en présence et absence de l'huile de Jojoba dans H ₃ PO ₄ 0,5 M.	87
4.2.4	Courbes de polarisation de l'acier C38 en absence et présence de l'HJ en milieu H ₃ PO ₄ 0.5 M.	88
4.2.5	Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'acier C38 en présence et absence de l'huile de Jojoba dans H ₂ SO ₄ 0,5 M.	89
4.2.6	Courbes de polarisation de l'acier C38 en l'absence et présence de l'HJ en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.	90
4.2.7	Courbes chrono-ampérométriques de l'acier C38 en l'absence et présence de l'HJ en milieu (a) HCl 1M, (b) H ₃ PO ₄ 0,5 M et (c) H ₂ SO ₄ 0,5 M.	92
4.4.1	Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M avec et sans l'inhibiteur (HVJ) à différentes concentrations.	95
4.4.2	Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans HCl 1M avec et sans l'inhibiteur (HVJ) à différentes concentrations.	96
4.4.3	Modèle de circuit équivalent pour l'interface acier C38 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur HVJ.	98
4.4.4	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur HVJ de l'acier C38 dans HCl 1M.	100
4.4.5	Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans H ₂ SO ₄ 0,5M avec et sans l'inhibiteur HVJ à différentes concentrations.	101
4.4.6	Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans H ₂ SO ₄ 0,5M en l'absence et présence de l'inhibiteur HVJ à différentes concentrations.	102
4.4.7	Modèle de circuit équivalent pour l'interface acier C38 dans H ₂ SO ₄ 0,5M en présence de l'inhibiteur HVJ.	103
4.4.8	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur HVJ de l'acier C38 dans H ₂ SO ₄ 0,5M.	103
4.5.1	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de l'HVJ à 23°C.	106
4.5.2	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de l'HVJ à 23°C.	106
4.5.3	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de l'HVJ à 23°C.	107
4.5.4	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans H ₂ SO ₄ 0,5M en présence de l'HVJ à 23°C.	108

TABLE DES FIGURES

4.5.5	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier <i>C38</i> dans H_2SO_4 0,5 <i>M</i> en présence de l' <i>HVJ</i> à 23°C.	109
4.5.6	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier <i>C38</i> dans H_2SO_4 0,5 <i>M</i> en présence de l' <i>HVJ</i> à 23°C.	109

Liste des tableaux

1.1	Composition en acide gras (%).	23
1.2	Composition d'Ester cireux (%).	23
1.3	Propriétés de l'huile de Jojoba.	23
2.1	Composition massique de l'acier C38.	30
3.1	Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de différents composés benzothiazine à différentes concentration dans HCl (1M).	56
3.2	Valeurs de l'énergie libre K .	61
3.3	Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier C38 en l'absence et présence de $(Z) - (2 - Benzylidène) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ pour différentes concentrations.	63
3.4	Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier C38 en absence et présence de $(Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (B) pour différentes concentrations.	65
3.5	Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et présence de $(Z) - (2 - Benzylidène) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (A), à différentes concentrations, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist.	67
3.6	Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations du $(2Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (B), déterminés à partir des diagrammes de Nyquist.	70
3.7	Paramètres chimiques quantiques des inhibiteurs étudiés A et B par $B3LYP/6 - 31G^{**}$ dans les phases gazeuse (G) et aqueuse (A).	73
3.8	Populations naturelles pertinentes et fonctions de Fukui des deux inhibiteurs A et B calculées à $B3LYP/6 - 31G$ en phases gazeuse (G) et aqueuse (A).	75

3.9	Les distributions de densité d'électrons <i>HOMO</i> et <i>LUMO</i> des inhibiteurs étudiés A et B calculées au niveau <i>B3LYP/6-31G(d, p)</i> dans les phases gazeuse et aqueuse.	77
4.1	Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier <i>C38</i> en absence et présence de différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans <i>HCl</i> 1 <i>M</i>	86
4.2	Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier <i>C38</i> en absence et présence de différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans <i>H₃PO₄</i> 0,5 <i>M</i>	88
4.3	Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier <i>C38</i> en l'absence et présence de l'huile de Jojoba à différentes concentrations dans <i>H₂SO₄</i> 0.5 <i>M</i>	91
4.4	Paramètres ampérométriques de l'acier <i>C38</i> en l'absence et présence de l'huile de Jojoba dans différents milieux.	93
4.5	Résultats gravimétriques de l'acier <i>C38</i> dans les différents milieux corrosifs en absence et présence de l'huile de Jojoba.	94
4.6	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier <i>C38</i> en absence et présence de l'huile de Jojoba dan <i>HCl</i> 1 <i>M</i>	98
4.7	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier <i>C38</i> avec et sans l'huile de Jojoba dan <i>H₂SO₄</i> 0,5 <i>M</i>	101
4.8	Variation de θ en fonction de la concentration en <i>HVJ</i>	106
4.9	Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de l' <i>HVJ</i>	107
4.10	Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de l' <i>HVJ</i>	109

Introduction générale

Cadre général et objectifs

Actuellement, le développement de l'économie mondiale est basé en grande partie sur l'industrie. Une majeure partie de la recherche scientifique est orientée vers le perfectionnement des procédés chimiques afin d'améliorer le rendement de l'industrie en particulier l'industrie chimique. Cette dernière reste potentiellement fragile vis-à-vis de quelques situations délicates et inévitables dont nous citons la corrosion.

Les matériaux métalliques exposés à un milieu agressif subissent une certaine dégradation. Celle-ci représente un gaspillage énorme de la matière première, étant donné que les phénomènes de corrosion ne peuvent être stoppés mais ralentis. Ainsi, est née l'idée de rechercher de nouvelles méthodes dont le but est de lutter contre la corrosion par la protection des matériaux atteints.

Partant de ce constat, l'objectif primordial des chercheurs scientifiques travaillant dans cet axe est d'étudier et de comprendre les phénomènes de corrosion, afin de mieux les anticiper et ainsi de prévoir changer les pièces métalliques au moment propice. Tout cela représente un coût considérable ; il est estimé en France à 4 % du produit national brut alors qu'aux Etats Unis, la quantité d'acier détruite par la corrosion est d'environ 500 Kg.h^{-1} .

L'amélioration de la durabilité des matériaux impose la maîtrise des techniques adaptées à la lutte contre la corrosion : application de revêtements, protection électrochimique et utilisation des inhibiteurs ... L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus courantes, en particulier, dans les milieux acides pour empêcher la dégradation indésirable des métaux et la consommation d'acides.

De nombreux composés synthétiques organique et inorganique offrent une bonne action anticorrosive ; mais la plupart d'entre eux sont soit coûteux soit très toxique

pour les êtres humains et l'environnement ou souvent les deux. C'est pourquoi, récemment, les chercheurs approfondissent leurs études dans l'utilisation des substances naturelles : les extraits de plantes et les huiles végétales. Ces substances, qualifiées d'inhibiteurs verts, sont d'une grande importance pour leur respect à l'environnement et par leur abondance dans la nature et leur biodégradabilité.

Mon travail, effectué au sein du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (*CERNE2D*), vient s'ajouter aux recherches scientifiques réalisées dans cet axe.

Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier *C38* par deux types d'inhibiteurs dont deux composés organiques synthétisés (*(Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one* et *(2Z)-(4-Chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one*) et l'huile végétale de Jojoba comme inhibiteur vert à différents milieux acides et à concentrations variées.

Organisation de la thèse

Cette thèse sera développée suivant le plan ci-dessous.

Le chapitre 1 est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion, et plus précisément ceux utilisés pour la protection de l'acier *C38* en milieu acide.

Le chapitre 2 présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisations mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le chapitre 3 concerne l'étude des comportements électrochimique et quantique de l'acier *C38* en présence de deux composés organiques (*(Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one* et *(2Z)-(4-Chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one*) en milieu acide *HCl* (1 M).

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'huile végétale de Jojoba (*HVJ*) sur la corrosion de l'acier *C38* en présence d'acide chlorhydrique *HCl* (1 M), sulfurique *H₂SO₄* (0,5 M) et phosphorique *H₃PO₄* (0,5 M).

Et pour clore le manuscrit, une **Conclusion générale** portera le point sur l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives à envisager pour améliorer les prochains travaux.

Chapitre 1

Corrosion et inhibition

Ce chapitre est consacré à la présentation de généralités sur l'inhibition de la corrosion et à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu acide.

1.1 La corrosion

La corrosion est un processus physicochimique interfacial irréversible des métaux et alliages vis-à-vis de leur milieu environnant. Elle résulte de la dégradation et détérioration du matériau ou de ses différentes propriétés [1, 2].

C'est un phénomène fondamental très complexe, qui joue un rôle déterminant dans l'économie. De nos jours, ce phénomène a pris une valeur importante en raison de l'utilisation croissante des métaux et alliages dans la technologie actuelle. En effet, le coût économique de la corrosion est énorme, et a été estimé à environ 2 à 4 % des produits bruts des pays industrialisés [3, 4].

En plus de ces coûts directs, des coûts indirects s'ajoutent, notamment la baisse du rendement, le risque de contamination et surdimensionnement, le remplacement des pièces corrodées. Tous ces éléments sont des événements fréquents par rapport à l'arrêt de production pendant que l'installation est non-opérationnelle.

1.2 Mode de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend de plusieurs facteurs :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, pression, ...),
- Sollicitations mécaniques (frottements, chocs, ...),
- La résistance à la corrosion n'est pas donc une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition électrochimique et la microstructure de celle-ci outre son comportement électrochimique [5].

La corrosion des matériaux métalliques se manifeste sous différents processus dont on peut citer : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique, la corrosion biologique et la corrosion liée aux facteurs mécaniques.

1.2.1 Corrosion chimique

Le mode chimique de la corrosion ou la corrosion sèche correspond à l'action directe d'un milieu gazeux ou liquide sur le métal [6].

C'est le type de corrosion où il n'y a pas d'intervention du courant électrique. Il se produit en l'absence d'électrolytes et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre le métal et l'oxydant.

1.2.2 Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est un phénomène d'oxydo-réduction très fréquent. Il est signe de transferts électroniques intervenant lors de l'immersion d'un métal dans une solution électrolytique. Ce contact se produit, généralement, d'une manière rapide et insidieuse, ce qui engendre la création d'électrons et, en conséquence, une circulation du courant électrique est nécessaire.

1.2.3 Corrosion biologique

C'est le résultat de l'action bactérienne sur le matériau métallique en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme biologique de ce type de corrosion produit des substances corrosives telles les acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 .

1.2.4 Corrosion liée aux facteurs mécaniques

En présence des sollicitations mécaniques (interne ou externe), des phénomènes de corrosion peuvent avoir lieu, notamment les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations, etc.

1.3 Inhibition de la corrosion

1.3.1 Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original de protection des matériaux métalliques contre la corrosion. Cette originalité émane du fait que le processus de traitement anticorrosif ne se limite pas au métal lui-même, mais se fait par l'intermédiaire de l'environnement corrosif.

La définition d'un inhibiteur n'est pas unique, néanmoins, l'Association Nationale des Ingénieurs de Corrosion aux Etats Unis (*NACE*) définit l'inhibiteur de corrosion comme étant « **Une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration** » [7]. Et conformément à 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** » [8].

Cependant, l'action particulière d'un inhibiteur s'avère complexe, parce qu'elle est fonction des concentrations mises en jeu, de la température, et fait intervenir le couple métal-milieu corrosif. Généralement, un inhibiteur doit répondre à certaines caractéristiques :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques de l'environnement corrosif ou du métal lui-même,
- Être efficace à faibles concentrations,
- Être stable vis-à-vis des oxydants présents dans le milieu et aux températures d'utilisation,
- Être compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux [9].

1.3.2 Les classes d'inhibiteurs

Généralement, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption, passivation, précipitation et élimination de l'agent corrosif) [10, 11].

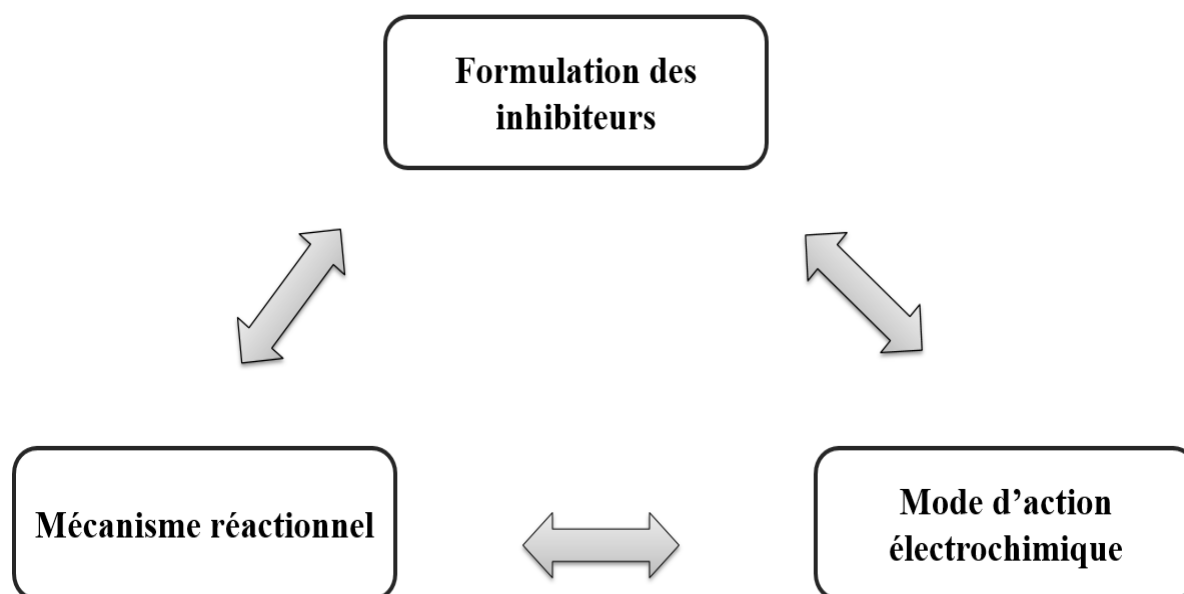


FIGURE 1.3.1 – Classement des inhibiteurs de la corrosion.

1.3.2.1 Composition chimique

Dans la classification relative à la formulation des inhibiteurs, on peut distinguer deux types d'inhibiteurs :

- Les inhibiteurs organiques :

L'efficacité d'utilisation des inhibiteurs organiques est liée à la présence du groupement polaire dans la structure moléculaire, qui s'adsorbe fortement à la surface du métal, ou simplement réagit avec le produit corrosif afin de former une couche protectrice.

Les composés organiques contenant des hétéro-atomes et de multiples liaisons dans leurs structures moléculaires ; l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, permettent une meilleure efficacité inhibitrice comparés à ceux ayant uniquement les atomes d'azote et de soufre. La caractéristique structurelle importante qui détermine l'adsorption de ces molécules sur la surface métallique réside dans la présence d'une seule paire d'électrons dans ces hétéro-atomes [12, 13, 14, 15].

- Les inhibiteurs inorganiques :

Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont largement utilisés en milieux neutre-alcalins et rarement en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution (anion ou cation) afin d'assurer une bonne efficacité d'inhibition. Les silicates, les phosphates, les chromates, les molybdates, sont les plus importants anions inhibiteurs minéraux de corrosion. Parmi, les cations inhibiteurs, on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

Actuellement, les inhibiteurs inorganiques sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité et leur emploi est limité à certains systèmes en circuit fermé [16, 17, 18].

1.3.2.2 Réactions partielles

Trois types d'inhibiteurs peuvent être différenciés selon la classification liée au

mécanisme réactionnel mis en jeu :

- Les inhibiteurs anodiques,
- Les inhibiteurs cathodiques,
- Les inhibiteurs mixtes.

Les inhibiteurs forment une sorte de couche barrière sur la surface métallique, modifiant ainsi le type de réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction du proton H_3O^+ en milieu acide) [19].

○ **Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité/concentration suffisante. Sinon, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Comme l'indique l'allure de la courbe dans la figure 1.3.2 suivante :

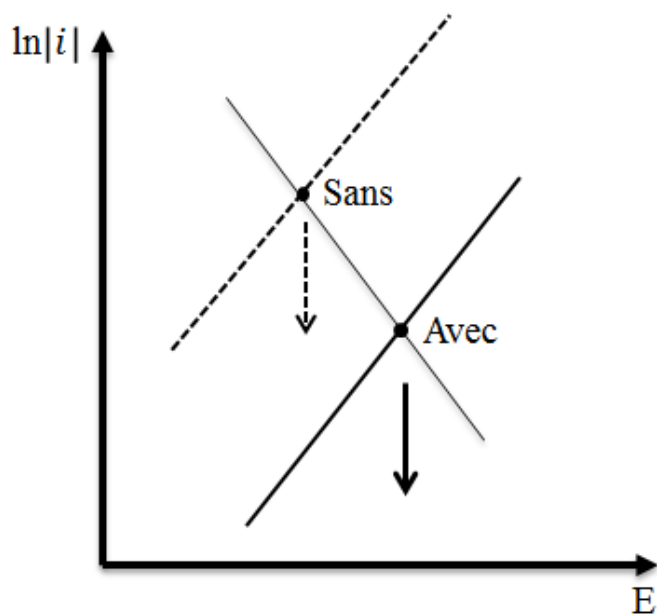


FIGURE 1.3.2 – Action d'un inhibiteur anodique

○ **Les inhibiteurs cathodiques :**

En revanche, l'action des inhibiteurs cathodiques diminue la densité de courant de réduction et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques puisqu'ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Comme indiqué dans la figure 1.3.3.

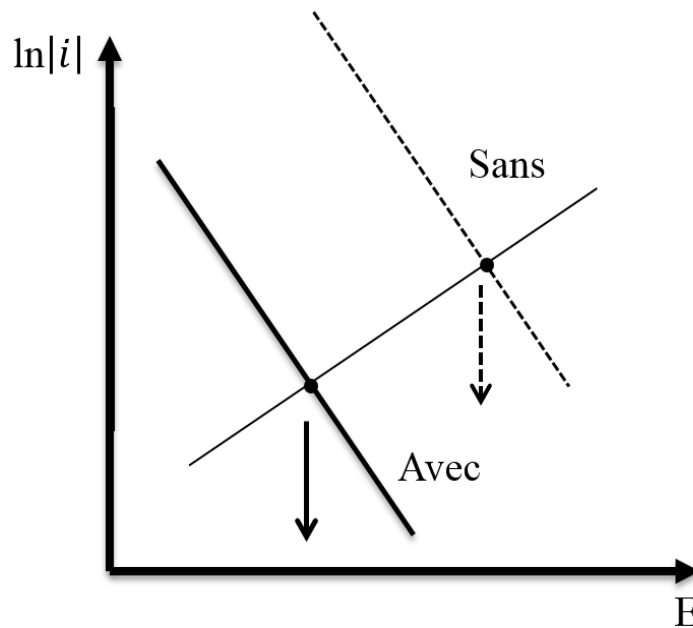


FIGURE 1.3.3 – Action d'un inhibiteur cathodique.

Les inhibiteurs cathodiques sont solubles au pH moyen de l'eau, cependant ils arrivent à créer une couche protectrice sur les surfaces cathodiques par la production d'un composé avec un pH élevé insoluble et isolant électriquement. En effet, la réduction cathodique de l'oxygène entraîne la production d'ions hydroxydes (OH^-)

C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les inhibiteurs cathodiques sont généralement utilisés pour renforcer l'action d'autres types d'inhibiteurs.

◦ **Les inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes ont la particularité de diminuer la vitesse des réactions partielles anodiques et cathodiques accompagnée d'une faible variation, voire nulle, du potentiel de corrosion [20]. Comme indiqué dans la figure 1.3.4.

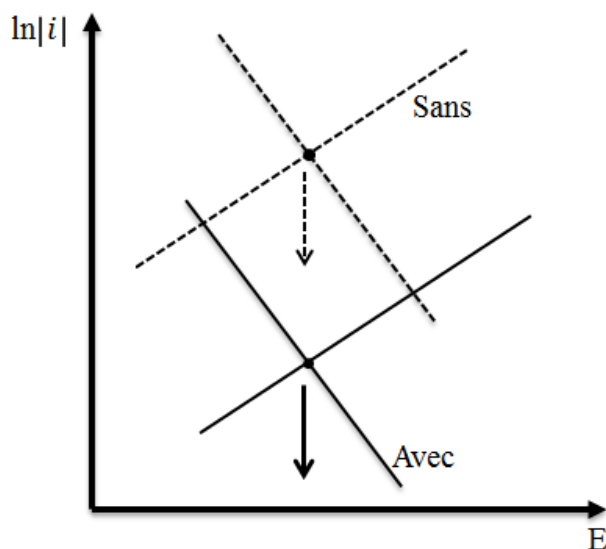


FIGURE 1.3.4 – Action d'un inhibiteur mixte.

1.3.2.3 Mécanisme réactionnel

Selon la classification liée au mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par :

- Adsorption,
- Passivation,
- Précipitation ou élimination de l'agent corrosif.

Généralement, les inhibiteurs agissant par adsorption se fixent sur la surface du métal empêchant ainsi l'action du milieu agressif. Cette fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Les inhibiteurs organiques font partie

de la plus grande catégorie des inhibiteurs agissants par adsorption. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la chimisorption et la physisorption.

L'adsorption chimique est le mécanisme le plus fréquent et conduit à une efficacité inhibitrice plus importante. Elle résulte de la mise en commun des électrons entre les orbitales du métal et la partie polaire de la molécule d'inhibiteur. Ceci induit la formation de liaisons chimiques bien plus stables puisqu'elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Par conséquent, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface [21, 22].

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, qui dépend de la température et est caractérisé par une grande énergie d'activation [23].

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [23] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels.

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant [24, 25] :

$$O < N < S < S_e < P$$

Par contre, l'adsorption physique appelée aussi physisorption, conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de liaisons sont à distinguer :

- Les liaisons de Van der Waals ou forces de dispersion (toujours présentes),
- Les liaisons polaires qui dépendent des charges de surface et de l'inhibiteur,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé [26].

Les inhibiteurs qui agissent par passivation sont en général les inhibiteurs mi-

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

Les inhibiteurs intervenant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel composé de sels minéraux ou encore de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il est objet de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [27].

1.4 Pouvoir protecteur des films formés

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

$$\text{Pouvoir protecteur } \% = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} * 100 \quad (1.4.1)$$

où :

- i_{corr}^{inh} représente le courant de corrosion en présence de l'inhibiteur,
- i_{corr} représente le courant de corrosion en absence de l'inhibiteur.

Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant des études électrochimiques (voir chapitre 2).

1.5 Les isothermes d'adsorption

L'adsorption des inhibiteurs sur les surfaces métalliques est généralement décrite par les isothermes d'adsorption. Il est largement reconnu que les isothermes d'adsorption fournissent des indications utiles sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion et sur la nature des interactions inhibiteurs-métaux.

L'isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [28, 29, 30].

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption existent, toutefois, l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Temkin et celle de Frumkin sont les plus couramment utilisés. Dans ce qui suit, nous décrivons succinctement ces isothermes, tout en explicitant les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

1.5.1 L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est en général un modèle d'adsorption le plus simple pour décrire des systèmes réels, bien que les hypothèses ayant conduit à son établissement ne soient pas complètement vérifiées, l'isotherme de Langmuir décrit de manière assez précise l'adsorption d'un soluté sur une matrice solide [31]. Ce modèle suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une mono-couche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que $(1 - \theta)$: fraction non-recouverte réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport $\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = A.C_{inh} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (1.5.1)$$

où :

- A est une constante indépendante de la température,
- C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur en solution.
- ΔG_{ads} est l'énergie libre d'adsorption.

Expérimentalement, la variation de $\ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)$ en fonction de $\ln C_{inh}$ est une

droite de pente égale à l'unité.

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface, un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. Outre, on néglige les interactions entre particules adsorbées et l'énergie d'adsorption est constante [32, 33].

La vitesse d'adsorption est donc proportionnelle à la concentration C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupés $(1 - \theta)$:

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (1.5.2)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés :

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (1.5.3)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$\begin{aligned} V_{ads} &= V_{des} \\ K_{ads}(1 - \theta).C_{inh} &= \theta.K_{des} \\ \frac{\theta}{(1 - \theta)} \frac{K_{des}}{K_{ads}} C_{inh} &= bC_{inh} \end{aligned} \quad (1.5.4)$$

Le taux de recouvrement θ de la surface en fonction de b , le coefficient d'adsorption, est donné par la formule :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (1.5.5)$$

Une séparation de charge est également observée lors du contact du métal avec un électrolyte. Cependant, la distribution des charges à l'interface dépend de :

- Propriétés électroniques du solide,
- Adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés,
- Chimisorption d'anions.

Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend alors du

potentiel et de la nature chimique des ions présents, la neutralité électrique reste toujours une condition valable [34].

Par définition, la double couche correspond à la région inter-faciale où il se produit une séparation des charges à neutralité électrique exige, qu'en valeur absolue, la charge du métal par unité de surface (q_m) équivaut à celle de l'électrolyte adjacent (q_s) et que leurs signes soient opposés.

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance dite résistance de transfert de charges [35].

Un modèle simple permet de relier la capacité de la double couche d'un métal au recouvrement de sa surface par l'inhibiteur. On considère que la capacité de la double couche en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes : la capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur $C_{dl,\theta=0}$ multipliée par la fraction de surface non couverte ($1 - \theta$), et la capacité de la double couche d'une surface couverte $C_{dl,\theta=1}$ multipliée par le recouvrement θ .

Le taux de recouvrement θ est calculé à partir de la formule suivante :

$$\theta = \frac{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta}}{C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta=1}} \quad (1.5.6)$$

On peut aussi déterminer θ en mesurant la densité de courant de corrosion, dont la valeur est normalement plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surface couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition, la densité de courant de corrosion d'une électrode partiellement recouverte i_{corr} vaut :

$$i_{corr,\theta} = (1 - \theta).i_{corr,\theta=0} + \theta.i_{corr,\theta=1} \quad (1.5.7)$$

où :

- $i_{corr,\theta=0}$ représente la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur,
- $i_{corr,\theta=1}$ est la densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte .

On obtient :

$$\theta = \frac{i_{corr,\theta=0} - i_{corr,\theta}}{i_{corr,\theta=0} - i_{corr,\theta=1}} \quad (1.5.8)$$

1.5.2 L'isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont des fonctions de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[a(\theta - 1)]} \quad (1.5.9)$$

où :

- a est une constante d'interaction entre particules adsorbées,
- b désigne le coefficient d'adsorption,
- C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général, très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

1.5.3 L'isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et suppose que des interactions latérales existent entre les molécules adsorbées. Ce type d'isotherme peut être exprimée par la relation :

$$kC_{inh} = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \exp(-f\theta) \quad (1.5.10)$$

où :

- k est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption,
- C_{inh} est la concentration en produit adsorbé,
- f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption en fonction de θ .

L'allure de la courbe $\theta = f(\log C_{inh})$ a la forme d'un « S ». Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface.

La constante k est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$k = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (1.5.11)$$

L'isotherme de Frumkin peut être considérée comme le cas général dont les isothermes de Langmuir ($f = 0$) et Temkin quand ($f \gg 0$).

1.6 Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone

1.6.1 Structure moléculaire des inhibiteurs en milieu acide

Parmi les inhibiteurs les mieux réputés pour les milieux acides, nous trouvons plusieurs composés et substances organiques.

Nous pouvons citer comme exemple les molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [36]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans influencer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils figent les sites et tendent à freiner la corrosion, par réduction de sa vitesse de réaction aussi bien cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Il est à signaler que la structure moléculaire et la concentration de l'inhibiteur agissent fortement sur son efficacité inhibitrice.

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure 1.6.1).

Notons qu'une formation de chélates peut avoir lieu à la surface du métal quand

le composé organique contient plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent former des liaisons avec les atomes du métal. Nous parlons ainsi du phénomène de chélation ou du pontage [37] dans la figure 1.6.1 ci-dessous :

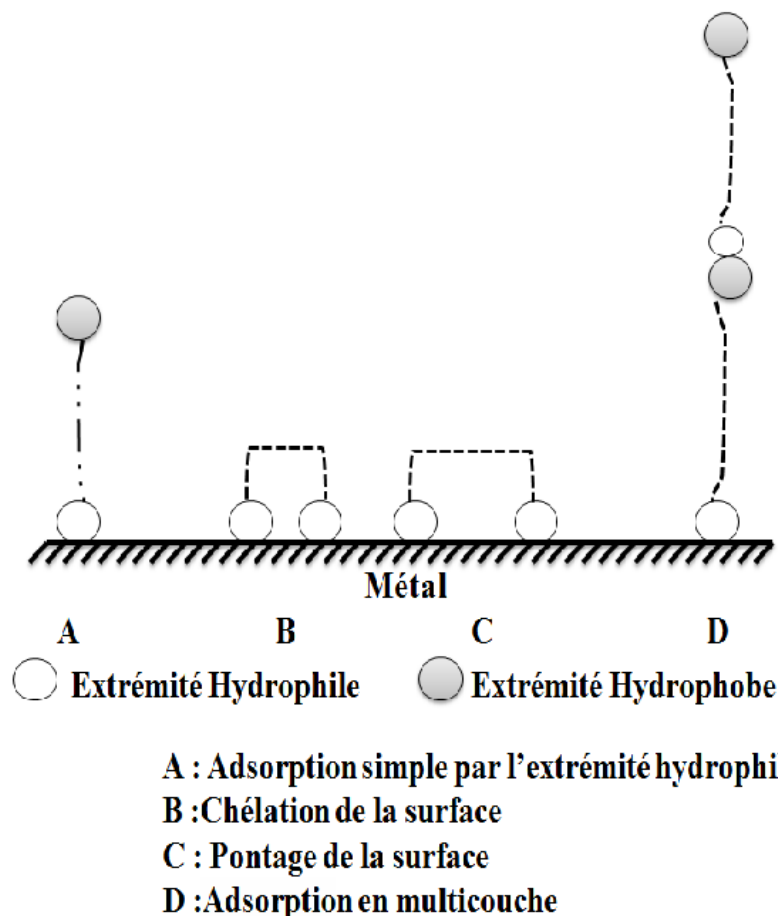


FIGURE 1.6.1 – Modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous citons :

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [38, 39],
- L'influence exercée par le poids moléculaire,

- L'importance de la configuration moléculaire,
- L'influence de la nature des substituants.

1.6.2 Les inhibiteurs naturels

Dans le contexte économique actuel, l'industrie moderne utilise des inhibiteurs synthétisés issus de matières premières peu coûteuses. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques à la vie sur terre et nuisibles à l'environnement. En général, ils peuvent causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, et bien-entendu des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [40].

La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. N'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. Ceci a poussé les scientifiques à approfondir leurs recherches afin de trouver des inhibiteurs alternatifs plus respectueux à l'environnement. Les huiles végétales, faisant partie de ces inhibiteurs alternatifs et à base de substances naturelles, ont été la voie du salut en assurant l'effet inhibiteur désiré vis-à-vis des métaux et des alliages.

Comme la superficie totale de la flore terrestre dépasse 30% des terres de la planète, les plantes ont été la source de composés d'origine naturelle. Quelques-unes de ses structures moléculaires s'avèrent être complexes possédant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [41, 42, 43, 44].

L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [45, 46, 47, 48, 49, 50].

1.6.3 Utilisation de l'acier au carbone dans différents milieux acides

Les aciers au carbone sont largement utilisés en d'innombrables applications dans l'industrie pour des fins structurelles et mécaniques. Leur usage s'étend des

grands œuvres (la construction d'immeubles ou des grands engins, etc.) jusqu'aux plus fines applications (dans les boîtes de conserves alimentaires, les composés électroniques, la production pétrolière, le raffinage des pipelines, etc.).

Suite à de nombreuses sollicitations extérieures agressives, les aciers deviennent vulnérables face à la corrosion acide.

Etant donnée la large utilisation des solutions acides dans l'industrie chimique, notamment dans les bains de décapage des métaux et lors du nettoyage des installations industrielles [51, 52, 53, 54], l'étude de l'inhibition de la corrosion des matériaux est devenue un domaine de recherche très attractif et qui fait l'objet de plusieurs subventions scientifiques.

Dans ce contexte, de pertinents travaux concernant l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans différents milieux acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide phosphorique (H_3PO_4), ont été réalisés :

- L'acide chlorhydrique HCl :

L'étude menée par Gupta et al. sur l'inhibition de l'acier au carbone en milieu HCl 1 M a montré que les dérivés de pyrazolo (3,4 - b) sont de bons inhibiteurs, que l'inhibition est de type mixte et que l'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [55].

Anupama et al. ont réalisé des études électrochimiques et d'adsorption des extraits des feuilles de *Pimenta dioica* agissant comme inhibiteur pour l'acier C38 en milieu HCl 0,5 M et 1 M. Leurs résultats ont démontré que l'extrait des feuilles de *Pimenta dioica* a une excellente efficacité. Et également, l'inhibition est de type mixte et suit l'isotherme de Langmuir [52].

Quant à Odewunmi et al. [56], ils ont étudié l'effet de L-Citrulline et de l'extrait de l'écorce de pastèque (HCl 1 M). L'efficacité de ces composantes a atteint 46 et 90 % respectivement pour une concentration très élevée de l'ordre de (1000 ppm). Ainsi l'effet d'inhibition de L-Citrulline et de l'extrait de l'écorce de pastèque se produit par physisorption sur la surface de l'acier, et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin [56]. Muthukrishnan et al [57], ont étudié l'inhibition de l'acier au carbone par l'extrait des feuilles de *Ficus Hispda*, les résultats obte-

nus ont prouvé que l'efficacité inhibitrice du produit extrait a atteint 90 % pour une concentration de 250 ppm à une température de l'ordre de 308 °K. D'autres recherches sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par différents composés tels que l'extrait du zeste d'orange [58], l'huile essentielle de l'*Artemisia Mesatlantica* [59], les alcaloïdes extraits à partir de *Retama Monosperma* [60], Xanthan gum [61] ont obtenu des efficacités inhibitrices similaires.

○ L'acide sulfurique H_2SO_4 :

Plusieurs études ont été effectuées sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu sulfurique. Xianghong Li et Xiaoguang Xie ont montré que les dérivés d'aminopyrimidine (2-aminopyrimidine (AP) et 2,4-diaminopyrimidine (DAP)) ont une bonne efficacité qui atteint 81 % pour AP et 92 % pour DAP en milieu H_2SO_4 0,5 M. Et que ces deux dérivées ont le comportement d'inhibiteurs de type mixte. Leurs adsorptions obéissent à l'isotherme de Langmuir [62]. De même, l'étude de Ben Hmamou et al sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu sulfurique 0,5 M par un nouveau dérivé pyrazolique, a enregistré une bonne efficacité, et que l'inhibiteur est de type mixte [63].

D'autres travaux dans le milieu sulfurique ont été réalisés par Shuka et al., en utilisant le N- (6-methoxyquinolin-8-yl)-pentane-1,4-diamine comme inhibiteur [64] et par Anusuya et al. [65] qui ont montré que l'effet inhibiteur élevé est attribué à l'adsorption adhérente des molécules inhibitrices sur la surface du métal par la formation d'une couche protectrice. Il a été remarqué que ces molécules sont de bons inhibiteurs de corrosion dans l'acide sulfurique.

○ L'acide phosphorique H_3PO_4 :

L'acide phosphorique est largement utilisé dans la production de produits fertilisants et traitement de surface des aciers tels que le polissage électrochimique et électrolytique, la coloration chimique, la phosphatation, passivation et nettoyage de surface [66, 67, 68]. Ainsi est née l'idée de protéger les matériaux en acier utilisés dans l'industrie phosphorique. Cependant, peu de travaux concernant l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone ont été réalisés dans ce milieu. Hegazy et al. ont

reporté que les dérivés 1-Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl)imino)méthyl)pyridine-1-ium bromide synthétisés sont de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone et que l'efficacité inhibitrice du produit testé est de l'ordre de 95 % pour une concentration de $5.10^{-3} M$ [69]. Une efficacité similaire de l'ordre de 97% pour une concentration de $5.10^{-3} M$ d'un surfactant à base de triazole comme inhibiteur de corrosion est enregistrée dans une autre étude par le même chercheur [70]. Quant à Yaro et al., ils ont utilisé le jus d'abricot comme inhibiteur de corrosion dans une solution H_3PO_4 1 M à différentes températures. Une efficacité de 72 % est obtenue pour une concentration de 40 gl^{-1} de jus d'abricot.

Les études sur l'adsorption ont montré que l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir et que le taux de corrosion est influencé par la température et la concentration de l'inhibiteur [71]. Özcan et al. ont, par ailleurs, étudié l'effet de barbituriques comme inhibiteur de l'acier au carbone en présence de l'acide phosphorique 1 M, et ont obtenus des résultats similaires [72].

1.7 L'huile végétale de Jojoba

Le Jojoba (*Simmondsia chinensis*) est un arbuste vivace qui pousse naturellement dans les déserts. L'intérêt majeur pour le jojoba découle essentiellement des propriétés exceptionnelles de l'huile extraite de ses graines qui diffèrent de toutes les huiles de graines connues [73, 74].

Dans certains pays, l'huile de jojoba est de plus en plus utilisée à des fins industrielles, en particulier dans les produits cosmétiques, para/pharmaceutiques, des produits alimentaires, des isolants électriques, des lubrifiants à haute pression, des plastifiants, retardateurs de feu, et coupage du métal dans l'industrie automobile [75] et pleins d'autres applications [76, 77, 78].

La composition de l'huile de jojoba a des particularités différentes par rapport à d'autres huiles végétales dont les acides gras contiennent, pour la plupart, 16 à 18 atomes de carbone ce qu'on peut voir dans le tableau 1.1.

L'huile de jojoba se compose principalement d'acides gras et d'alcools ayant 18, 20, 22 et 24 atomes de carbone mono-insaturés [79]. Ces composants étant

combinés, créent des esters à chaîne linéaire avec deux insaturations contenant 38 à 44 atomes de carbone [80]. Le principal acide gras est l'acide gondoïque (cis-11-eicosénoïque), suivi de l'acide érucique (cis-13-docosénoïque) et l'acide oléique (cis-9-octadécénoïque) [81], ce qui est présenté dans les tableaux 1.2 et 1.3.

TABLE 1.1 – Composition en acide gras (%).

Acides	Non-oxydée	Oxydée
<i>C</i> 16 : 0 Acide Palmitique	0,63	0,58
<i>C</i> 16 : 1 Acide Palmitoléique	0,09	0,11
<i>C</i> 18 : 0 Acide Stéarique	0,09	0,06
<i>C</i> 18 : 1 Acide Oléique	5,89	4,27
<i>C</i> 18 : 2	0,08	-
<i>C</i> 18 : 3	0,14	-
<i>C</i> 20 : 0 Acide Arachidique	0,48	0,97
<i>C</i> 20 : 1 Acide Gadoléique	35,97	23,31
<i>C</i> 22 : 1 Acide érucique	34,57	21,43

TABLE 1.2 – Composition d'Ester cireux (%).

	Non-oxydée	Oxydée
<i>C</i> 36	20,87	34,20
<i>C</i> 38	7,85	3,92
<i>C</i> 40	0,45	0,74
<i>C</i> 42	22,60	26,81
<i>C</i> 44	0,78	0,51
<i>C</i> 46	4,40	4,52

TABLE 1.3 – Propriétés de l'huile de Jojoba.

Propriétés	Valeurs
Point de fusion ($^{\circ}C$)	9
Densité (g/ml)	0,862
Indice de l'Iode ($g/100gr$)	38
Valeur de l'acide	0,36
Viscosité (cSt)	26,6
Moisissure (%)	0,03
CFPP ($^{\circ}C$)	10
Stabilité d'oxydation	41,3

1.7.1 Utilisation de l'huile de Jojoba comme inhibiteur de corrosion en milieu acide

Chetouani et al. ont étudié l'inhibition de la corrosion du Fer en milieu chlorhydrique HCl (1 M) par l'huile essentielle de jojoba en utilisant la mesure de perte de poids et les méthodes de polarisation électrochimiques [82].

Les résultats expérimentaux ont montrés que l'efficacité inhibitrice de l'huile de jojoba augmente significativement avec l'augmentation des concentrations pour atteindre une valeur maximale de 100 % à $0,515\text{ g/l}^{-1}$ et que l'effet de la température diminue légèrement l'effet inhibiteur de l'huile. Ainsi, l'huile de jojoba agit essentiellement comme un inhibiteur de type cathodique sans modifier le mécanisme de dégagement d'hydrogène. L'adsorption de l'huile sur la surface du matériau suit le modèle d'isotherme de Frumkin.

1.8 Utilisation des composés organiques synthétiques comme inhibiteurs de corrosion

Les molécules contenant des hétéro-cycles présentent un grand intérêt du fait que ces molécules constituent le squelette de base pour une vaste variété de composés à usage chimique, biologique, pharmacologique et industriel [83, 84, 85]. Etant donné que les deux-tiers des composés organiques, connus dans la littérature, sont des hétéro-cycles [86]. La mise en évidence des activités, très variées, de la majorité de ces molécules, encourage les chercheurs à synthétiser de nouvelles séries de produits hétérocycliques.

En particulier, les benzothiazines dérivent de trois structures de base qui ont en commun un noyau benzénique uni à un hétérocycle à six atomes contenant, en plus de l'atome d'azote, un atome de soufre, et qui ne diffèrent que par la position de l'atome de soufre [108] sur l'hétéro-cycle hexagonal (figure 1.8.1).

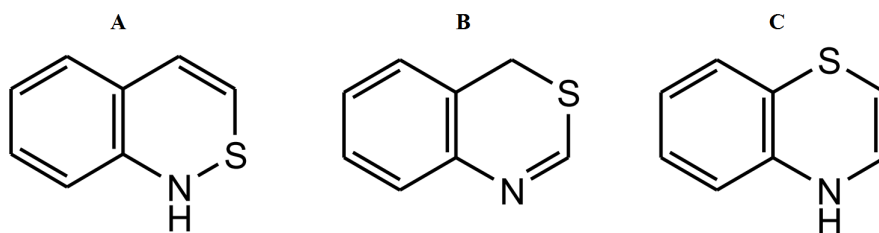


FIGURE 1.8.1 – Les trois structures de base des Benzothiazines.

Les dérivés de la benzothiazine [5-7] en particulier, ont largement été étudiés dans différents domaines de la chimie, y compris les industries chimiques et pharmaceutiques. Ainsi, ces dérivés benzothiaziniques présentent plusieurs sites actifs, leur conférant une grande réactivité, faisant de ces hétérocycles d'excellents pré-curseurs dans la synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques susceptibles de présenter d'intéressantes propriétés anti-Inflammatoires [87], analgésiques [88], antipyrétiques [89], antimicrobiennes [90], antivirales [91], herbicides [92], fongicides [93], anti-cancéreux [94], antidiabétique [95], anti-hypertensive [96] et antioxydantes [97]. Ces dérivés ont également été rapportés comme intermédiaires de synthèse pour d'autres médicaments [98], et comme inhibiteurs de corrosion [99, 100, 101].

Les molécules contenant la structure de base, 1,4 – *benzothiazin* ont une vaste gamme d'applications biologiques. Nous proposons quelques exemples de composés utilisés comme antihypertenseur [102], semotiadil (D), agent antirhumatismal *MX* – 68 (*E*), antagonistes du calcium (*F*) [103] antifongiques (*G*) [104], β – *AR* antagonistes (*H*) [105] (figure 1.8.2).

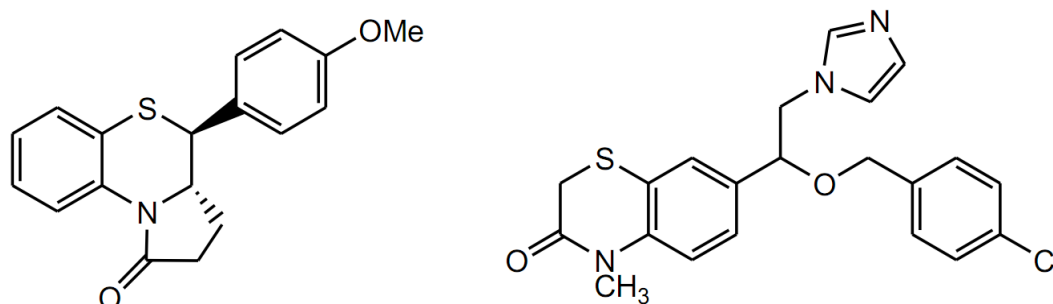


FIGURE 1.8.2 – Molécules contenant la structure benzothiazinique.

1.9 Conclusion

L'étude des inhibiteurs de corrosion reste un axe d'une grande importance aussi bien sur le plan scientifique qu'économique vu le rôle que joue ces inhibiteurs dans la protection contre la corrosion métallique. Ils s'avèrent être l'unique moyen, jusqu'à présent, d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui fait de leur utilisation une méthode de contrôle facile d'emploi et moins coûteuse à condition que les produits utilisés ne soient d'un coût élevé.

Durant plusieurs décennies, de multiples études et recherches scientifiques se sont focalisées sur l'étude de la corrosion par inhibiteurs de tout genre. Le fruit de tous ces impressionnants travaux se résume dans l'idée de proposer des substances (produits) ou des mélanges de produits bien définis variant selon le but à atteindre et selon les matériaux utilisés ou à protéger qui correspondent, généralement, à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés.

Tout de même, il est à signaler que ces produits peuvent être néfastes à l'environnement y inclus l'homme (toxicité élevée) puisque la majorité de ces composés sont des substances chimiques synthétiques qui peuvent être très coûteux.

Ainsi, étant donné les différents types de corrosion et les divers métaux dits "victimes de la corrosion", tous les cas de corrosion restent cependant très différents, et il est donc impératif d'avoir toutes les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, etc. afin de mieux les utiliser, les adapter voire même les perfectionner tout en ayant une assez bonne marge de sécurité.

Dans ce chapitre, nous avons abordé l'aspect général de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans différents milieux acides tels que l'acide chlorhydrique HCl , sulfurique H_2SO_4 , et phosphorique H_3PO_4 . Il s'avère que l'exploitation des huiles végétales dans la protection contre la corrosion reste très modeste.

Pour y remédier, nous proposons d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans trois milieux acides en utilisant deux types d'inhibiteurs organique et inorganique appelés inhibiteurs verts. Cette étude consiste à évaluer le pouvoir inhibiteur de nos inhibiteurs par différentes méthodes : gravimétrie, courbe intensité-potentiel et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans le chapitre 2 suivant, nous exposons les techniques et conditions expérimentales utilisées.

Chapitre 2

Techniques et conditions expérimentales

Nous allons présenter, dans ce chapitre, les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de corrosion, nous avons fixé une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité de nos résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs.

2.1 Matériau et techniques

2.1.1 Matériau étudié

Les métaux ferreux sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur abondance dans la nature à coût faible et aussi pour leur aspect solide/rigide. Ils trouvent une large application dans les secteurs des services publics, de l'alimentation, de la chimie et de la pétrochimie, même s'ils sont facilement affectés par l'environnement agressif.

Le matériau testé dans notre étude est l'acier *C38*, la lettre *C* signifie qu'il s'agit d'un acier non-allié de nature fine et qui a d'étroites fourchettes d'analyses.

La composition massique de l'acier C38 est donnée dans le tableau 2.1 suivant :

TABLE 2.1 – Composition massique de l'acier C38

Éléments (autre que le Fer)	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu
Teneur %	0,37	0,66	0,27	0,02	0,015	0,002	0,21	0,02	0,22

Les teneurs de Mn , Si , S , P , Cu , Al , N et O sont relativement faibles (quelques millièmes de %). Ce qui nous permet de se baser sur le diagramme du Fer-Carbone. La présence de faibles teneurs de ces éléments déplace très peu les frontières. Toutefois, elle affecte considérablement le comportement mécanique de l'acier.

La composition a été vérifiée après attaque métallographique de la surface de l'acier C38.

Les différentes phases constitutives ont pu être mises en évidence. L'attaque est effectuée par trempage de l'acier pendant quelques secondes, préalablement poli, dans une solution de mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport $3/100$ (dite nital) [106]. Les deux phases en présence paraissent clairement dans l'image du microscope électronique à balayage figure 2.1.1. La ferrite ou phase α apparaît bien plus claire que la perlite, constituée de ferrite et de cémentite ($\alpha + Fe_3C$).

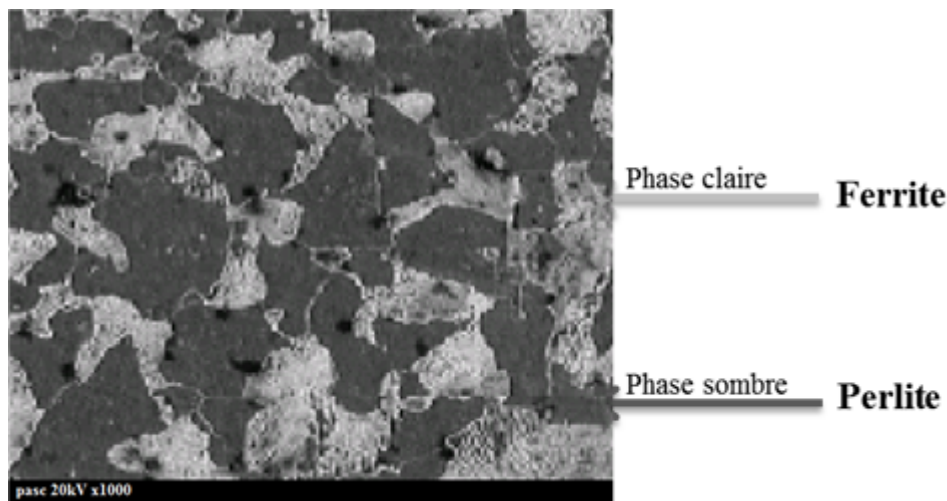


FIGURE 2.1.1 – Micrographie de la surface de l'acier C38($\times 1000$)

2.1.2 Préparation de l'échantillon

Pour garantir une bonne reproductibilité et fiabilité des résultats, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine *SiC* (grade 120 – 600 – 1200) suivi d'un rinçage à l'eau bidistillée, puis un dégraissage dans l'éthanol sous ultrasons et enfin l'échantillon est séché sous un flux d'air.

2.1.3 Milieu d'étude

La solution corrosive est constituée de *HCl* 1 *M*, obtenue par dilution à partir de l'acide Chlorhydrique commercial (37 %).

Les inhibiteurs testés dans notre étude sont composés de deux types :

- L'huile végétale de jojoba obtenue par pression à froid non raffinée.
- Les molécules organiques testées dans cette étude représentent une série de benzothiazin dont les structures sont représentées dans la figure 2.1.2 suivante :

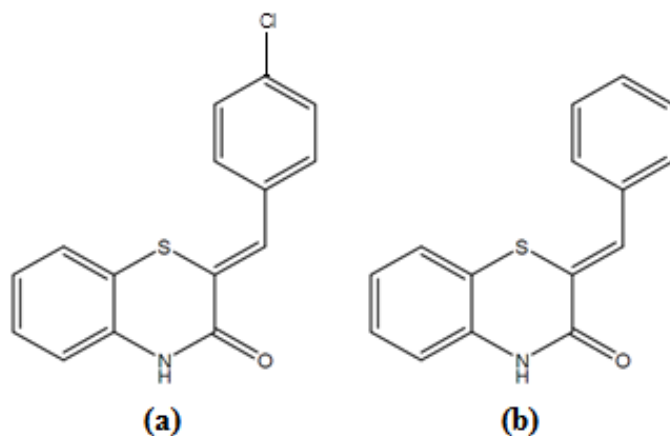


FIGURE 2.1.2 – Structures chimiques des inhibiteurs organiques :

(a) : (2*Z*)-(4-chlorobenzylidene) –2*H* – [1, 4]– benzothiazin-3(4*H*) – one

(b) : (Z)-(2-benzylidene)-2*H* – [1, 4]– benzothiazin-3(4*H*)-one

2.2 Les méthodes d'évaluation de la corrosion

2.2.1 Les techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques nous permettent d'appréhender l'étude selon deux points de vue. Le premier point où la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement. Ou par un aspect plus quantitatif qui permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant ainsi l'état du système.

Ces techniques peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires : Elles permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment en équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples dans la solution [107].
- Méthodes transitoires : Elles se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué. Qu'il soit une impulsion, un balayage ou une modulation.

2.2.2 Suivi du potentiel en circuit ouvert

La technique du potentiel d'abandon ou potentiel libre, apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, . . . Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

2.2.3 Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires constituent une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à

l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode comme sur la figure 2.2.1.

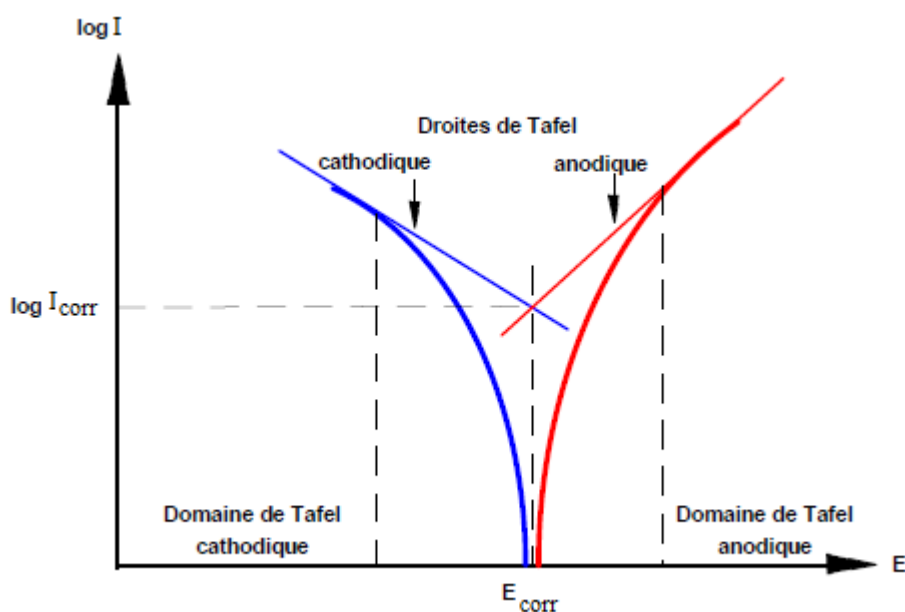


FIGURE 2.2.1 – Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [108]. Cependant, il est important de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [109].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résis-

tance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel. Les pentes cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) de Tafel 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 E est calculée en appliquant la relation :

$$E \% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (2.2.1)$$

où : i'_{corr} et i_{corr} représentent, respectivement, les densités de corrosion avec et sans inhibiteur.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat *PGZ 301* piloté par un ordinateur et traité par le logiciel d'analyse *Voltmaster 4.0*. Ce potentiostat est connecté à une cellule conventionnelle à trois électrodes. L'acier au carbone *C38* comme électrode de travail (*ET*) d'une surface de 1 cm^2 . Une électrode au calomel saturée *Hg/Hg₂Cl₂/KCl* utilisée comme électrode de référence (*SCE*). La contre-électrode (*CE*) est une plaque de platine d'une surface de 1 cm^2 .

L'électrolyte est une solution d'acide (chlorhydrique 1 M / sulfurique $0,5 \text{ M}$ / phosphorique $0,5 \text{ M}$) maintenue à 25°C . L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (*ECS*), qui est disposée dans un récipient en verre rempli d'électrolyte, en contact avec la cellule par un capillaire fin (capillaire de Luggin) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 30 mV.min^{-1} , de -1000 mV jusqu'à 500 mV/ECS . Le potentiel de l'électrode de travail (*ET*) atteint sa stabilité après une attente de 30 min ; les mesures peuvent alors être effectuées (figure 2.2.2).

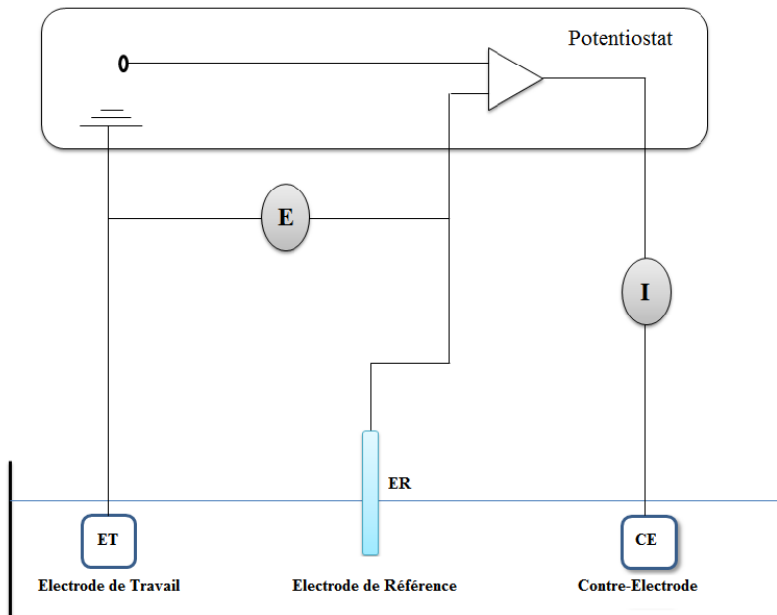


FIGURE 2.2.2 – Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

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

2.2.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu [110]. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique augmente.

1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la figure 2.2.3, afin de travailler dans un domaine linéaire [111].

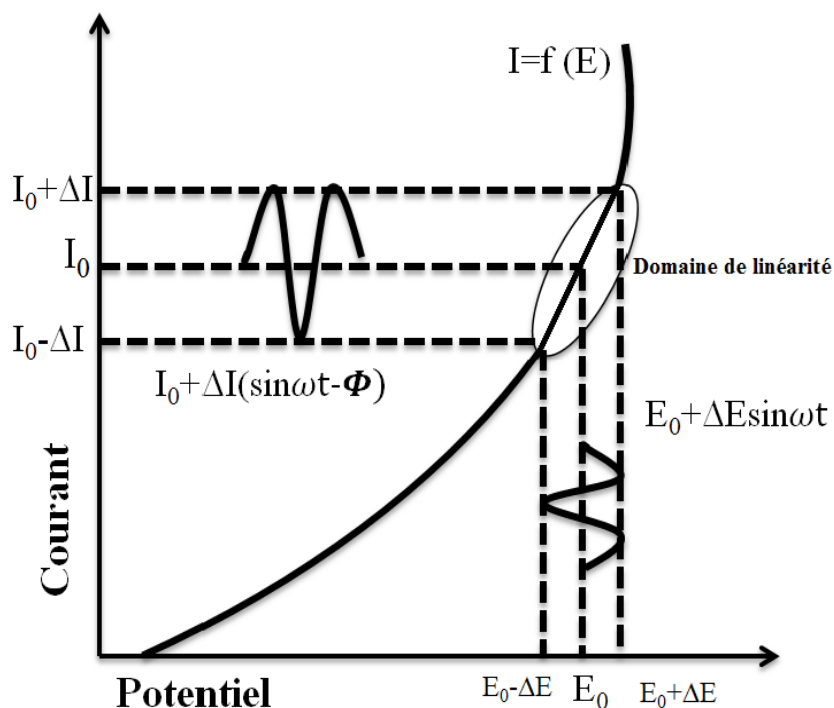


FIGURE 2.2.3 – Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Le mode de perturbation dépend du système électrochimique, plus précisément, de la forme de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera prépondérant lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent engendrer une dégradation du matériau étudié.

En mode potentiostatique, un signal perturbateur de forme sinusoïdale ΔE de fréquence $f = \omega/2\pi$ engendrera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale

et de même fréquence également mais avec un déphasage noté φ par rapport au potentiel [111] :

$$\begin{cases} \Delta E = |\Delta E| \sin(2\pi ft) \\ \Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \varphi) \end{cases} \quad (2.2.2)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ avec :

$$\begin{cases} Z(\omega) = Re(Z(\omega)) + Im(Z(\omega)) \\ |Z(\omega)| = \sqrt{Re(Z(\omega))^2 + Im(Z(\omega))^2} \end{cases} \quad (2.2.3)$$

L'analyse des données d'impédance est couramment effectuée sur une large gamme de fréquences à l'aide des diagrammes complexes de Nyquist ou celui de Bode afin de déterminer les composants individuels d'un modèle de circuit électrique équivalent représentant l'interface métal/électrolyte. Les changements relatifs dans les valeurs de ces composants, tels que la résistance du film R_p , capacité C_p de la double couche du substrat Cd et la résistance R_t de transfert de charge sur le temps d'immersion de l'échantillon peuvent fournir des informations précieuses sur les étapes impliquées dans la dégradation de la corrosion du métal, ainsi que fournir un moyen quantitatif de comparer les performances des différents échantillons [112].

2. Représentations graphiques

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour la présentation graphique et l'exploitation des données d'impédance complexe sur une large gamme de fréquences. Il s'agit généralement des diagrammes fréquentiels de Nyquist et de Bode.

- Le diagramme de Nyquist représente graphiquement la partie imaginaire de l'impédance $-Im(Z(\omega))$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Re(Z(\omega))$ pour différentes fréquences que représente la figure 2.2.4 ci-dessous. Il est à rappeler que les parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe dépendent des composants des circuits étudiés (figure 2.2.6).

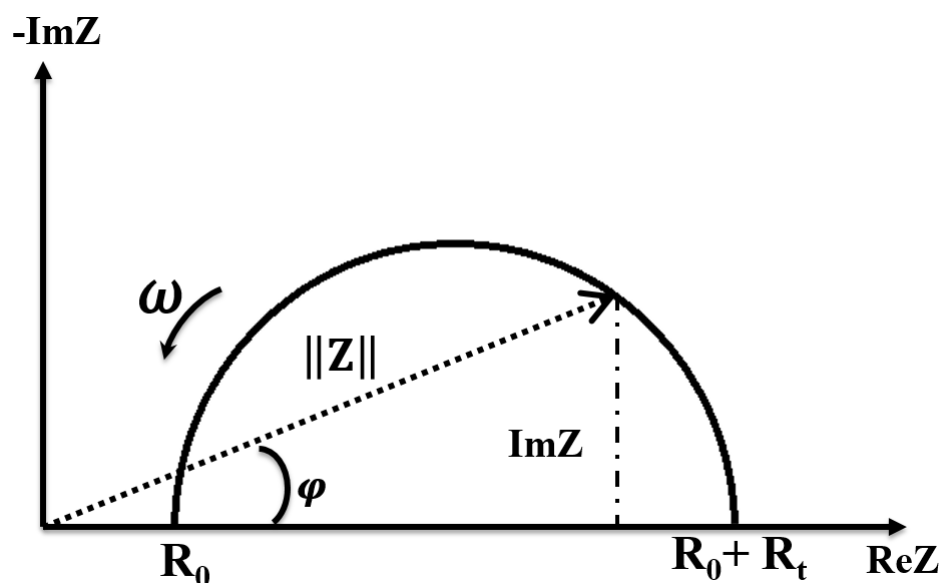


FIGURE 2.2.4 – Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/Solution.

- Le diagramme de Bode est une représentation graphique fréquentielle. Il est composé de deux graphes. Le premier représente le gain qui est le module d'impédance $|Z|$ et le deuxième représente la phase $\varphi = \arctg\left(\frac{\text{Im}g(Z(\omega))}{\text{Re}(Z(\omega))}\right)$.

Ces deux graphes sont tracés selon l'échelle logarithmique de la fréquence. La figure 2.2.5, ci-dessous, en illustre bien un exemple.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

Le but de ces méthodes est de prédire non seulement le modèle, exemple d'un circuit électrique équivalent représentant l'interface métal/Électrolyte, mais aussi les valeurs des différents composants du modèle à une exposition ou un temps d'immersion donné.

A partir de ces diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion E_{corr} , nous

accéderons à R_T , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge (R_T) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [113].

La résistance de l'électrolyte R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_c R_T} \quad (2.2.4)$$

où : f_c représente la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation :

$$E \% = \frac{R_T - R_{T_0}}{R_T} \times 100 \quad (2.2.5)$$

où : R_{T_0} et R_T sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges en absence et présence de l'inhibiteur.

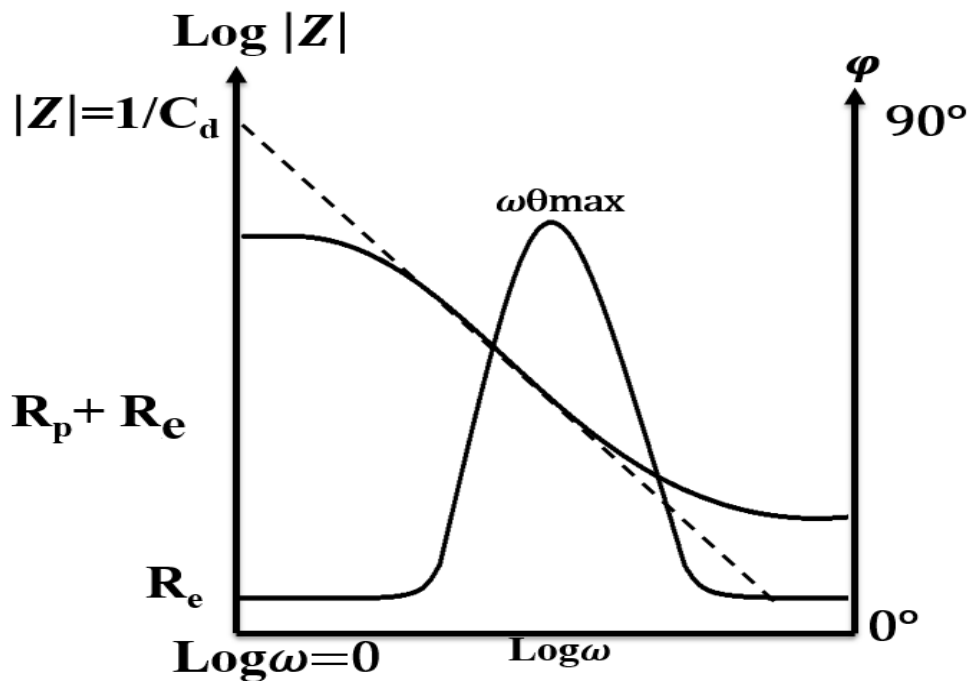


FIGURE 2.2.5 – Diagramme de Bode d'une interface électrode/solution.

3. Circuits équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physicochimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres : la résistance R , la capacité C et l'inductance L , associés aux phénomènes physicochimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution dans le temps.

Dans les systèmes simples, les différentes combinaisons de résistances et de condensateurs donnent chacune un graphique de forme caractéristique dans les diagrammes de Nyquist et de Bode. L'analyse de la forme du tracé permet non seulement de calculer les valeurs individuelles des composants mais aussi de les combiner.

Cependant, dans des systèmes plus complexes, Mac Donald et al. [114] ont souligné que la réponse en fréquence d'un système ne détermine pas uniquement le circuit à utiliser pour modéliser sa réponse.

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique, très important, fait apparaître une charge dans l'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité C , avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte $R\Omega$ (figure 2.2.6).

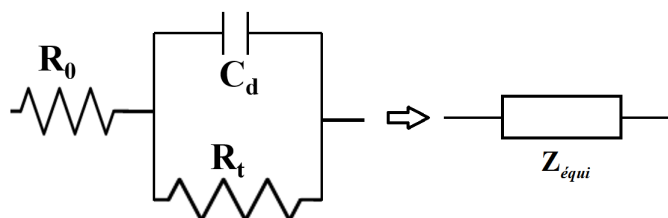


FIGURE 2.2.6 – Exemple de circuit électrique équivalent.

L'impédance $Z_{\acute{e}qui}$ du circuit représentée sur la figure 2.2.6 est donnée par :

$$\begin{aligned}
 Z_{\acute{e}qui} &= R_0 + (R_t // Z_{C_d}) \\
 &= R_0 + \frac{R_t}{1 + jR_t C_d \omega} \\
 &= \frac{(R_0 + R_t) + jR_0 R_t C_d \omega}{1 + jR_t C_d \omega} \\
 &= \underbrace{\frac{(R_0 + R_t + R_0 R_t^2 C_d^2 \omega^2)}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2}}_{=A \geq 0} - j \underbrace{\frac{R_t^2 C_d \omega}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2}}_{=B \geq 0}
 \end{aligned}$$

que nous simplifions par l'équation suivante :

$$Z_{\acute{e}qui} = A - jB \quad (2.2.6)$$

A partir des expressions de A et B , nous éliminons le terme au dénominateur $(1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2)$ pour obtenir :

$$\omega = \frac{B}{R_t C_d (A - R_0)}$$

En injectant cette nouvelle expression de la fréquence dans l'équation plus haut, nous obtenons :

$$\left(A - R_0 - \frac{R_t}{2}\right)^2 + B^2 = \frac{R_t^2}{4} \quad (2.2.7)$$

Cette équation représente, dans le plan (OXY) , un cercle de rayon $R = \frac{1}{2}R_t$ et de centre M dont les coordonnées sont : $x_M = R_0 - \frac{1}{2}R_t$ et $y_M = 0$.

$$M \left(x_M = R_0 - \frac{1}{2}R_t, y_M = 0 \right)$$

Ceci explique la forme du demi-cercle du plan complexe de Nyquist sur la figure 2.2.4 qui résulte de la combinaison parallèle de R_t et de C_d en série avec R_0 .

4. Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Plusieurs techniques existent pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique [115]. Actuellement, l'analyseur de fonction de transfert est le plus souvent utilisé (figure 2.2.7).

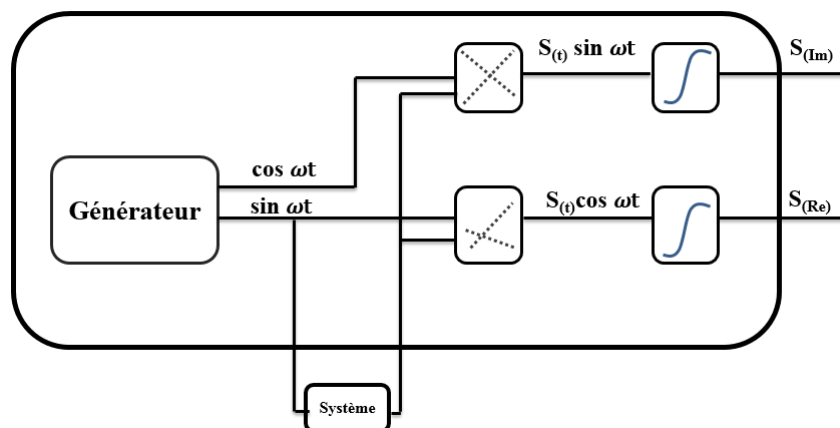


FIGURE 2.2.7 – Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.

Le générateur fournit un signal sinusoïdal $x(t) = x_o \sin(\omega t)$. Le système étudié fournit une réponse $S(t)$ qui diffère du signal $x(t)$ par sa phase et son amplitude. L'analyseur multiplie $S(t)$ par un signal de référence, en phase avec $x(t)$ ou ayant un déphasage de $\frac{\pi}{2}$ et par intégration entre 0 et T , la période du signal, nous obtenons les parties réelle $Re(S(t))$ et imaginaire $Im(S(t))$ du signal $S(t)$ [115] suivantes :

$$\begin{cases} Re(S(t)) = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \sin(\omega t) dt \\ Im(S(t)) = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos(\omega t) dt \end{cases} \quad (2.2.8)$$

L'intégration élimine les harmoniques de $S(t)$ et le bruit de fond, pour autant que le temps d'intégration T soit suffisamment long. En pratique, il faut trouver un compromis entre la précision de la mesure et la durée d'intégration.

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, nous utilisons un potentiostat et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquence, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert (figure 2.2.8). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et l'intensité du courant.

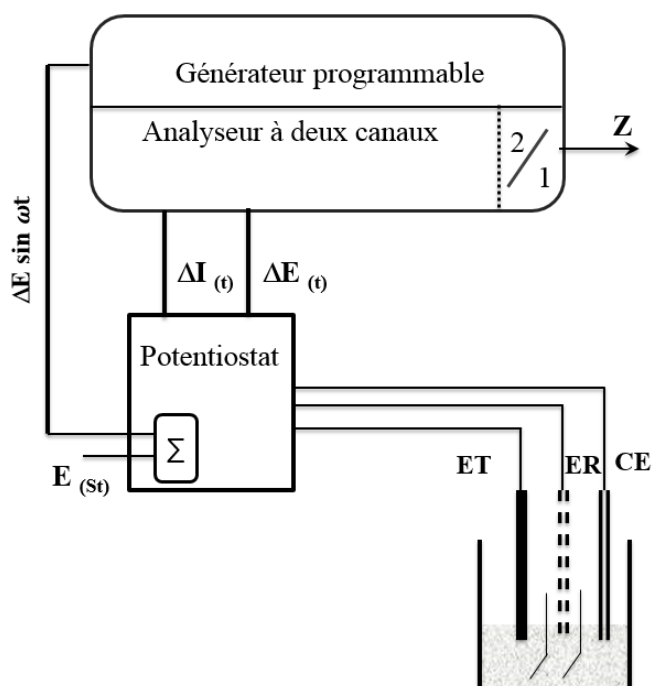


FIGURE 2.2.8 – Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel.

L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités selon la méthode décrite auparavant, puis, par division, calcule l'impédance Z du système électrochimique. Les données sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur, ce qui permet ensuite de tracer les diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist). Les fréquences balayées lors de mesures d'impédance vont généralement de quelques millihertz à une centaine de kilohertz. A basses fréquences, la durée des essais devient très longue et nous risquons un changement de l'état de surface de l'électrode.

5. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électroactives, le transfert de charges en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [116, 117, 118, 119, 120].

a). Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{ct} sont mises en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, la résistance R_s est introduite en série dans le circuit (figure 2.2.6).

En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer, dans le plan complexe, les variations de l'impédance avec la fréquence.

Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (figure 2.2.4).

La résistance de transfert de charges R_{ct} est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. En pratique, la boucle capacitive n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [121].

b). Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe

Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = \frac{2\pi\sigma(1-j)}{\sqrt{f_c}}$$

où σ désigne le coefficient réel de Warburg.

Cette relation implique, pour toute fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales en valeurs absolues. On écrit alors que $Re(Z_w) = -Im(Z_w)$ qui se traduit dans le plan complexe par une droite de pente unité (figure 2.2.9).

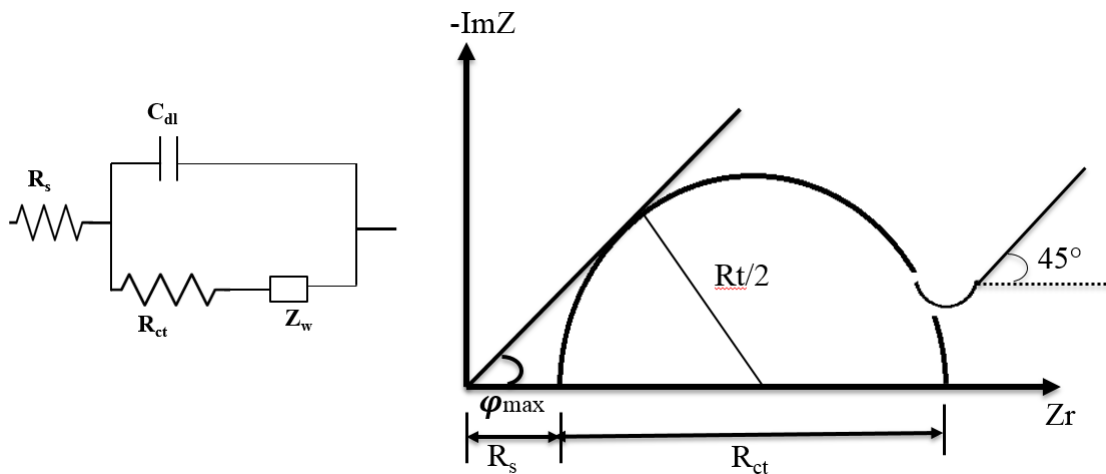


FIGURE 2.2.9 – Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

c). Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure 2.2.10). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [122].

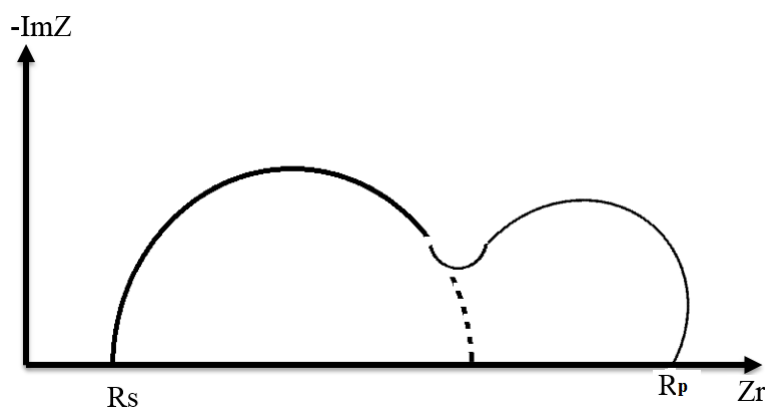


FIGURE 2.2.10 – Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

◦ **d). Dispositif des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées à l'aide d'un système électrochimique. Les échantillons ont une surface circulaire de 1 cm^2 , immergés dans la solution corrosive, sont utilisés comme électrode de travail.

De nombreux travaux [123, 124] ont montré que les mesures d'impédance électrochimiques sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et/ou de protection.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide du *Voltalab* (Solartrom Potentiomètre *PGZ 301*) contrôlé par le logiciel *Voltmaster 4*. La cellule de corrosion utilisée est à trois électrodes.

Tous nos potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. L'électrode de travail a été immergée dans la solution d'essai pendant 30 min afin d'établir un état d'équilibre à potentiel du circuit ouvert E_{ocp} . Après la mesure du paramètre E_{ocp} , les mesures électrochimiques ont été effectuées. Tous les essais électrochimiques ont été réalisés dans des solutions aérées à 308 K . L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et $0,1\text{ Hz}$, avec 10 points par décennie, à potentiel au circuit ouvert, après 30 min d'immersion dans l'acide, à une tension de 10 mV de crête à crête.

Les diagrammes de Nyquist ont été obtenus à partir de ces expériences. Le meilleur demi-cercle peut être adapté à travers les données graphiques de Nyquist en utilisant un ajustement non-linéaire des moindres carrés afin de donner les intersections avec l'axe des x .

Des travaux antérieurs [125, 126, 127, 128] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédances électrochimiques, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre son évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} , nous accéderons à R_{ct} , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge R_{ct} sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [113].

2.3 Synthèse des inhibiteurs organiques étudiés

Le noyau 2-benzylidène-3,4-dihydro-2H- [1,4] -benzothiazin-3-one comporte plusieurs sites réactifs, il peut donc subir plusieurs réactions de substitutions.

La synthèse des deux molécules du (2*Z*)-(4-*chlorobenzylidène*)-2*H*-[1,4]-*benzothiazin-3(4*H*)-one* (**A**) et (2*Z*)-2-*benzylidène*-2*H*-1,4-*benzothiazin-3(4*H*)-one* (**B**) a été inspiré de la méthode rapportée par Souza et al. [129] qui consiste à réaliser la réaction du benzaldéhyde ou 2-chlorobenzaldéhyde avec 3,4-dihydro-2H- [1,4] -benzothiazin-3-one, dans le *DMF* avec un excès de méthylate de sodium.

Les structures des composés obtenus ont été confirmées sur la base des données spectrales RMN^1H et ^{13}C et en comparaison avec les données de la littérature [130, 131] que nous visualisons dans les figures 2.3.1 et 2.3.2 suivantes :

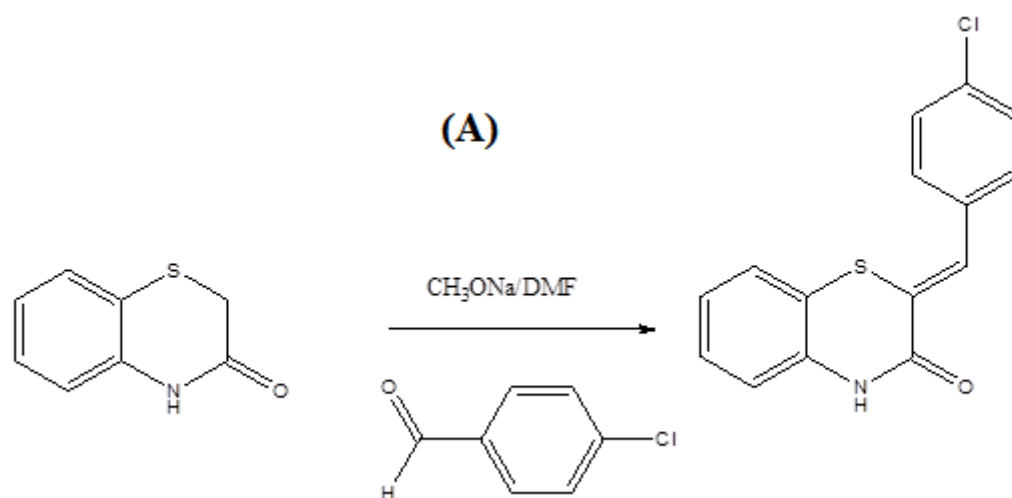


FIGURE 2.3.1 – Synthèse du (2Z)-(4-chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one(A)

L'évolution des réactions est suivie par chromatographie sur couche mince sur des feuilles d'aluminium recouvertes de gel de silice Merck 60 *F*254 (épaisseur 0,2 *nm*). La révélation est réalisée sous une lampe à ultra-violet à 254 *nm*. Les purifications par chromatographie sur colonne sont effectuées sur gel de silice Merck 40 – 70 μm (230 – 400 mesh).

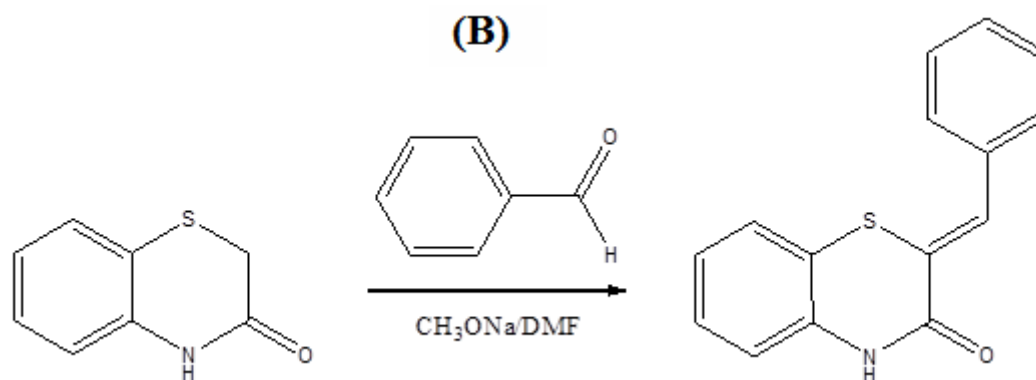


FIGURE 2.3.2 – Synthèse du (Z)-2-benzylidene-2H-1,4-benzothiazin-3(4H)-one(A).

2.3.1 Spectre RMN 1H et RMN ^{13}C du (2Z)-(4-chlorobenzylidène) – 2H – [1,4] – benzothiazin – 3(4H) – one (A)

Le spectre RMN du proton du (2Z) – (4 – chlorobenzylidène) – 2H – [1,4] – benzothiazin – 3(4H) – one, pris dans le $DMSO$ révèle un signal à 7,82 ppm attribuable au proton du groupement *benzylidène* = $CH - C_6H_4 - 2Cl$, d'un multiplet entre 7,10 – 7,69 ppm représentant les protons aromatiques. On peut noter également la présence d'un singulet attribuable au proton porté par l'azote du composé à 10,97 ppm voir figure 2.3.3.

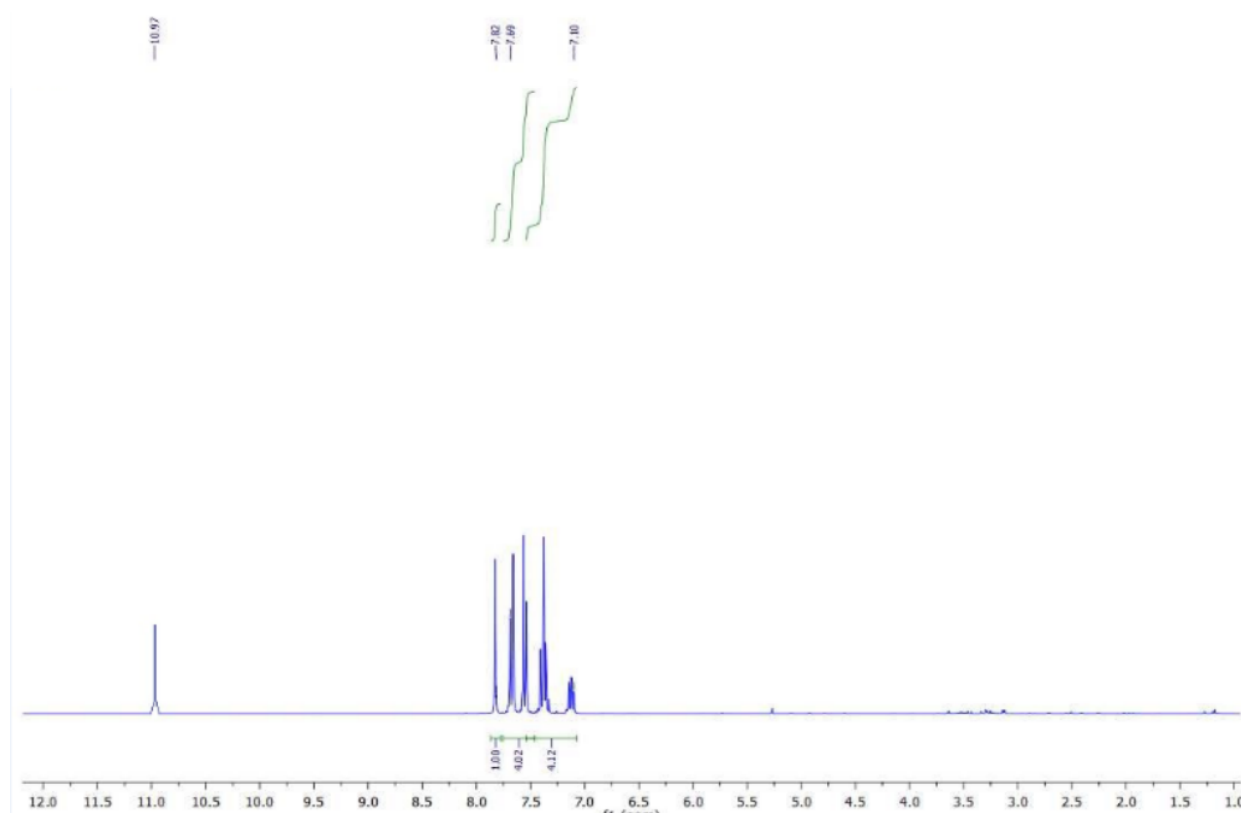


FIGURE 2.3.3 – Spectre RMN 1H ($DMSO - d_6$, 300 MHz) du (2Z)-(4-chlorobenzylidène)-2H-[1,4]-benzothiazin-3(4H)-one (A)

Tandis que le spectre du ^{13}C comme le montre la figure 2.3.4, en particulier, présente des signaux en (ppm) à 117,4, 123,6, 124,9, 126,7, 128,5, 129,3, 130,3, 131,2 (CH_{ar}); 115,4, 121,8, 122,6, 134,2, 134,5 (C_q) et 159,1 ($C = O$).

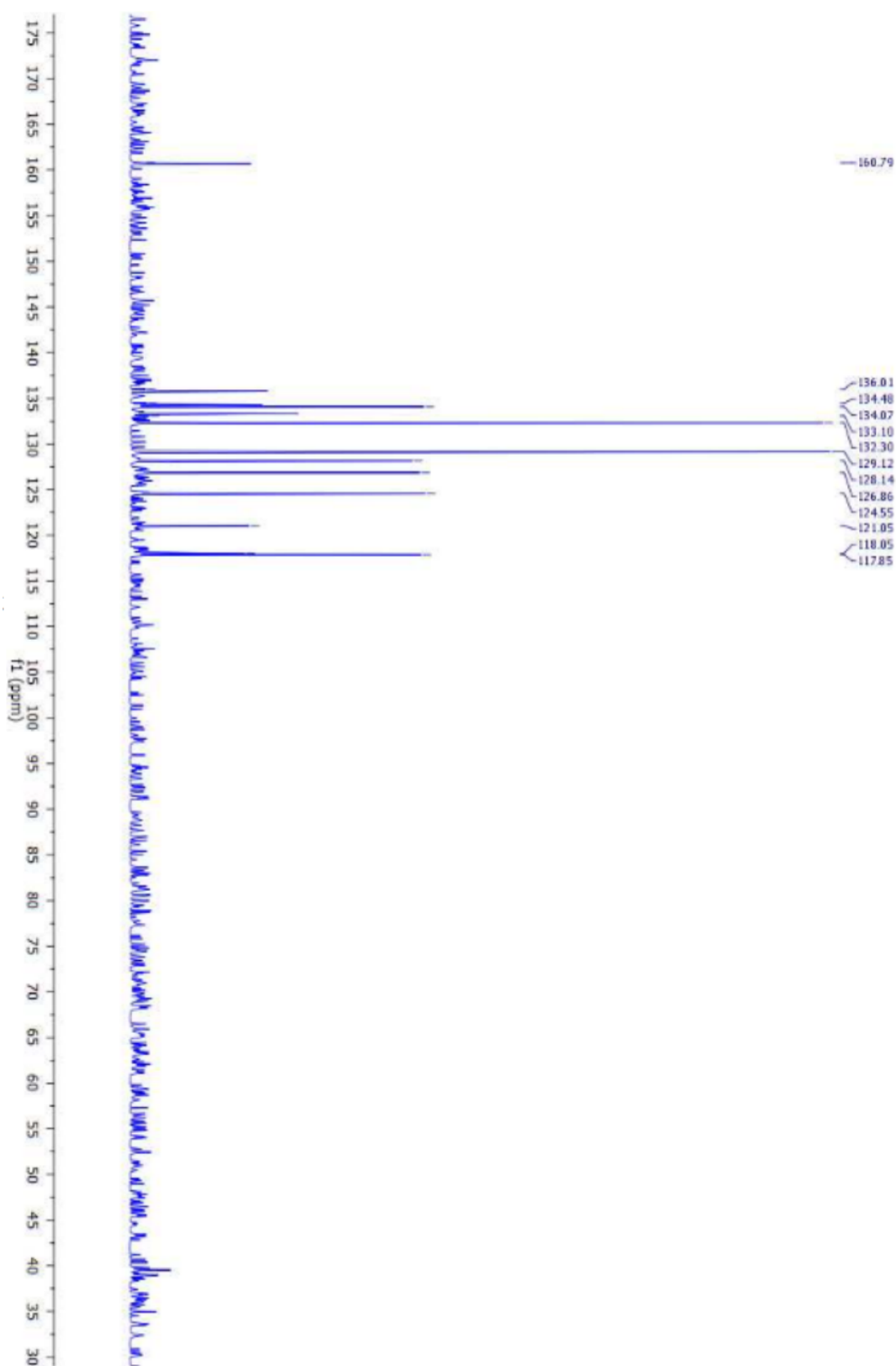


FIGURE 2.3.4 – Spectre de RMN ^{13}C ($DMSO - d_6$, 300 Mhz) du (2Z) – (4 – chlorobenzylidène) – 2H – [1,4] – benzothiazin – 3(4H) – one.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton 1H et du carbone ^{13}C sont réalisés sur un appareil Bruker AC 300. Les déplacements chimiques (δ) sont mesurés en partie par million (*ppm*).

2.3.2 Spectre RMN 1H et RMN ^{13}C du (*Z*) – (2 – benzylidène) – 2*H* – [1, 4] – benzothiazin – 3(4*H*) – one (**B**)

Le spectre RMN 1H , figure 2.3.5, pris dans le *DMSO* du composé (**B**), met en évidence, en particulier, un signal à 7,78 *ppm* attribuable au proton du groupement benzylidène = $CH - C_6H_5$, d'un multiplet entre 6,99 et 7,66 *ppm* représentant les protons aromatiques. Nous pouvons noter également la présence d'un singulet attribuable au proton porté par l'azote du composé (**B**) à 11,02 *ppm*.

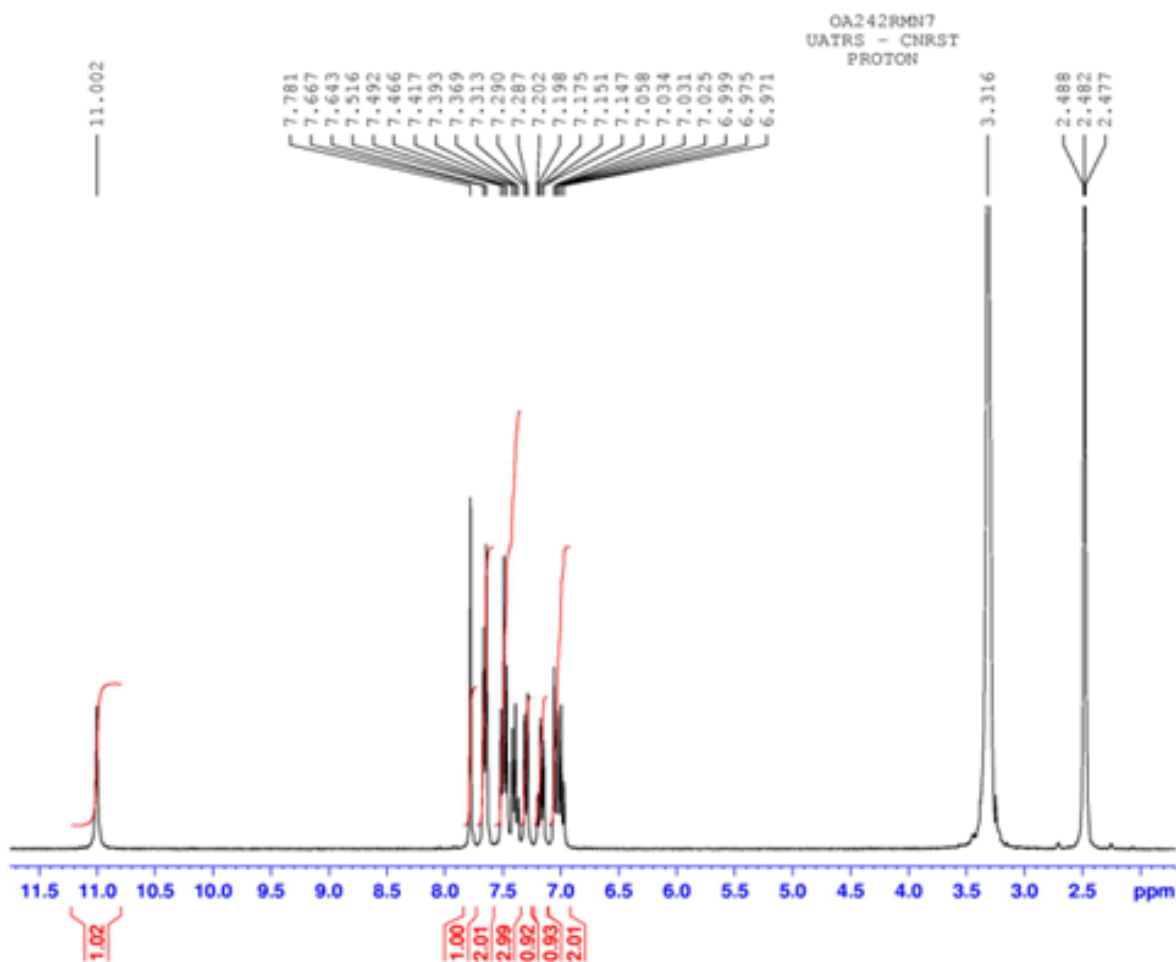


FIGURE 2.3.5 – Spectre de RMN 1H (*DMSO* – *d*₆, 300 *MHz*) du (*Z*) – 2 – benzylidène – 2*H* – 1,4 – benzothiazin – 3(4*H*) – one (**B**).

De même, le spectre $RMN^{13}C$, figure 2.3.6, présente, en particulier, des signaux en (ppm) à 115,4, 120,8, 134,6, 134,7 et 159,1 correspondant aux carbones quaternaires du composé (B).

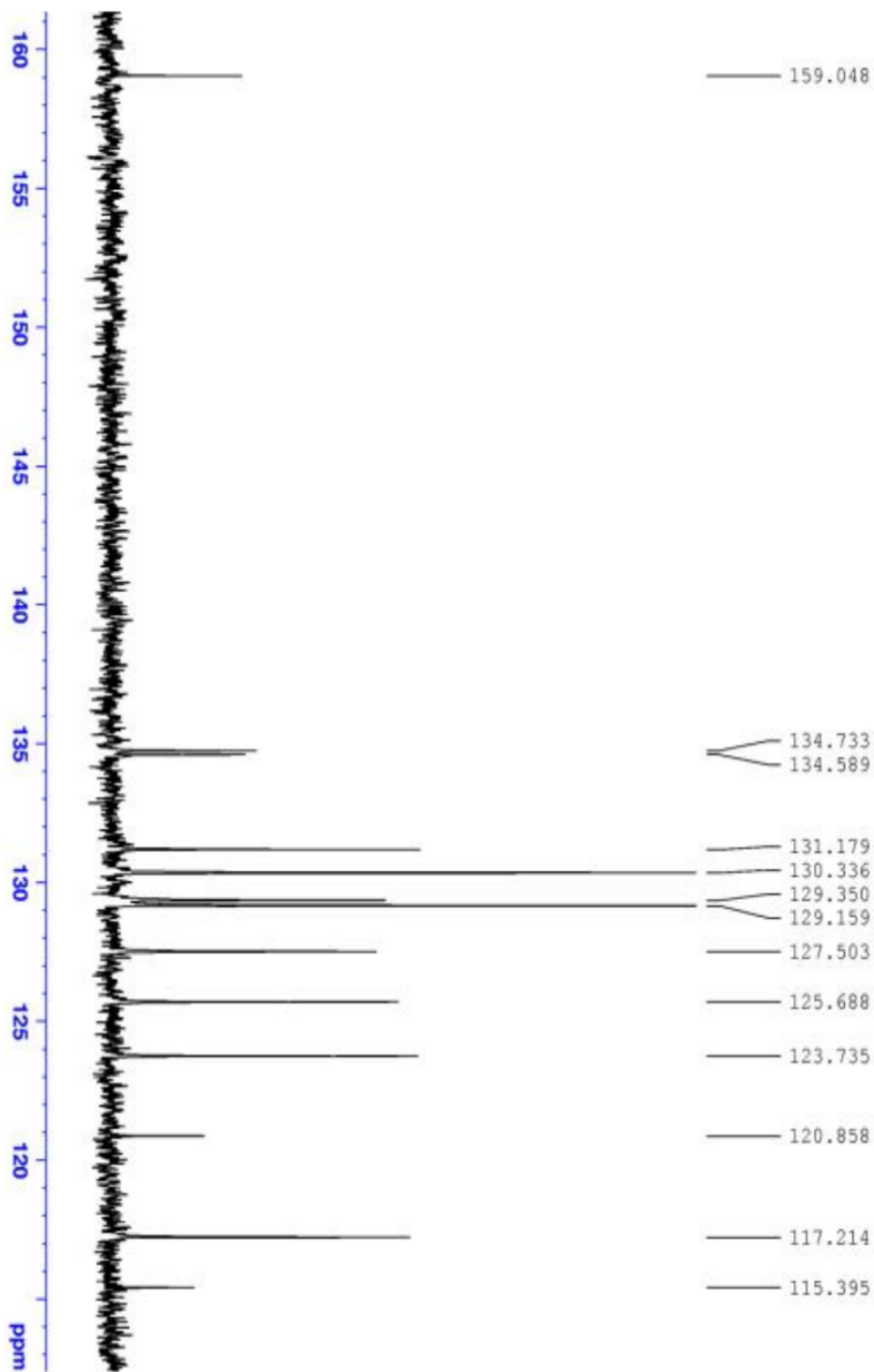


FIGURE 2.3.6 – Spectre de $RMN^{13}C$ ($DMSO - d_6$, 300 MHz) du (*Z*) – 2 – benzylidene – 2*H* – 1,4 – benzothiazin – 3(4*H*) – one (B).

Chapitre 3

Etude de la corrosion de l'acier C38 par (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3 (4H) – one et (2Z) – (4 – Chlorobenzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3 (4H) – one en milieu acide

La complexité des phénomènes de corrosion réside dans le nombre important de méthodes expérimentales utilisées pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de la manifestation de ce processus.

Afin de comprendre le comportement de l'acier C38, en milieu acide, en présence de deux inhibiteurs organiques :

- Inhibiteur **A** : (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3 (4H) – one,
- Inhibiteur **B** : (2Z) – (4 – Chlorobenzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3 (4H) – one

Nous avons réalisé plusieurs mesures électrochimiques à savoir :

- la gravimétrie,
- les courbes de polarisation potentiodynamique,
- la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (**SIE**),
- et les calculs de chimie quantique.

3.1 Etude gravimétrique

Nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier C38 en milieu *HCl* 1 M en l'absence et présence de des composés inhibiteurs **A** et **B** à différentes concentrations et à température ambiante.

Avant chaque expérience, nous avons suivi un protocole consistant à polir les échantillons mécaniquement avec du papier abrasif *SiC* (grade 120, 1200), les laver avec de l'eau distillée et de l'acétone et enfin sécher à l'air.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition E_w (%) et du taux de corrosion v pour différentes concentrations des inhibiteurs **A** et **B** sont données dans le tableau 3.1 suivant :

TABLE 3.1 – Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de différents composés benzothiazine à différentes concentration dans *HCl* (1M).

Inhibiteur	C ($mol.l^{-1}$)	v ($mg.cm^{-2}.h^{-}$)	E_w (%)
<i>HCl</i> 1 M	–	0,82	– – –
A	10^{-5}	0,31	62
	10^{-4}	0,11	87
	10^{-3}	0,04	95
B	10^{-5}	0,21	75
	10^{-4}	0,12	86
	10^{-3}	0,07	92

L'analyse des résultats du tableau 3.1 nous montre clairement que ces deux composés possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier C38 en milieu *HCl* 1 M.

La variation de l'efficacité inhibitrice des deux composés **A** et **B** en fonction du logarithme des concentrations d'inhibiteurs ($\log C$) est illustrée sur la figure 3.1.1. Nous remarquons également que pour ces inhibiteurs, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît en présence des concentrations des inhibiteurs jusqu'à atteindre des valeurs maximales avoisinant 95 % et 92 % pour les composés **A** et **B** respectivement.

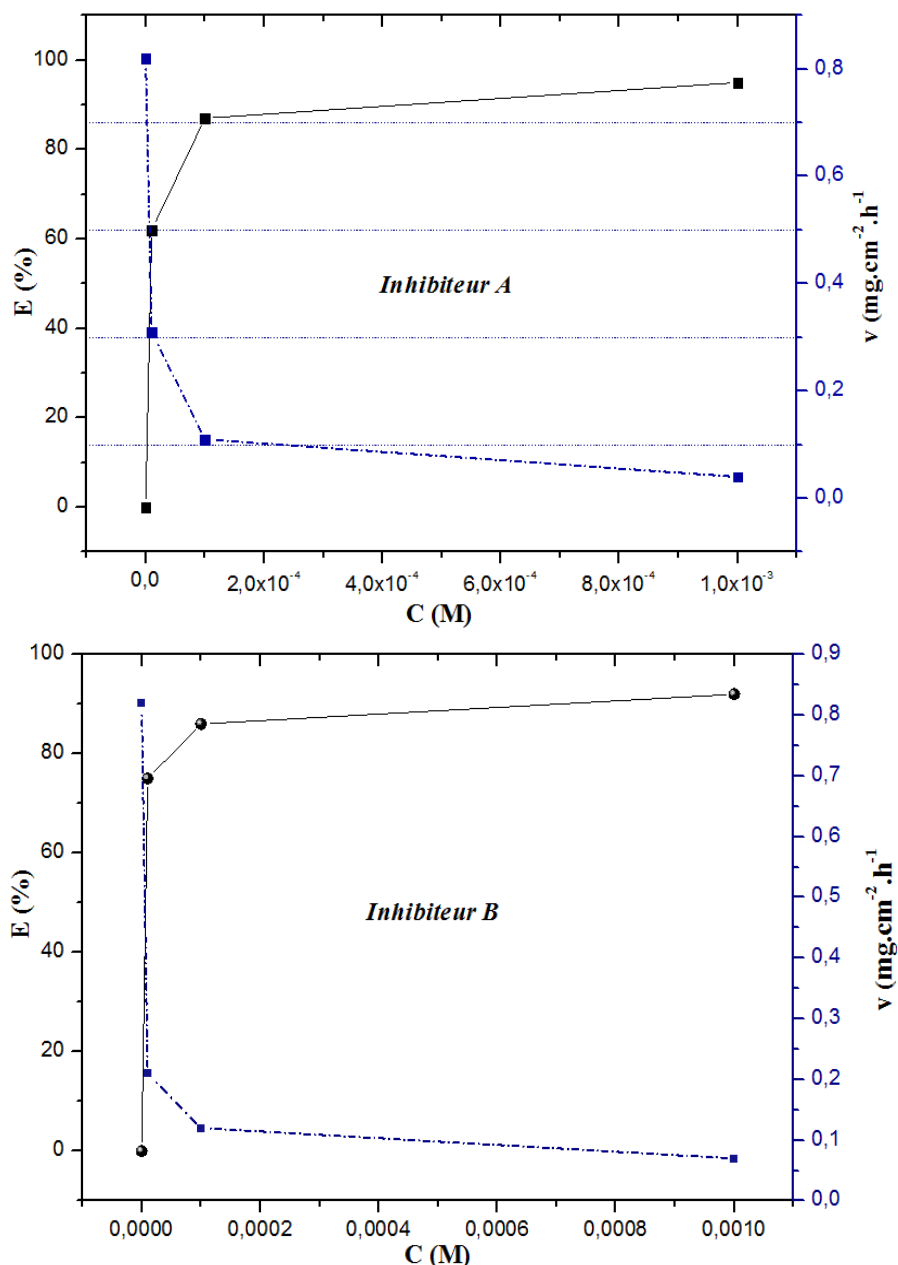


FIGURE 3.1.1 – Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion des composés **A** et **B** en fonction des différentes concentrations.

Ceci pourrait être expliqué par l'adsorption et la couverture de la surface de l'acier C38 par les molécules inhibitrices, ce qui constitue et forme une surface (couche) protectrice du milieu corrosif [22, 132, 133].

La tendance à l'adsorption des molécules inhibitrices dépend d'un certain nombre de propriétés moléculaires, y compris les facteurs stériques, la densité électronique des atomes donneurs (ou groupes), la planarité, l'aromaticité et les caractères π -orbitaux des sites actifs / adsorbants. D'un point de vue plus concis, la tendance d'une molécule organique à s'adsorber et donc son efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion dépend de sa capacité à céder des électrons, de sa taille moléculaire et de sa solubilité [134, 135].

3.2 L'isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est le résultat de l'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption apporte d'utiles informations sur les interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique [136, 137]. La nature physique ou chimique de l'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels la nature du métal et de sa charge, la structure chimique de la molécule organique et le type d'électrolyte.

Le taux de recouvrement θ des deux inhibiteurs en milieu acide, pour différentes concentrations, peut être estimé par les mesures de la gravimétrie à partir de l'efficacité de $\theta = \frac{E(\%)}{100}$, en supposant que les valeurs de $E(\%)$ ne diffèrent pas sensiblement de la couverture de la surface [138, 139].

Au cours de cette étude, et afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, nous avons testé différents types d'isothermes à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin. Pour ces isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

$$\frac{\theta}{\theta - 1} = K.C \text{ (Langmuir)} \quad (3.2.1)$$

$$\exp(-2a\theta) = K.C \text{ (Temkin)} \quad (3.2.2)$$

$$\left(\frac{\theta}{\theta-1}\right) \exp(-2a\theta) = K.C \text{ (Frumkin)} \quad (3.2.3)$$

où :

- a représente la constante d'interaction entre particules adsorbées,
- K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption),
- C représente la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées, en utilisant les données des mesures gravimétriques, qui sont recueillies dans un intervalle de temps de 6 heures, considéré comme suffisant pour l'équilibre d'adsorption à atteindre [140]. Plusieurs isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin, Frumkin...) ont été évaluées et l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avérée bien adaptée aux données expérimentales obtenues pour le composé **A**. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (3.2.1) citée dans les travaux [141, 142].

Le réaménagement de ces relations donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \text{ (Langmuir)} \quad (3.2.4)$$

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \text{ (Temkin)} \quad (3.2.5)$$

$$\ln\left(\frac{C(1-\theta)}{\theta}\right) = -\ln K - 2a.\theta \text{ (Frumkin)} \quad (3.2.6)$$

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption par l'équation suivante [143, 144] :

$$\Delta G_{ads} = -R.T. \ln(55,5.K) \quad (3.2.7)$$

où :

- R représente la constante universelle des gaz,
- T désigne la température absolue,
- La valeur 55,5 représente la concentration de l'eau en solution en ($mol.l^{-1}$).

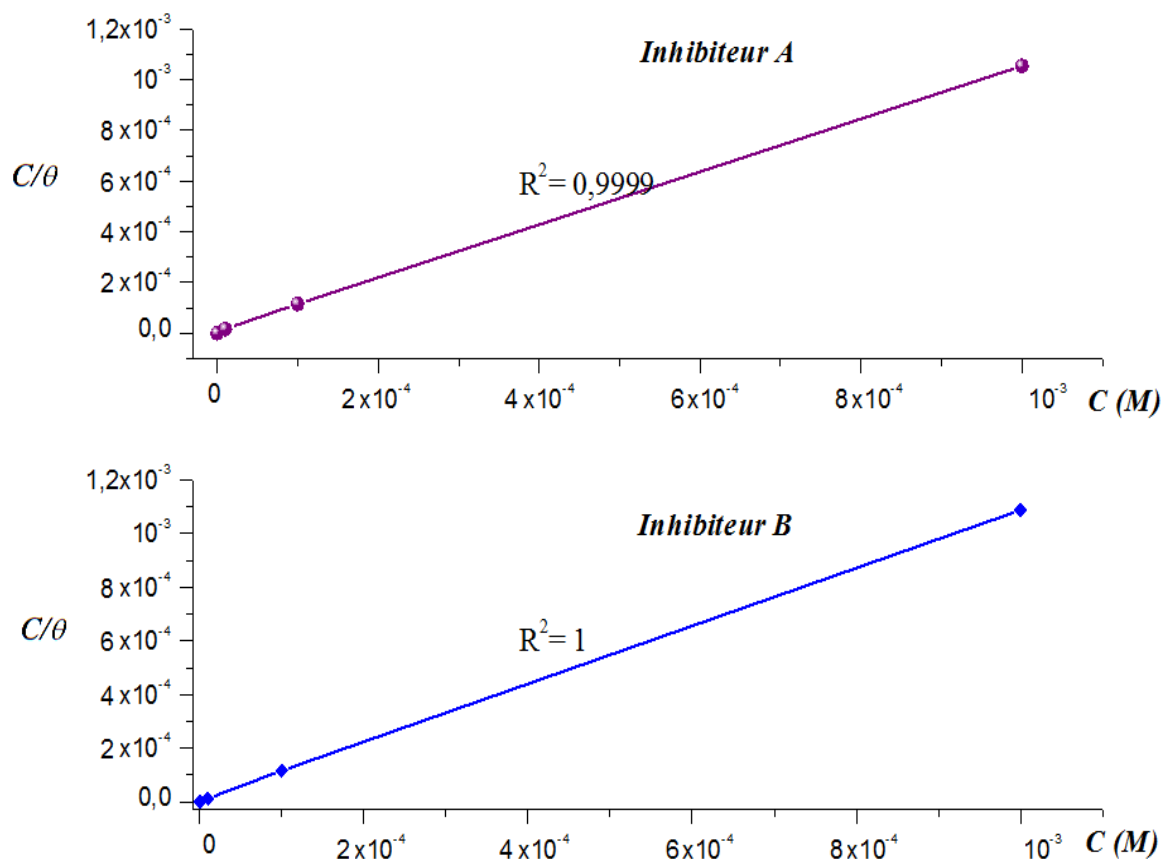


FIGURE 3.2.1 – Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans HCl 1 M en présence des composés **A** et **B** à $308^{\circ}K$.

Pour calculer les paramètres d'adsorption, la droite a été tracée en utilisant la méthode des moindres carrés. Les isothermes expérimentaux (points) et calculés (lignes) ont été représentés sur la figure 3.2.1. Un très bon ajustement a été observé avec le coefficient de corrélation de 0,99 et la ligne obtenue a une pente très proche de l'unité. Ceci amène à suggérer que les données expérimentales sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir et présentent des caractéristiques d'adsorption mono-couche. Ce type d'isotherme implique l'hypothèse d'existence d'un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées [145, 146, 147, 148].

Les valeurs de l'énergie libre standard calculées à partir de la constante d'adsorption K , sont données dans le tableau 3.2 :

TABLE 3.2 – Valeurs de l'énergie libre K .

Inhibiteurs	ΔG°_{ads} ($kJ.mol^{-1}$)
A	-39,42
B	-38,75

Ces valeurs, toutes proches de -40 kJ.mol^{-1} , révèlent la spontanéité du processus de chimisorption des deux inhibiteurs **A** et **B** sur la surface de l'acier C38 [149, 150].

Généralement, les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines voire ou même inférieures à 20 kJ.mol^{-1} , sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches ou supérieures à 40 kJ.mol^{-1} impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [151, 152, 153].

3.3 Etude électrochimique

L'efficacité inhibitrice, mesurée par gravimétrie, ne permet pas l'approche des mécanismes réactionnels de corrosion mis en jeu. D'autres techniques électrochimiques plus complètes permettent d'étudier la base même du phénomène de corrosion.

L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique, ...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film, ...). L'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance a pour objectif d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans le processus de corrosion et d'inhibition.

3.3.1 Tracés des courbes de polarisation

3.3.1.1 Pour (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin- 3(4H) – one (A)

Les courbes de polarisation du C38 en milieu HCl 1 M à $308^{\circ}K$, en l'absence et présence du composé **A**, à différentes concentrations, sont présentées sur la figure 3.3.1 suivante :

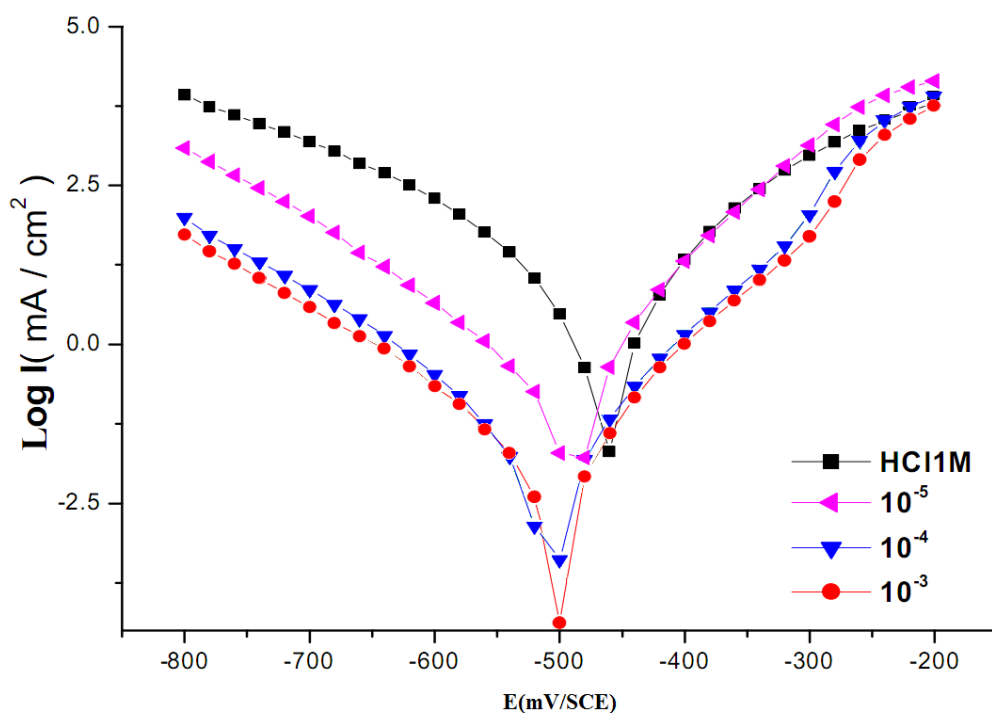


FIGURE 3.3.1 – Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations.

Sur les représentations $\log I = f(E)$, on distingue deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier C38, et une partie anodique qui représente l'oxydation du même acier C38.

L'examen de la figure 3.3.1 ci-dessus montre que l'addition du (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3(4H) – one (**A**) diminue le courant cathodique. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration de

l'inhibiteur est élevée. Les courbes cathodiques font apparaître une étendue où le $\log I$ varie linéairement avec E , impliquant que la loi de Tafel soit vérifiée dans le domaine cathodique. Ainsi, la décharge du proton H^+ à la surface de l'acier se fait suivant un mécanisme d'activation pure.

Ces résultats indiquent, clairement, que ce composé *benzothiazinique* inhibe plus le processus cathodique qu'anodique. Donc, il peut être classé comme un inhibiteur cathodique en milieu *HCl* 1 M.

L'intersection des droites de Tafel des régions cathodique et anodique donne la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}). Le tableau 3.3 donne les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} , β_c et β_a) obtenus à partir des tracés de Tafel pour l'électrode en acier C38 dans *HCl* 1 M en présence et absence de (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3(4H) – one (A) à différentes concentrations.

TABLE 3.3 – Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier C38 en l'absence et présence de (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3(4H) – one pour différentes concentrations.

Inhibiteur	C	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_a$ (mV.dec ⁻¹)	E (%)
HCl 1 M	---	464	1386	184	135	---
	10 ⁻⁵	488	374	152	109	73
A	10 ⁻⁴	500	158	163	126	89
	10 ⁻³	505	120	153	119	92

D'après ce tableau 3.3, l'ajout de l'inhibiteur testé provoque une diminution de la densité du courant I_{corr} . Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la pente cathodique de Tafel (β_c) restent presque constantes lors de l'ajout des différentes concentrations de l'inhibiteur. Les résultats démontrent que la réduction de l'hydrogène est inhibée et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteur pour atteindre 92 % à 10⁻³ M [154].

3.3.1.2 Pour (2Z)- (4 - Chlorobenzylidene)-2H - [1,4]- Benzothiazin-3(4H) -one (**B**)

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier C38 dans 1M de HCl en l'absence et présence du composé **B** pour différentes concentrations sont représentées dans la figure 3.3.2. Leurs paramètres électrochimiques sont donnés dans le tableau 3.4.

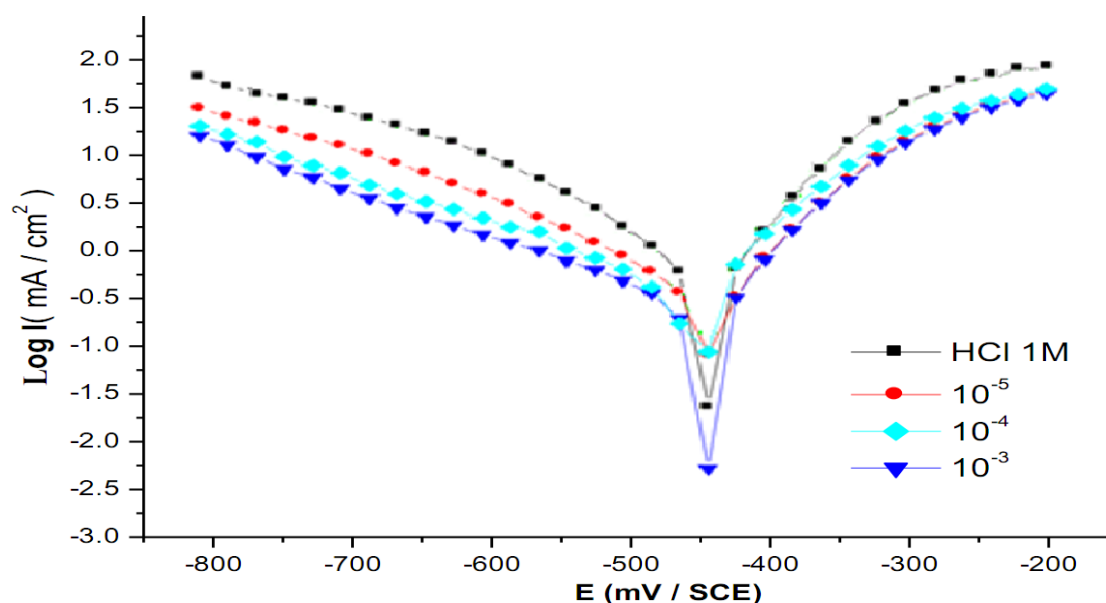


FIGURE 3.3.2 – Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations du composé **B** à 308 °K.

Ces résultats montrent que l'ajout de (2Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1,4] - Benzothiazin - 3(4H) - one (composé **B**) diminue les courants cathodiques I_{corr} . Cette diminution est d'autant plus importante que la concentration en inhibiteur testé est élevée. Les valeurs minimales ont été obtenues à 10^{-3} M. De plus, il est à noter que ce composé provoque un décalage peu significatif des valeurs (E_{corr}) vers les valeurs cathodiques avec une diminution des valeurs de densité de courant indiquant qu'il s'agit d'un inhibiteur de type cathodique en milieu chlorhydrique 1 M. Nous remarquons également que les pentes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) diminuent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ceci indique un changement dans les réactions de dissolution de l'acier C38

et d'oxydation-dégagement de l'hydrogène. Les données du tableau 3.4 indiquent que les valeurs de I_{corr} diminuent alors que les valeurs de l'efficacité d'inhibition augmentent en présence de l'inhibiteur **B**. Ce résultat est dû à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier C38 [155, 156, 157].

TABLE 3.4 – Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier C38 en absence et présence de $(Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (**B**) pour différentes concentrations.

Inhibiteur	C	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_a$ (mV.dec ⁻¹)	E (%)
<i>HCl</i> 1 M	---	450	1381	185	135	---
	10^{-5}	444	397	115	143	71
B	10^{-4}	456	209	89	111	85
	10^{-3}	447	143	77	94	90

3.3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

3.3.2.1 Pour $(Z) - (2 - Benzylidène) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin- 3(4H) - one$ (**A**)

Afin d'acquérir plus d'informations sur les mécanismes de corrosion et confirmer les résultats extraits de la courbe de polarisation, des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées au potentiel de corrosion. Les résultats expérimentaux de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1 M, en l'absence et présence de l'inhibiteur, et ce pour différentes concentrations, sont résumés dans la figure 3.3.3.

Les diagrammes d'impédance obtenus ressemblent à des demi-cercles parfaits. Cette forme et comportement sont attribués à la dispersion de la fréquence [158] de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'acier C38). Cette hétérogénéité peut induire : de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses.

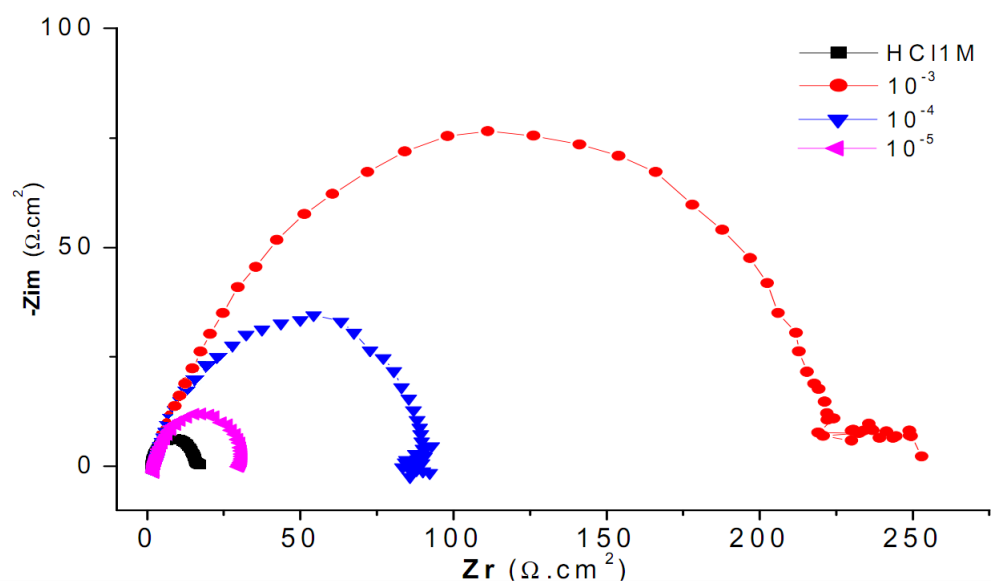


FIGURE 3.3.3 – Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1,4] – Benzothiazin – 3(4H) – one (A).

Ces diagrammes sont représentés par des demi-boucles capacitives plus ou moins aplaties ; présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels. Ce type de diagramme est généralement associé à un mécanisme de transfert de charge sur une surface inhomogène [159,160], autrement dit sous contrôle d'activation. La présence de l'inhibiteur ne change pas le mécanisme de la dissolution. Ces formes, ressemblant aux demi-cercles, sont de type capacitif dont les diamètres augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques (la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de la double couche C_{dl}) et les efficacités inhibitrices de l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique 1 M, contenant différentes concentrations de l'inhibiteur utilisé et obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, sont réunis dans le tableau 3.5.

D'après l'analyse des résultats du tableau 3.5, nous remarquons que les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} et celle de l'efficacité inhibitrice E (%), pour l'acier C38, deviennent plus importantes au fur et à mesure que les concentrations de notre inhibiteur augmentent. Ces augmentations sont associées à une diminution de la capacité de la double couche C_{dl} .

TABLE 3.5 – Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et présence de $(Z) - (2 - Benzylidène) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (**A**), à différentes concentrations, déterminés à partir des diagrammes de Nyquist.

Inhibiteur	Concentrations (M)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C ($\mu f.cm^{-2}$)	E (%)
HCl 1M	---	14,57	200	---
	10^{-5}	30	54,29	52
A	10^{-4}	90	28,31	84
	10^{-3}	225	17,62	94

Ceci pourrait être attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du métal. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du film organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue [161, 162]. En outre, la diminution des valeurs de C_{dl} pourraient être dues au remplacement des molécules d'eau à l'interface de l'électrode par un inhibiteur organique de plus faible constante diélectrique par adsorption [163].

La relation entre l'épaisseur du dépôt et la capacité de la double couche est présentée dans le modèle de Helmholtz :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{e} S \quad (3.3.1)$$

où :

- e est l'épaisseur du dépôt,
- S est la surface de l'électrode,
- ε_0 représente la permittivité du milieu,
- ε désigne la constante diélectrique.

Le taux d'inhibition atteint un maximum de 94 (%) en présence de l'inhibiteur **A** à une concentration égale à $10^{-3} M$.

La variation de l'efficacité inhibitrice du $(Z) - (2 - Benzylidène) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (**A**) en fonction de sa concentration dans le milieu HCl

1 M déterminée par la gravimétrie et les méthodes électrochimiques, est illustrée dans la figure 3.3.4.

Pour les trois méthodes, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice du composé **A** augmente avec l'augmentation de la concentration de ce dernier, et que pour chaque concentration de l'inhibiteur, les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont très proches. Nous constatons alors, que les résultats obtenus par les trois méthodes sont en bon accord.

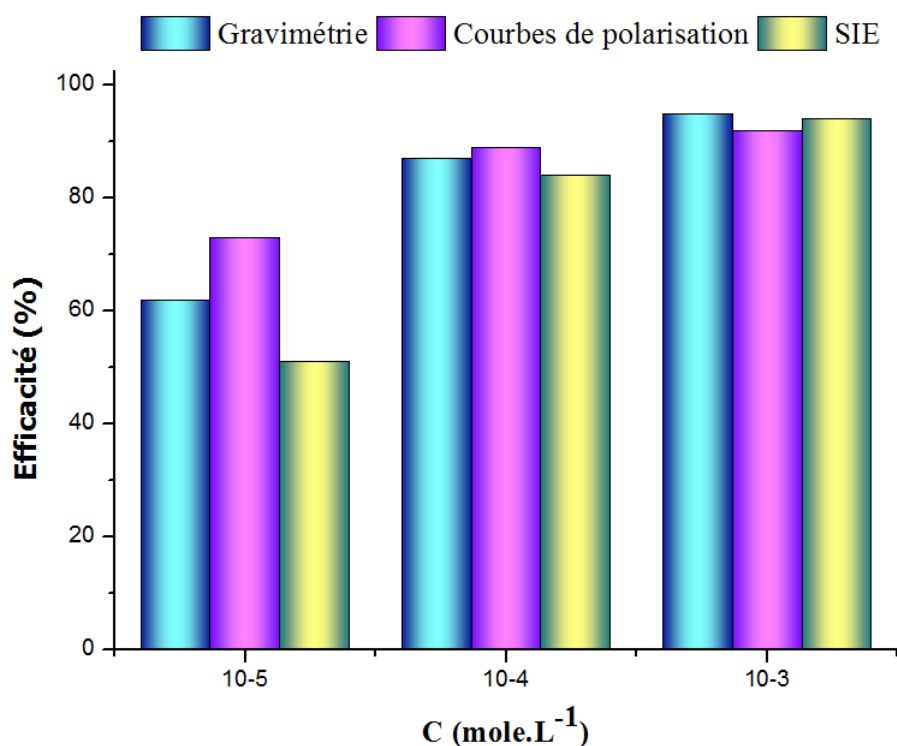


FIGURE 3.3.4 – Variation de l'efficacité inhibitrice du $(Z) - (2 - Benzylidène) - 2H - [1,4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (**A**) en fonction de sa concentration dans HCl 1M.

3.3.2.2 Pour $(2Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1,4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (**B**)

Concernant les mesures d'impédance électrochimique, la figure 3.3.5 ci-dessous représente les diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans une solution HCl 1 M, sans et avec addition de l'inhibiteur $(2Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1,4] -$

Benzothiazin-3(4H)-one (**B**) à différentes concentrations. Ces diagrammes sont obtenus après 60 min d'immersion au potentiel de corrosion naturel.

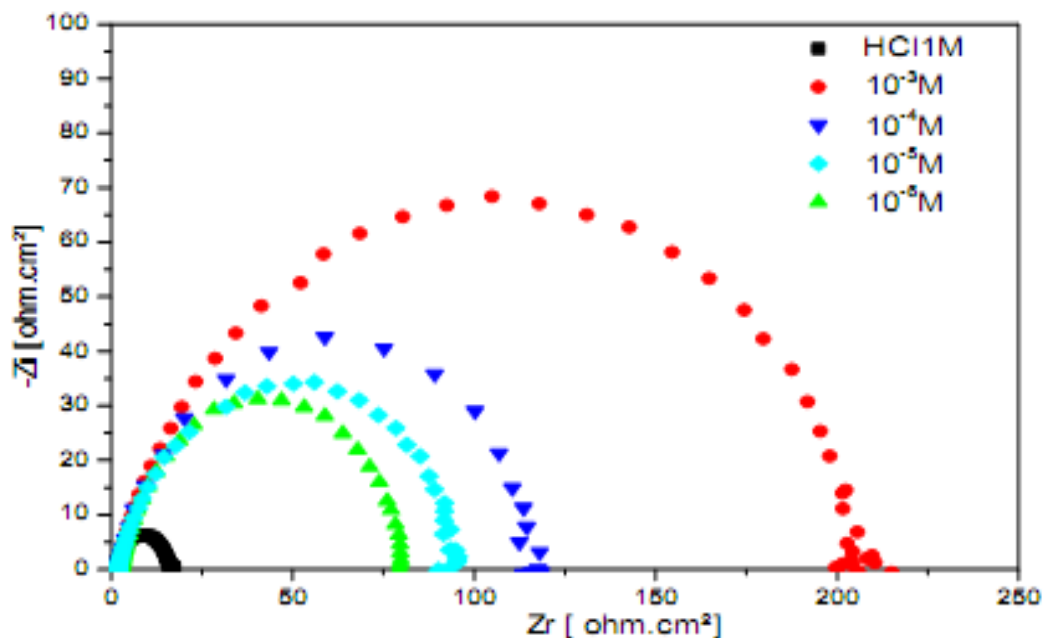


FIGURE 3.3.5 – Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M à différentes concentrations en $(2Z) - (4 - Chlorobenzylidene) - 2H - [1, 4] - Benzothiazin - 3(4H) - one$ (**B**).

Nous avons regroupé les paramètres obtenus à partir des diagrammes de Nyquist dans le tableau 3.6. Ainsi, nous avons utilisé le circuit équivalent présenté dans la figure 3.3.6, afin d'interpréter les résultats et modéliser l'interface acier-solution acide.

Il en découle alors que les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sont composés d'une boucle capacitive dont le diamètre est significativement modifié après l'addition de notre inhibiteur. Une valeur importante de l'efficacité est observée à $10^{-3} M$ du composé **B**.

De plus, ces diagrammes de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits. En effet, ceci est attribué à la dispersion de fréquence [70]. L'addition de différentes concentrations en inhibiteur s'avère améliorer les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} et réduire les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} .

TABLE 3.6 – Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations du (2Z) – (4 – Chlorobenzylidene) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3(4H) – one (**B**), déterminés à partir des diagrammes de Nyquist.

Inhibiteur	Concentrations (M)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C ($\mu f.cm^{-2}$)	E (%)
HCl 1 M	---	15	200	---
	10^{-5}	90	52	81
B	10^{-4}	120	48	86
	10^{-3}	205	35	92

Ces observations mettent clairement en évidence le fait que la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1M est contrôlée par un processus de transfert de charge. L'inhibition de la corrosion se produit par l'adsorption de l'inhibiteur **B** sur la surface de l'acier C38. La diminution des valeurs de C_{dl} peut résulter de la diminution de la constante diélectrique locale et / ou de l'augmentation de la densité de courant. L'épaisseur de la double couche électrique suggère que l'inhibiteur **B** fonctionne par adsorption à l'interface métal /acide [164, 165].

Le circuit équivalent décrivant l'ensemble des diagrammes obtenus est représenté sur la figure 3.3.6. Ce circuit est un modèle simple et est constitué de la résistance de solution R_s , de la résistance de transfert de charge R_{ct} et de la constante de phase élémentaire CPE .

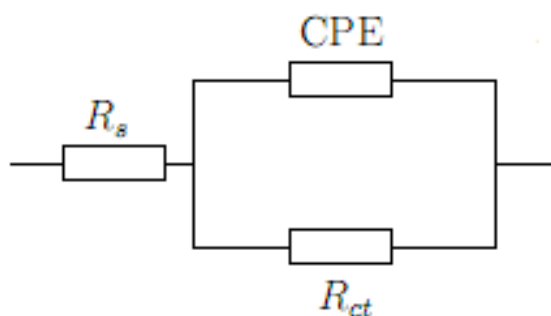


FIGURE 3.3.6 – Le circuit équivalent électrochimique utilisé pour l'ajustement des mesures d'impédance.

La figure 3.3.7 illustre la variation de l'efficacité inhibitrice du (2Z) – (4 – Chlorobenzylidene) – 2H – [1,4] – Benzothiazin – 3(4H) – one (**B**) en fonction des différentes concentrations dans le milieu *HCl* 1 M déterminée par la mesure gravimétrique et les méthodes électrochimiques.

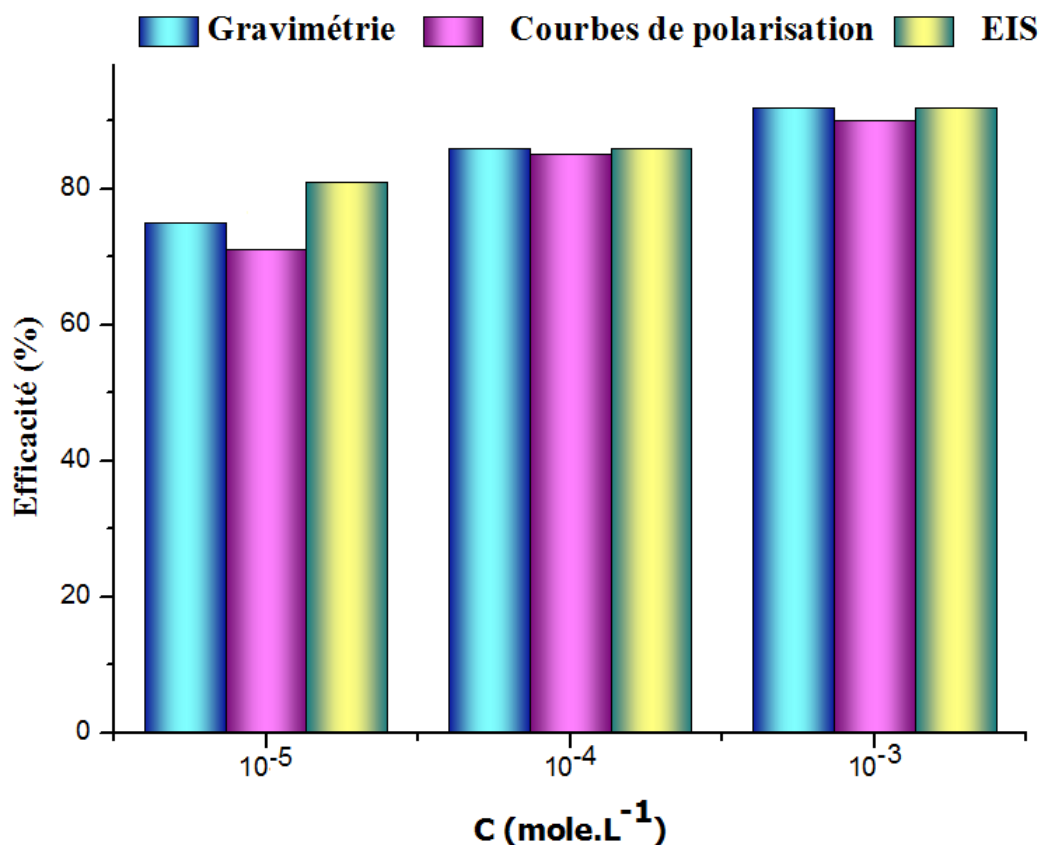


FIGURE 3.3.7 – Variation de l'efficacité inhibitrice (2Z) – (4 – Chlorobenzylidene) – 2H – [1,4] – Benzothiazin – 3(4H) – one (**B**) en fonction de sa concentration dans *HCl* 1M.

Cette figure 3.3.7 nous montre clairement que les résultats obtenus par les différentes méthodes sont en bon accord, et que l'efficacité inhibitrice du composé **B** augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

3.4 Etudes chimiques quantiques

Les calculs chimiques quantiques sont une méthode utile pour expliquer la relation entre l'efficacité d'un inhibiteur organique et sa structure moléculaire et électronique.

Récemment, des recherches importantes sur la corrosion ont utilisé des calculs chimiques quantiques comme outil prospectif pour les études d'inhibition de la corrosion [166].

Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, la formation d'un état de transition des molécules organiques est due à une interaction entre les orbitales frontières *HOMO* (l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et *LUMO* (l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) des espèces réactives [167]. Ainsi, le traitement des orbitales moléculaires frontières, séparément des autres orbitales, est basé sur les principes généraux régissant la nature des réactions chimiques. L'efficacité d'un inhibiteur peut être liée à sa structure moléculaire électronique et spatiale. Certains paramètres chimiques-quantiques peuvent être liés aux interactions inhibiteur-métal incluant : l'énergie *HOMO* (E_{HOMO}) associée à la tendance de la molécule inhibitrice à libérer des électrons, ΔE (le gap d'énergie : les plus faibles écarts d'énergie, meilleure inhibition de la corrosion) [168], et le moment dipolaire μ (les plus faibles valeurs du moment dipolaire favorisent l'accumulation des molécules inhibitrices sur la surface du métal). Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie E_{HOMO} , ainsi qu'avec le gap d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) déterminant la stabilité cinétique, la réactivité chimique, la polarisabilité optique et la dureté chimique d'un composé, a été trouvée dans des travaux antérieurs [168, 169].

La structure et les paramètres électroniques de l'inhibiteur peuvent être obtenus au moyen de calculs théoriques en utilisant les méthodes de calcul de la chimie quantique [170]. L'adsorption parallèle de ces molécules est attribuée à la présence de plus d'un centre actif d'adsorption. Ces centres actifs sont les doubles liaisons conjuguées des cycles Phényles en plus des atomes d'oxygène dans leurs structures chimiques. L'efficacité de nos inhibiteurs a augmenté en présence des centres actifs dans leurs structures chimiques. Les résultats semblent suggérer qu'en raison de la géométrie des inhibiteurs, l'adsorption moléculaire se produit probablement de telle sorte que la surface du métal et le plan moléculaire soient parallèles, ce qui

confirme que l'interaction est dominée par le pouvoir donneur-accepteur entre la molécule et la surface de l'acier au carbone.

Dans notre étude, nous avons calculé les énergies des orbitales *HOMO* et *LUMO* en utilisant la méthode *B3LYP* avec *6-31G (d, p)*. Tous les autres calculs ont été effectués en utilisant les résultats avec certaines hypothèses. Les valeurs les plus élevées de l'énergie E_{HOMO} indiquent une augmentation pour le donneur d'électrons ; cela implique une meilleure activité inhibitrice avec l'adsorption croissante de l'inhibiteur sur une surface métallique, tandis que l'énergie E_{LUMO} indique la capacité d'accepter l'électron de la molécule.

La capacité d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal augmente avec l'augmentation de E_{HOMO} et la diminution de E_{LUMO} . Les énergies des orbitales *HOMO* et *LUMO* des inhibiteurs **A** et **B** ont été réalisées et montrées dans le tableau 3.7.

TABLE 3.7 – Paramètres chimiques quantiques des inhibiteurs étudiés **A** et **B** par *B3LYP/6-31G *** dans les phases gazeuse (G) et aqueuse (A).

Inhibiteurs	Phases	TE (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	PI (eV)
A	G	-30105,5	-5,5329	-1,6593	3,8736	2,0382	5,5329
	A	-30105,8	-6,7067	-0,0079	6,6988	3,4104	6,7067
B	G	-42611,1	-6,8262	-0,1744	6,6518	3,5183	6,8262
	A	-42611,3	-6,7832	-0,0419	6,67413	4,7036	6,7832

Inhibiteurs	Phases	IP (eV)	EA (eV)	χ (eV)	η (eV)	ω	σ	ΔN
A	G	5,5329	1,6593	3,5961	1,9368	3,3384	0,5163	0,8787
	A	6,7067	0,0079	3,3573	3,3494	1,6826	0,2986	0,5438
B	G	6,8262	0,1744	3,5003	3,3259	1,8419	3,3259	0,5261
	A	6,7832	0,0419	3,4125	3,4125	1,7275	3,2967	0,5322

Les valeurs des énergies d'ionisation élevées ($I = 5,5329 \text{ eV}$, $I = 6,7067 \text{ eV}$ dans les phases gazeuse et aqueuse de la molécule **A** respectivement) et ($I = 6,8262 \text{ eV}$, $I = 6,7832 \text{ eV}$ dans les phases gazeuse et aqueuse de la molécule **B** respectivement) indiquent une stabilité élevée [171], et les valeurs du nombre des électrons transférés

ΔN montrent que l'effet inhibiteur résulte de la tendance des molécules inhibitrices étudiées à donner des électrons à la surface métallique [172]. D'après l'étude de Lukovits [173] : à $\Delta N < 3,6$; l'efficacité d'inhibition augmente en augmentant la capacité de l'effet donneur d'électrons à la surface du métal.

Pour un système composé de N électrons, des calculs indépendants en un seul point ont été effectués pour les systèmes d'électrons correspondants à $N + 1$ et $N - 1$. La résultante analyse de population naturelle donne : $Pk(N - 1)$, $Pk(N)$ et $Pk(N + 1)$, population pour tous les atomes k [174]. Dans une approximation par différences finies de l'analyse de la population Mulliken des atomes dans les molécules, les fonctions de Fukui condensées ont été calculées en fonction de la direction du transfert d'électrons, en utilisant les équations de la Théorie Exacte [175].

Afin de mettre le point sur la réactivité locale des inhibiteurs étudiés, les fonctions de Fukui ont été calculées puisqu'ils sont de pertinents indicateurs de réactivité dans les réactions contrôlées par transfert d'électrons comme le processus d'inhibition de la corrosion [176]. Leurs valeurs sont utilisées pour identifier les atomes de l'inhibiteur les plus susceptibles de subir une attaque électrophile ou nucléophile. Les valeurs calculées de f_k^+ pour tous les inhibiteurs sont principalement localisées sur le cycle Benzothiazine. A savoir $S12$, $O13$, $C21$, $C25$, $H28$ et $Cl29$, indiquant que le noyau *Benzothiazine* pourrait être le site préféré pour les attaques nucléophiles [61, 85]. Les résultats montrent également que l'atome $S12$ est un site approprié pour subir à la fois des attaques nucléophiles et électrophiles, ce qui pourrait leur permettre de s'adsorber facilement et fortement sur la surface de l'acier C38.

Les géométries des deux inhibiteurs **A** et **B** dans les phases gazeuse et aqueuse ont été entièrement optimisées en utilisant la méthode de la DFT basée sur la fonction d'échange fonctionnelle de Beck et la fonction de corrélation non locale de Lee-Yang-Parr (*B3LYP*) [177] et $6 - 31G$. Les angles moléculaires de liaison de valence sélectionnés, les angles dièdres et les longueurs de liaison sont donnés dans la figure 3.4.1.

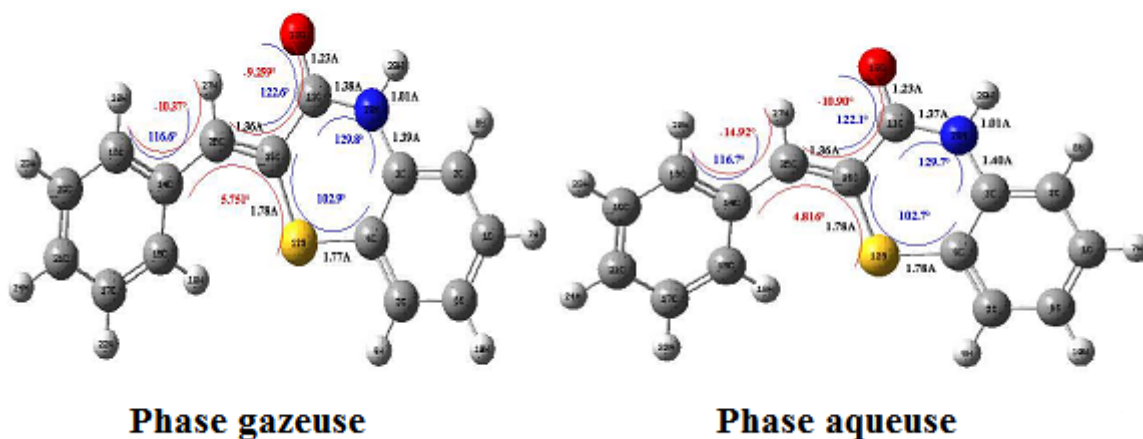
Les structures optimisées de ces inhibiteurs montrent que les deux molécules : **A** et **B** ont des structures non-planaires. Les distributions de densité d'électrons *HOMO* et *LUMO* sont données dans le tableau 3.8.

De l'analyse du tableau 3.9 ci-après, il en découle que l'efficacité d'inhibition permise des deux molécules pourrait être attribuée à la présence de la paire d'électrons solitaire sur l'atome de l'Oxygène.

TABLE 3.8 – Populations naturelles pertinentes et fonctions de Fukui des deux inhibiteurs **A** et **B** calculées par *B3LYP/6-31G* en phases gazeuse (G) et aqueuse (A).

Atome k	Phases	$P(N)$	$P(N - 1)$	$P(N + 1)$	f_k^-	f_k^+	f_k^0
S_{12}	G	15,15808	15,63948	15,40974	0,4814	15,1581	0,1149
	A	15,14886	15,66227	15,36084	0,5134	-0,2120	0,1507
O_{13}	G	8,60321	8,67548	8,5601	0,0723	0,0431	0,0577
	A	8,68455	8,71431	8,60817	0,0298	0,0764	0,0531
C_{21}	G	6,04473	6,13189	5,984998	0,0872	0,0598	0,0735
	A	6,05076	6,12907	5,99491	0,0783	0,0559	0,0671
C_{25}	G	6,10131	6,28623	6,10761	0,1849	-0,0063	0,0893
	A	6,11407	6,31637	6,09167	0,2023	0,0224	0,1124
H_{28}	G	0,49406	0,58499	0,53631	0,0909	-0,0423	0,0243
	A	0,48132	0,56557	0,52664	0,0843	-0,0453	0,0195
Cl_{29}	G	16,99816	17,06269	16,90618	0,0645	0,0920	0,0783
	A	17,0113	17,06024	16,96783	0,0489	0,0435	0,0462

Composé A



Composé B

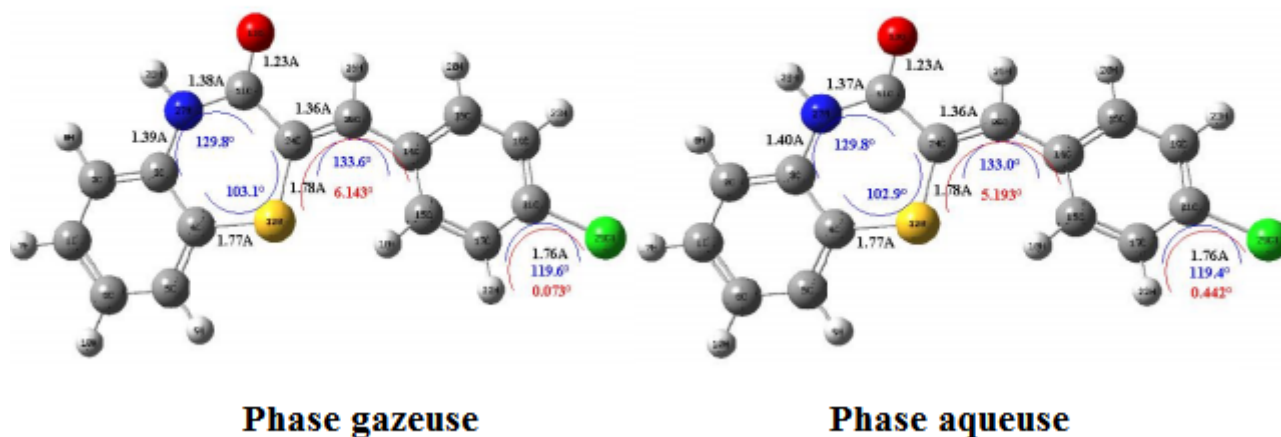
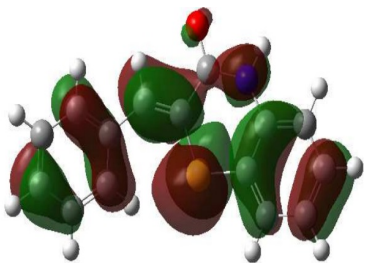
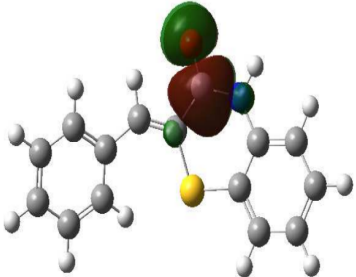
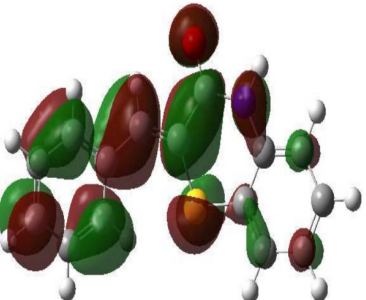
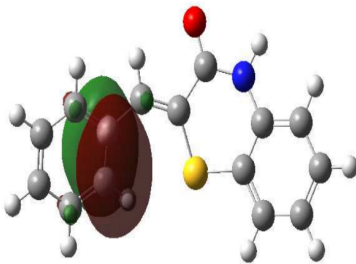
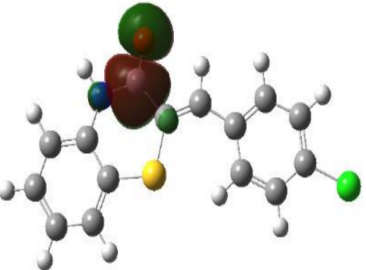
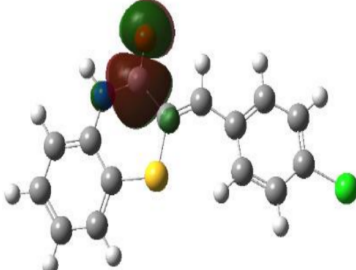
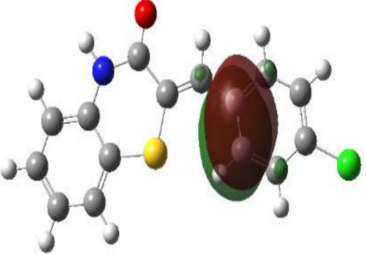
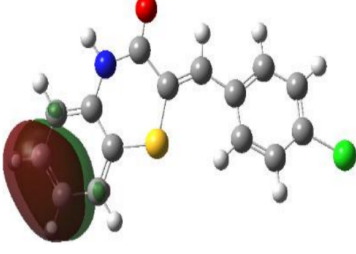


FIGURE 3.4.1 – Structures moléculaires optimisées, angles dièdres sélectionnés (rouge), angle de liaison de valence (bleu) et longueurs de liaison (noir) des inhibiteurs **A** et **B** étudiés, calculés en phase gazeuse et aqueuse par *B3LYP/6 – 31G(d, p)*.

TABLE 3.9 – Les distributions de densité d'électrons *HOMO* et *LUMO* des inhibiteurs étudiés **A** et **B** calculées au niveau *B3LYP/6 – 31G(d, p)* dans les phases gazeuse et aqueuse.

Inh	Type de l'OM	Phase gazeuse	Phase aqueuse
A	<i>HOMO</i>		
	<i>LUMO</i>		
B	<i>HOMO</i>		
	<i>LUMO</i>		

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M par deux inhibiteurs organiques :

- Inhibiteur (**A**) : (Z) – (2 – Benzylidène) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3(4H) – one,
- et Inhibiteur (**B**) : (2Z) – (4 – Chlorobenzylidene) – 2H – [1, 4] – Benzothiazin – 3(4H) – one.

Les propriétés d'inhibition de la corrosion de ces deux inhibiteurs ont été étudiées par différentes techniques : mesures de perte de poids, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (**EIS**), et calculs de chimie quantique. Nous en avons déduits les conclusions suivantes :

- L'efficacité d'inhibition de ces deux inhibiteurs pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M augmente avec l'augmentation des concentrations,
- La densité de courant de corrosion diminue significativement et le potentiel de corrosion change légèrement avec l'addition des inhibiteurs dans la solution de HCl 1 M, et les deux dérivés de 1, 4 – benzothiazine agissent comme des inhibiteurs de type cathodique,
- L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier C38 obéit à l'isotherme de Langmuir,
- La présence des inhibiteurs **A** et **B** en milieu HCl 1 M augmente la résistance de transfert de charge, tout en réduisant les valeurs de la capacité de double couche. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de l'épaisseur des doubles couches électriques,
- La bonne efficacité des inhibiteurs **A** et **B** est due à la présence de nombreux atomes d'oxygène dans leurs structures. Les paramètres chimiques quantiques calculés tels que le gap $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$, E_{HOMO} , E_{LUMO} , le moment dipolaire (μ) et l'énergie totale (TE) ont donné une corrélation raisonnablement bonne avec l'efficacité de l'inhibition de la corrosion.

Chapitre 4

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par l'huile végétale de Jojoba dans différents milieux acides

4.1 Introduction

La plante de Jojoba ou *Simmondsia Chinensis* est une plante vivace du désert, liée à la famille des Buxaceae [178]. Elle constitue la matière première nécessaire pour obtenir un mélange unique d'Esters mono-insaturés de poids moléculaire élevé dans la gamme de C34 à C50. La plante de Jojoba est originaire du désert de Sonora. Elle possède la particularité d'être extrêmement tolérante aux différents environnements où elle vit. Par exemple, le Jojoba pourrait être cultivé au niveau de la mer et encore à 1500 m d'altitude [75], montrant ainsi sa polyvalence dans des conditions complètement différentes. Le Jojoba est principalement cultivé dans les zones arides et semi-désertiques ; aux États-Unis, au Mexique, en Inde et même en Afrique du Sud [178, 179].

Le rendement en huile de jojoba est d'environ 1818 kg.ha^{-1} [179]. Par conséquent, cette plante a été utilisée pour prévenir la désertification dans certaines parties de l'Inde [180] et pourrait donc avoir un double rôle : économique et environnemental. De nombreuses études ont été menées afin d'évaluer la résistance de la plante de Jojoba et il a été conclu qu'elle tolérait des conditions de salinité, de

sècheresse et de chaleur [181]. Néanmoins, il est important de préciser que la plante Jojoba doit améliorer sa productivité lorsqu'elle est cultivée dans le désert, dans des conditions extrêmes [181]. La hauteur de la plante de Jojoba est d'environ 1m, elle est facilement identifiable en raison de sa forme ovale épaisse, de ses feuilles vertes bleuâtres et de ses fruits noirs semblables à des noisettes [178, 180, 182].

Environ 50 % du poids sec de la graine comprend de l'huile de jojoba [183] et qui se compose d'un mélange d'alcools mono-insaturés en C20 et C22 et d'acides où la double liaison est située de chaque côté de la liaison ester. La composition de l'huile de Jojoba est unique parmi le reste des huiles végétales en raison de l'absence presque totale de glycérine [184].

Les particularités associées à cette huile étaient déjà connues, il y a plusieurs années, lorsque les cures traditionnelles étaient utilisées pour soigner des maladies telles que les coups de soleil, les coliques néphrétiques, la peau irritée, la chute des cheveux, les maux de tête, les plaies et les maux de gorge [185]. De plus, l'huile de jojoba est une source unique d'alcools mono-insaturés droits tels que le 11 – *éicosénol*, le 13 – *docosénol* et le 15 – *tétracosénol*, qui sont classifiés comme produits à haute valeur ajoutée. Comme il a été mentionné, l'huile de Jojoba est formée par un mélange d'esters, ce qui lui confère la particulière d'avoir de nombreuses propriétés différentes telles que l'aptitude à la sulfuration, haute constante diélectrique et facilité d'hydrogénation [186].

Grâce à ces propriétés, l'huile de Jojoba pourrait être utilisée dans de nombreuses industries [187] telles que les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les lubrifiants, les isolants de chauffage, les lubrifiants haute pression, les huiles de chauffage, les plastifiants, les retardateurs de flamme, etc.

D'un point de vue économique, le marché de l'huile de Jojoba est plus fort que jamais étant données l'augmentation et la croissance incessantes de leurs domaines d'applications aussi bien dans les industries cosmétique que para/pharmaceutique [188].

De nombreux chercheurs se rendent compte de la grande différence entre cette huile unique et le reste des huiles végétales. Par conséquent, on s'attend à ce que la production mondiale d'huile de jojoba augmente fortement au cours des prochaines années, comme le montre la figure 4.1.1 [181, 188, 189, 190]. Ce fait peut-être confirmé en tenant compte de la grande demande estimée d'huile de

Jojoba dans le monde, qui est d'environ 200000 tonnes [191, 192, 193], ce qui est énormément plus élevé comparé à la production actuelle de cette dernière.

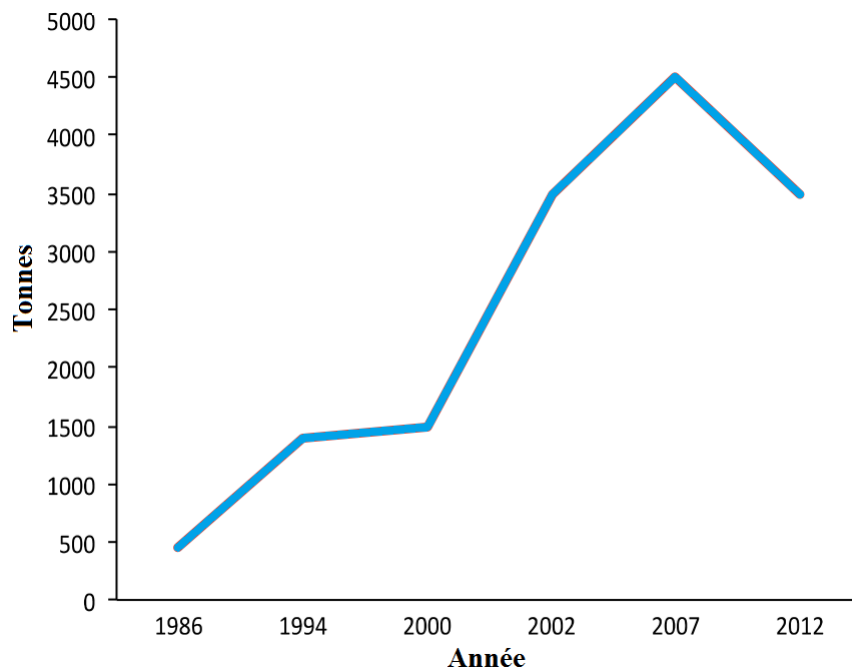


FIGURE 4.1.1 – Production mondiale annuelle de l'huile de Jojoba.

Ainsi, nous avons consacré ce chapitre à la détermination des propriétés anti-corrosives de l'huile de Jojoba comme nouvel inhibiteur vert vis-à-vis à la corrosion de l'acier *C38* en milieu acide.

Pour ce, nous allons étudier l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'une huile extraite de la plante de Jojoba contre la corrosion de l'acier au carbone *C38* dans les milieux HCl ($1 M$), H_3PO_4 ($0,5 M$) et H_2SO_4 ($0,5 M$) en utilisant les techniques gravimétriques et électrochimiques.

4.2 Etude électrochimique

Pour estimer l'effet de l'inhibiteur sur les réactions partielles anodiques et cathodiques, des mesures électrochimiques ont été effectuées dans le domaine de potentiel allant de $-1000 mV$ jusqu'à $+500 mV$ par rapport à l'électrode saturé au calomel (*ESC*).

4.2.1 Comportement électrochimique de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1 M

4.2.1.1 Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba

La figure 4.2.1 présente l'évolution du potentiel de corrosion pendant une heure d'immersion de l'acier à différentes concentrations de l'huile de Jojoba en milieu HCl 1 M. Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans addition d'inhibiteur (Courbe en noir).

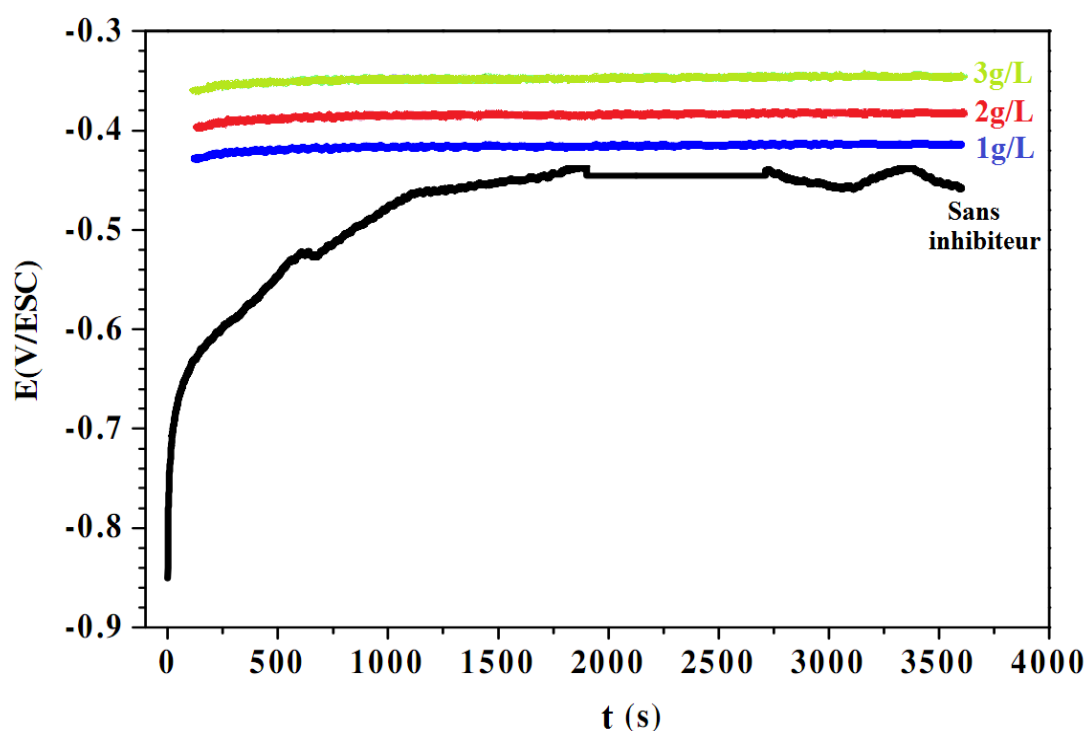


FIGURE 4.2.1 – Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'acier C38 en présence et absence de l'huile de Jojoba dans HCl 1M.

De l'analyse de cette figure 4.2.1, le potentiel de corrosion E_{corr} tend à se stabiliser à une valeur proche de -0.453 V/ESC après 1 heure d'immersion en présence

et absence de l'huile de Jojoba (*HJ*) à différentes concentrations. La présence de ce dernier a une influence sur la valeur du potentiel libre dans tous les cas, déplaçant le potentiel libre vers des valeurs négatives faibles. Ces résultats suggèrent que l'addition de l'*HJ* induit un effet d'inhibition de l'acier *C38* dans le milieu d'étude. Nous pouvons noter également que pour des concentrations plus importantes de l'*HJ*, l'anoblissement du potentiel libre est de plus en plus important. Cet anoblissement indique un recouvrement de la surface de l'acier avec le produit ou avec certains composés de l'inhibiteur vert, qui diminuent le taux de corrosion.

4.2.1.2 Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba

La figure 4.2.2 montre les courbes de polarisation de l'acier *C38* en milieu *HCl* 1 *M* en absence et en présence des différentes concentrations de l'huile de Jojoba (*HJ*) après 1 heure d'immersion.

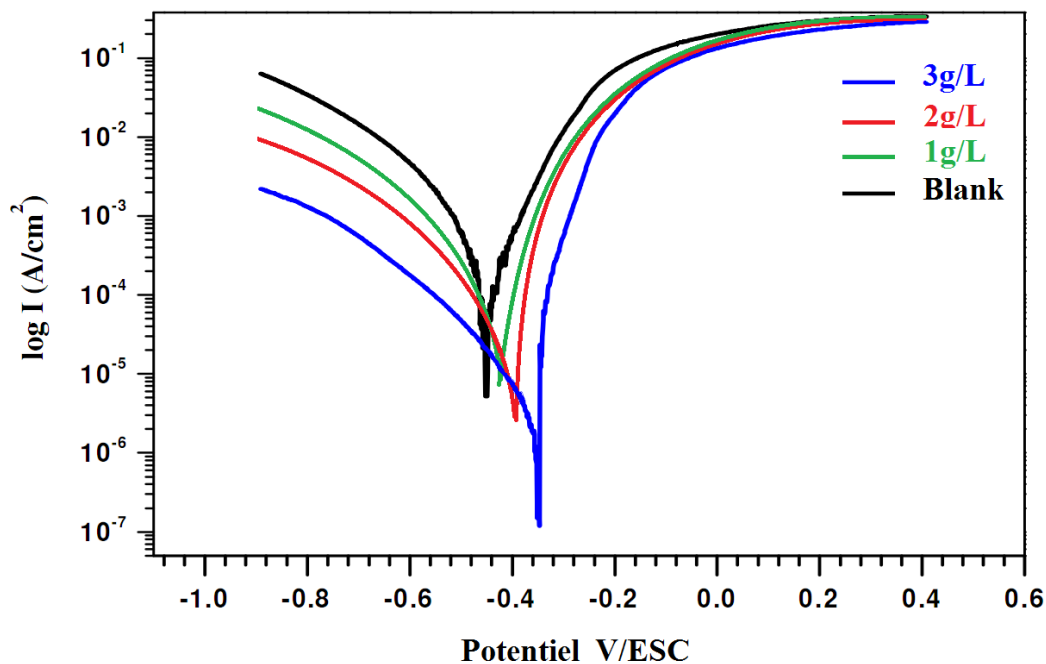


FIGURE 4.2.2 – Courbes de polarisation de l'acier *C38* en absence et présence de l'*HJ* en milieu *HCl*1*M*.

Une première analyse de ces courbes montre que les réactions cathodique et anodique sont affectées par l'addition de l'inhibiteur. En effet, en plus du déplacement du potentiel libre vers des valeurs plus nobles, l'addition de l'inhibiteur en solution HCl 1 M induit la diminution du courant cathodique et anodique. Dans ce cas, l'huile de Jojoba agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl 1 M.

Le tableau 4.1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues et qui englobe la densité du courant de corrosion I_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion $E\%$.

TABLE 4.1 – Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier C38 en absence et présence de différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans HCl 1 M.

Milieu	Concentrations	$-E_{corr}$ (mV/ESC)	I_{corr} (mA.cm ⁻²)	E (%)
HCl 1 M	0	0,453	0,001	—
	1	0,417	0,0007	31
	2	0,389	0,0003	69
	3	0,348	0,00002	98

L'analyse du tableau 4.1 ci-dessus montre que lorsque la concentration de l'huile de Jojoba augmente, les valeurs des densités de corrosion I_{corr} diminuent et l'efficacité augmente pour atteindre une valeur de 98 % pour 3 g.l⁻¹ de notre inhibiteur.

4.2.2 Comportement électrochimique de l'acier C38 en milieu acide phosphorique 0,5 M

4.2.2.1 Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba

La figure 4.2.3 représente l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion, jusqu'à 1 heure, pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba en milieu H_3PO_4 0,5 M.

Lorsque l'huile de Jojoba est ajoutée dans la solution de H_3PO_4 0,5 M, nous observons une augmentation du potentiel E , ceci indique la formation d'un film protecteur sur la surface de l'échantillon. La réponse immédiate de l'ajout de l'inhibiteur dans la solution électrolytique est l'anoblissement du potentiel libre.

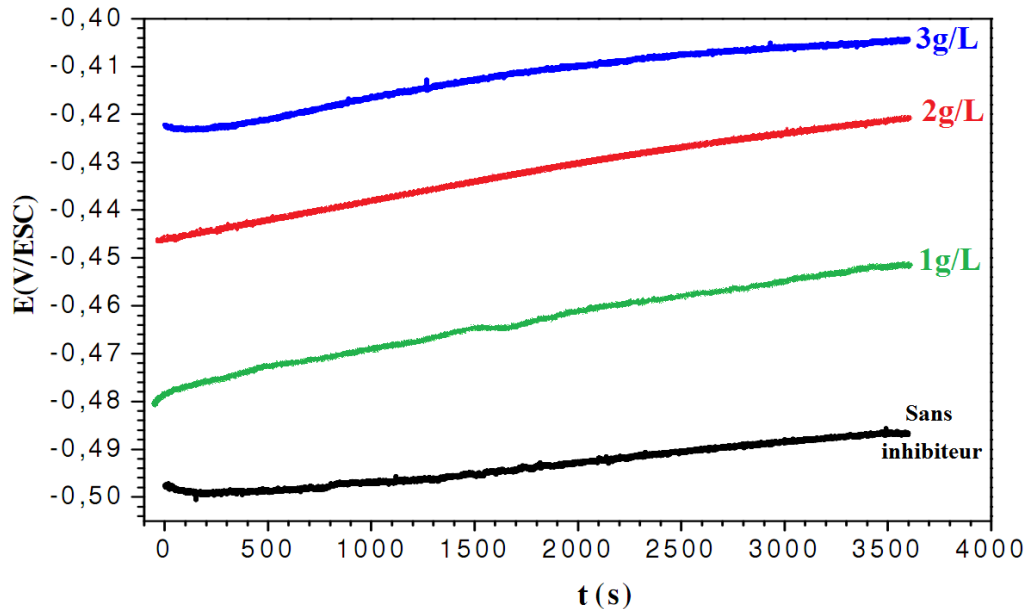


FIGURE 4.2.3 – Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'acier C38 en présence et absence de l'huile de Jojoba dans H_3PO_4 0,5 M.

4.2.2.2 Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans H_3PO_4 0,5M

Les courbes de polarisation pour l'acier C38 en milieu acide phosphorique 0,5 M en présence et en absence de l'huile de Jojoba ont été tracées.

La figure 4.2.4 montre les courbes intensités potentiels obtenues après 1 heure d'immersion dans le milieu corrosif.

L'ajout de l'huile de Jojoba, avec des différentes concentrations, a un effet positif. En effet, il permet de déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques par rapport au résultat obtenu en absence de l'inhibiteur. L'huile de Jojoba conduit à une diminution des densités de courant de corrosion anodique. Dans ce milieu, il agit comme étant un inhibiteur anodique.

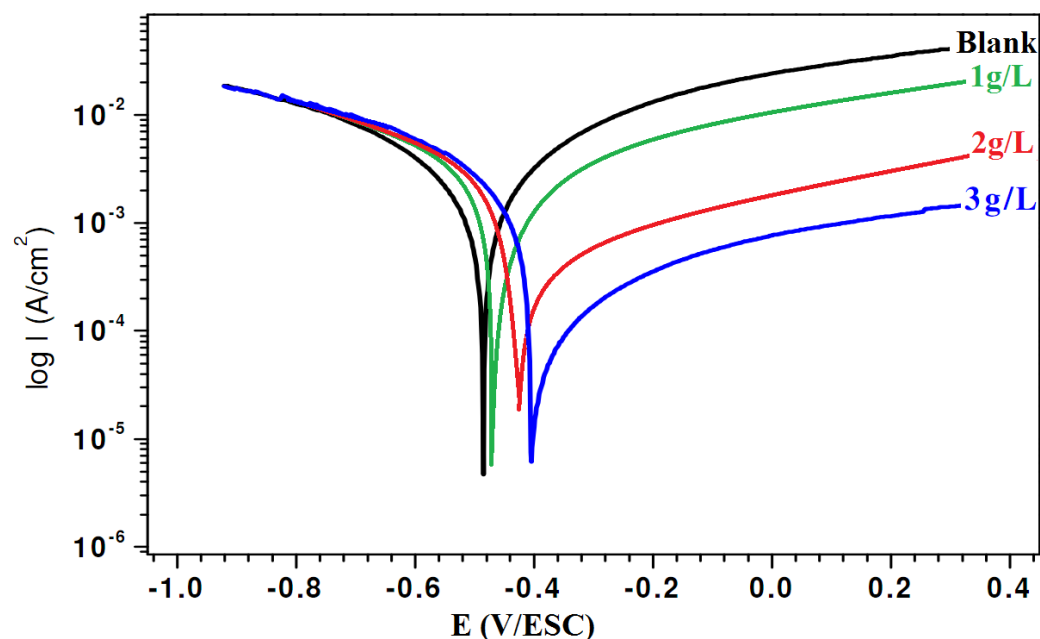


FIGURE 4.2.4 – Courbes de polarisation de l'acier C38 en absence et présence de l'HJ en milieu H_3PO_4 0.5 M.

Les valeurs des densités du courant de corrosion I_{corr} , des potentiels E_{corr} de corrosion de l'acier C38 et des efficacités inhibitrices sont données dans le tableau 4.2.

A l'addition de l'huile de Jojoba dans l'acide H_3PO_4 0.5 M, nous observons que cela a pour effet la diminution de la densité du courant de corrosion lorsque la concentration en inhibiteur augmente. L'analyse de ces résultats démontre une bonne efficacité à $3 g.l^{-1}$ qui atteint une valeur de 96 %.

TABLE 4.2 – Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier C38 en absence et présence de différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans H_3PO_4 0,5 M.

Milieu	Concentrations	$-E_{corr}$ (mV/ESC)	I_{corr} (mV.cm ⁻²)	E (%)
H_3PO_4 0,5 M	0	0,486	0,007	—
	1	0,465	0,003	51
	2	0,429	0,001	86
	3	0,404	0,0003	96

4.2.3 Comportement électrochimique de l'acier C38 en milieu acide sulfurique 0,5 M

4.2.3.1 Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba

L'évolution du potentiel d'abandon pour une durée de 1 heure d'immersion du matériau étudié pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans le milieu acide sulfurique 0,5 M est présentée dans la figure 4.2.5.

En l'absence de l'inhibiteur (huile de Jojoba), l'évolution du potentiel libre en fonction du temps caractérise l'attaque de la surface métallique. En sa présence, nous remarquons un déplacement du potentiel libre vers des valeurs faibles et négatives. Ce comportement caractérise la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique.

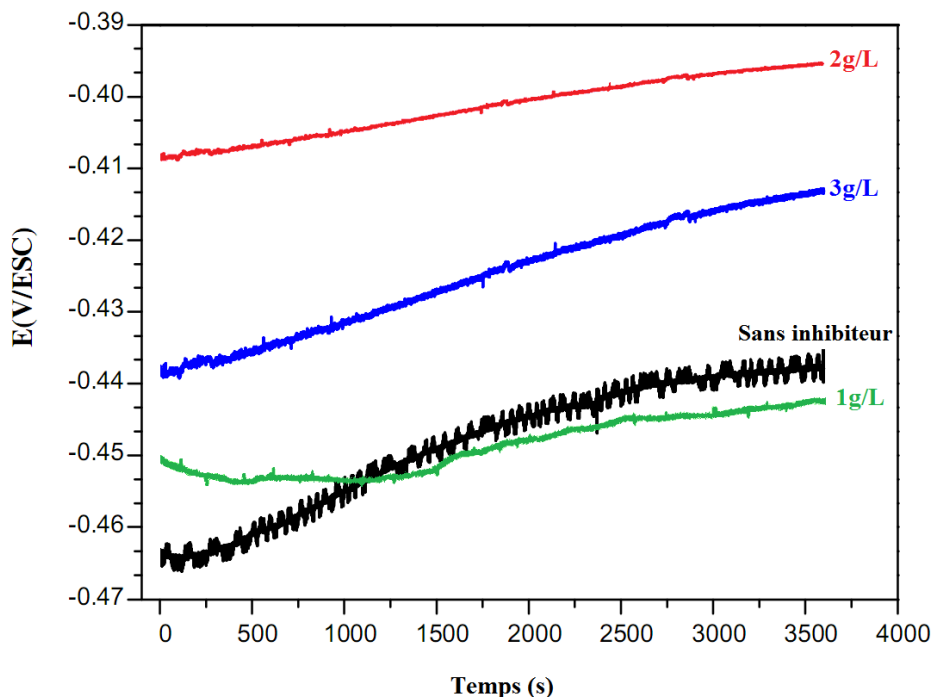


FIGURE 4.2.5 – Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'acier C38 en présence et absence de l'huile de Jojoba dans H_2SO_4 0,5 M.

4.2.3.2 Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba dans H_2SO_4 0,5 M

Les courbes de polarisation de l'acier C38 réalisées dans la solution électrolytique H_2SO_4 0,5 M en l'absence et présence de l'huile de Jojoba à différentes concentrations sont regroupées dans la figure 4.2.6.

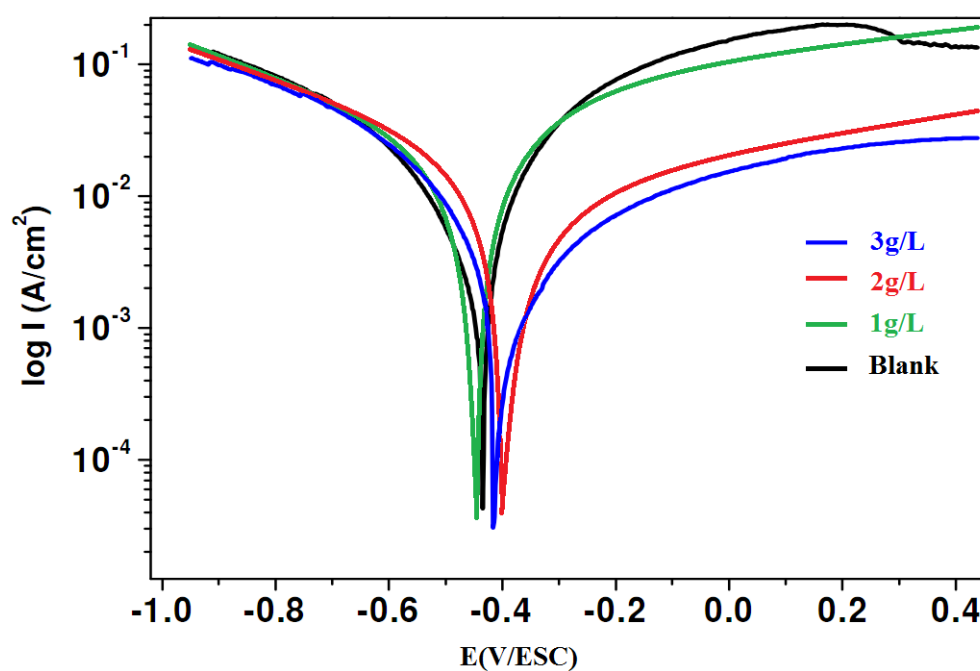


FIGURE 4.2.6 – Courbes de polarisation de l'acier C38 en l'absence et présence de l'HJ en milieu H_2SO_4 0,5 M.

Nous constatons, de l'analyse de cette figure, que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs anodiques quand la concentration en inhibiteur augmente. Les densités de courant anodiques diminuent avec l'accroissement des concentrations de l'inhibiteur, ce qui montre que l'huile de jojoba agit comme un inhibiteur anodique.

Les paramètres électrochimiques ont été déterminées comme précédemment pour l'acier C38 à partir des courbes de polarisation et regroupés dans le tableau 4.3 ci-dessous.

TABLE 4.3 – Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier C38 en l'absence et présence de l'huile de Jojoba à différentes concentrations dans H_2SO_4 0.5 M.

Milieu	Concentrations	$-E_{corr}$ (mV/ESC)	I_{corr} (mV.cm ⁻²)	E (%)
H_2SO_4 0,5 M	0	0,432	0,048	–
	1	0,443	0,036	25
	2	0,387	0,009	81
	3	0,415	0,004	92

L'examen de ce tableau nous permet de conclure que les valeurs de densité de courant de corrosion I_{corr} de l'acier C38 en milieu H_2SO_4 0,5 M en présence de l'inhibiteur sont inférieures à celle trouvées en absence de l'huile de Jojoba. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration pour atteindre 92 % pour $3 g.l^{-1}$.

L'action inhibitrice de l'huile de Jojoba peut être due à l'adsorption de ses molécules sur la surface du matériau étudié, réalisant ainsi une barrière entre le métal et le milieu.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus en milieu chlorhydrique et phosphorique, nous pouvons en conclure que l'huile de Jojoba est un bon inhibiteur en milieu HCl 1 M.

4.2.4 Courbes chrono-ampérométriques

Dans cette partie, nous nous sommes contentés d'étudier l'évolution du courant de corrosion pendant 1 heure d'immersion de l'électrode de l'acier C38 pour la concentration qui a abouti à la meilleure efficacité inhibitrice de l'huile de Jojoba dans les trois milieux corrosifs.

Les courbes $I = f(t)$ dans HCl 1 M, H_3PO_4 0,5 M et H_2SO_4 0,5 M à 0 et $3 g.l^{-1}$ de l'huile de Jojoba ont été tracées en imposant un potentiel égal à 0,1 V/ESC et représentées sur la figure 4.2.7.

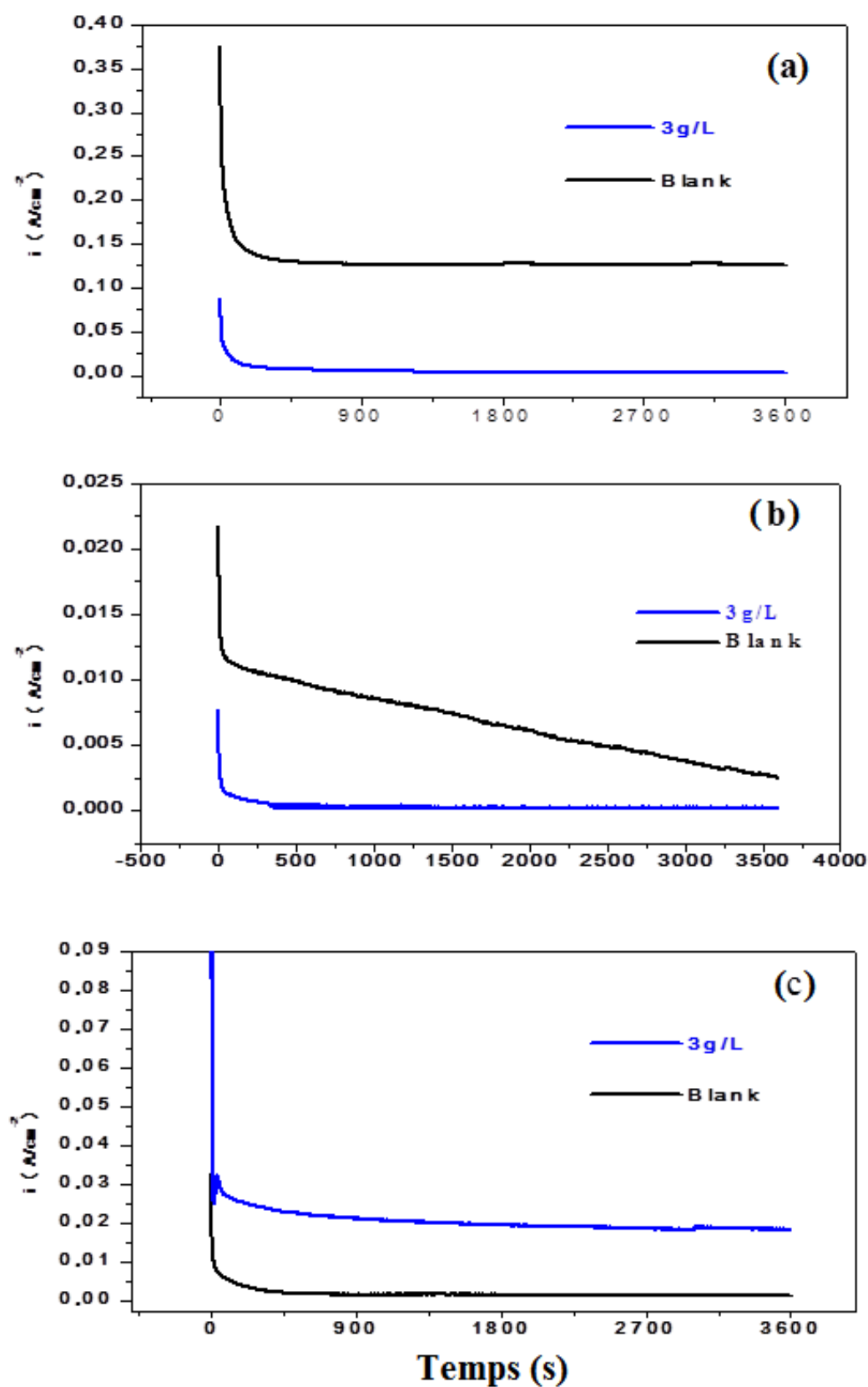


FIGURE 4.2.7 – Courbes chrono-ampérométriques de l'acier C38 en l'absence et présence de l' HJ en milieu (a) HCl 1M, (b) H_3PO_4 0,5 M et (c) H_2SO_4 0,5 M.

Nous remarquons une diminution du courant avec l'augmentation du temps d'immersion.

L'examen de ces courbes chrono-ampérométriques montre qu'à cette valeur de potentiel, la densité de courant enregistrée pour 3 g.l^{-1} d'inhibiteur diminue plus rapidement dans les trois milieux étudiés et atteint une valeur plus faible qu'en l'absence d'inhibiteur. De plus, la mesure du courant résiduel donne une bonne estimation de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface.

Le tableau 4.4 qui suit regroupe les résultats déterminés à partir des courbes ampérométriques.

TABLE 4.4 – Paramètres ampérométriques de l'acier C38 en l'absence et présence de l'huile de Jojoba dans différents milieux.

Milieux	$C(\text{g.l}^{-1})$	$I_{corr} (\text{mA.cm}^{-2})$	$V_{corr} (\text{mm.an}^{-1})$	$E (\%)$
$HCl\ 1\ M$	0	126,4	1478,9	–
	3	3,9	45,6	97
$H_3PO_4\ 0,5\ M$	0	3,8	44,5	–
	3	0,25	3,01	93
$H_2SO_4\ 0,5\ M$	0	20,6	241,02	–
	3	1,9	22,23	91

D'après ces résultats, nous remarquons qu'en présence de l'huile de Jojoba d'une concentration de 3 g.l^{-1} , la densité de courant (respectivement pour la vitesse de corrosion) diminue par rapport à la densité de courant en l'absence de l'inhibiteur, avec une efficacité de plus de 90% dans les trois milieux corrosifs.

Ces résultats obtenus viennent ainsi confirmer les résultats obtenus précédemment.

4.3 Etude gravimétrique

La technique non-électrochimique de perte de poids a été réalisée afin de déterminer le taux de corrosion et le pourcentage d'inhibition. Cette mesure physique fournira un résultat direct sur la manière dont l'environnement corrosif affecte nos échantillons et donnera également le taux de corrosion moyen pendant l'expérience.

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans les trois milieux corrosifs avec et sans ajout de l'inhibiteur testé à différentes concentrations (0 et 3 $g.l^{-1}$) pendant 7 jours.

Les échantillons sont pesés au préalable (m_1) puis plongés dans la solution corrosive. Après une semaine d'exposition, les échantillons sont retirés et séchés dans l'étuve puis pesés (m_2). Les vitesses de corrosion des échantillons de l'acier C38 (V_{corr}) ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse (m).

Les résultats de cette étude sont regroupés et résumés dans le tableau 4.5 ci-dessous :

TABLE 4.5 – Résultats gravimétriques de l'acier C38 dans les différents milieux corrosifs en absence et présence de l'huile de Jojoba.

Milieux	C ($g.l^{-1}$)	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm (mg)	S (cm^2)	V_{corr} ($mg.cm^{-2}.j^{-1}$)	E %
HCl (1M)	0	3,1600	2,9853	174,7	4,96	5,03	-
	3	3,4079	3,3546	53,3	5,2	1,46	71
H_3PO_4 (0,5M)	0	3,1799	2,3234	856,5	4,96	24,67	-
	3	2,9125	2,6092	303,3	4,96	8,74	65
H_2SO_4 (0,5M)	0	3,2481	2,6089	639,2	5,44	16,79	-
	3	2,9903	2,7618	228,5	4,96	6,58	61

Il est très clair que l'huile de Jojoba inhibe la corrosion de l'acier C38 dans les trois solutions, nous pouvons constater de ces résultats que la présence de l'huile de Jojoba s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Ce comportement peut être attribué à l'adsorption des composants de l'inhibiteur sur la surface de l'acier C38 entraînant le blocage des sites de réaction, et la protection de la surface de l'acier C38 contre l'attaque de la corrosion dans le milieu acide. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'huile de jojoba est un bon inhibiteur

de corrosion pour l'acier C38 en milieu acide. Cet effet inhibiteur dépend de la nature du milieu ; une efficacité de 71 % est observé pour HCl (1 M), 65 % pour H_3PO_4 (0,5 M) et 61 % pour H_2SO_4 (0,5 M). Ceci pourrait être dû au fait que les ions SO_4^{2-} s'adsorbent plus que les ions Cl^- sur la surface métallique, occupant ainsi plus des sites actifs sur la surface métallique et laissant moins de sites aux autres produits organiques.

4.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

4.4.1 Inhibition de la corrosion de C38 par l'huile de jojoba en milieu HCl 1 M

Les diagrammes de Nyquist de l'acier C38 immergé dans l'acide chlorhydrique 1M en l'absence et présence de de l'huile végétale de Jojoba (HVJ) à différentes concentrations sont présentés dans la figure 2.2.4 suivante. Ces diagrammes sont obtenus après 1 heure d'immersion au potentiel libre de corrosion.

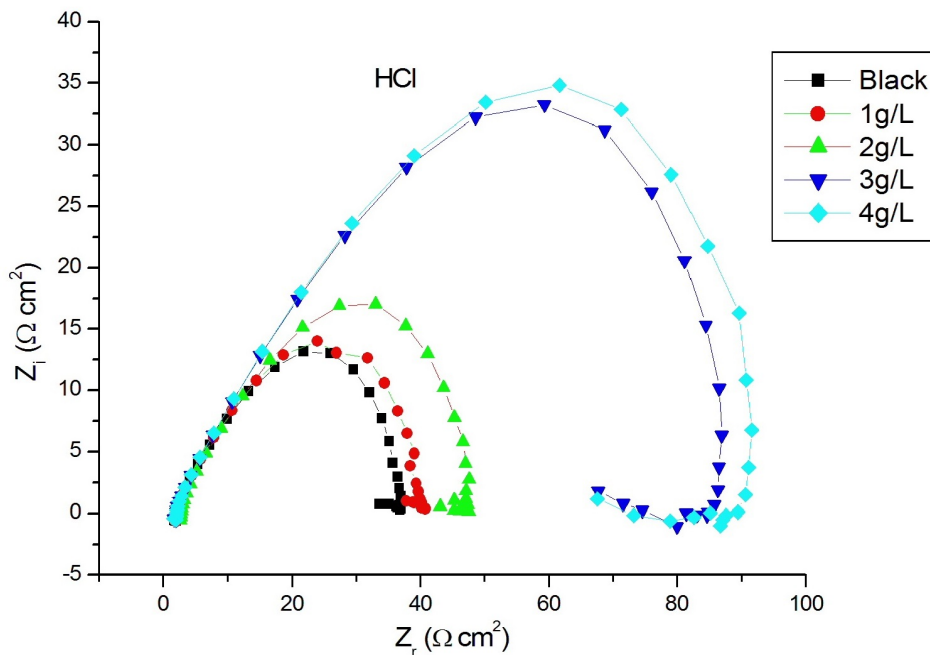


FIGURE 4.4.1 – Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M avec et sans l'inhibiteur (HVJ) à différentes concentrations.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et sont représentés par des demi-boucles capacitatives plus ou moins aplaties, cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [194, 195, 196]. Ce type de diagramme est généralement associé à un mécanisme de transfert de charges sur une surface inhomogène [197]. Le même comportement est observé pour toutes les concentrations. Les tailles des boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'huile de Jojoba.

Le diagramme de Bode est présenté dans la figure 2.2.5 suivante :

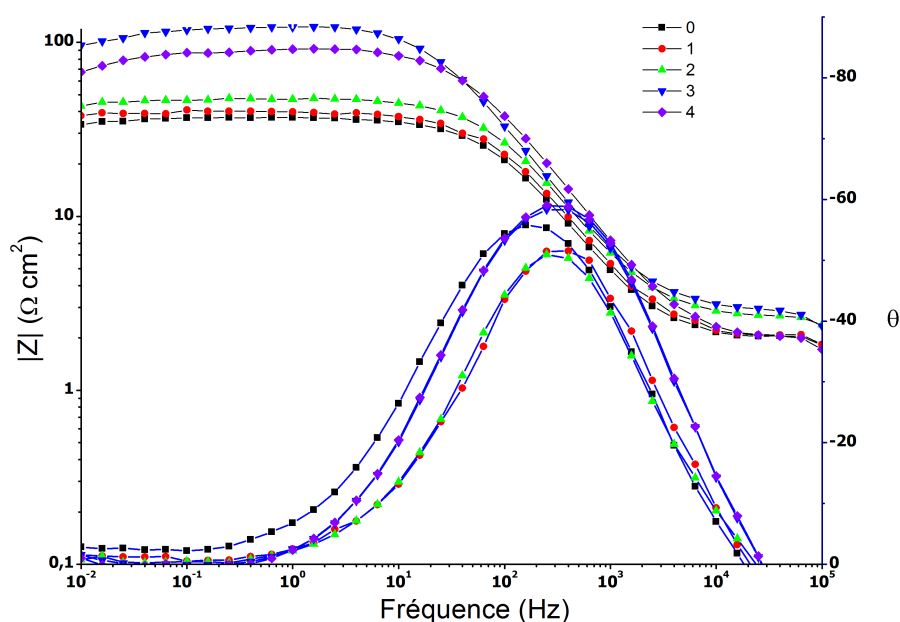


FIGURE 4.4.2 – Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans HCl 1M avec et sans l'inhibiteur (HVJ) à différentes concentrations.

La représentation de Bode révèle la présence d'une seule constante de temps, mettant ainsi en évidence un comportement d'éléments à phase constante (CPE). Ce comportement CPE est généralement attribué à une distribution normale de constantes de temps induites par une variation significative de résistivité au sein du film.

Des écarts notables de la pente et de l'angle de phase dans les diagrammes de Bode indiquent que la double couche que l'on croit formée à l'interface métal/solution ne se comporte pas comme un condensateur idéal.

Les déviations de ce type sont principalement appelées dispersion des fréquences et sont attribuées à des irrégularités et hétérogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal. Ceci a comme conséquence une modification de la surface active de l'électrode [72, 198, 199, 200]. Pour tenir compte de ces effets, un élément de phase constante (*CPE*) doit être introduit dans le circuit équivalent pour estimer les résultats expérimentaux *EIS*, un tel élément est décrit par l'équation suivante [201, 202, 203] :

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n}$$

où :

- A est un coefficient de proportionnalité,
- ω est la fréquence angulaire ($rad.s^{-1}$)
- n est une constante liée au déphasage [201, 204].

Pour des nombres entiers de n ($n = \{1, 0, -1\}$), la *CPE* est réduite respectivement à un condensateur plan (*C*), à une résistance (*R*) et une inductance (*L*). Alors que pour $n = 0,5$, il s'agit dans ce cas de l'impédance de Warburg (*W*).

Dans le cas de l'adsorption de l'huile de Jojoba, le circuit électrique équivalent (*CEE*) représentatif est présenté dans la figure 4.4.3.

Ce circuit équivalent est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (*CPE*), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites mis en parallèle avec une résistance dite de transfert de charge (R_{ct}).

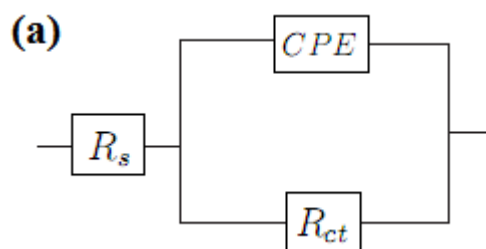


FIGURE 4.4.3 – Modèle de circuit équivalent pour l'interface acier C38 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur HVJ .

Dans de tels cas, la combinaison parallèle de capacité double couche et de résistance de transfert de charge qui sont en série avec la résistance de la solution ($(C_{dl} || R_{ct}) + R_s$), en particulier en présence d'un inhibiteur efficace, s'avère être une approche inadéquate pour modéliser l'interface. L'utilisation de l'élément de phase constante (CPE) peut être un moyen efficace de représenter la dépendance en fréquence d'un comportement capacitif non-idéal, par exemple, la corrosion de surfaces solides irrégulières et hétérogènes.

Lorsque les concentrations en inhibiteur augmentent, nous observons une augmentation de la taille de la boucle capacitive, chose qui pourrait être attribuée au processus de transfert de charges. Ceci traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface de l'acier dans la solution corrosive.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$ pour différentes concentrations en HVJ obtenue par SIE sont réunies dans le tableau 4.6 :

TABLE 4.6 – Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 en absence et présence de l'huile de Jojoba dan HCl 1M.

HCl	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	A ($s^n.\Omega.cm^{-2}$)	E (%)
0	$1,7 \pm 0,2$	37,05	366,7	0,8084	-
1	$1,967 \pm 0,2$	41,23	205,8	0,8350	11
2	$1,941 \pm 0,2$	48,61	175,8	0,8405	24
3	$1,915 \pm 0,2$	85,26	143,7	0,8376	57
4	$1,923 \pm 0,2$	92,4	126,6	0,8503	60

L'analyse des résultats figurant dans le tableau 4.6 montre que :

- Au fur et à mesure que nous augmentons la concentration de l'huile végétale de Jojoba (*HVJ*), les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} et de l'efficacité inhibitrice $E\%$ augmentent.
- La capacité de la double couche C_{dl} diminue d'autant plus que la concentration augmente, et passe de $366,7 \mu F.cm^{-2}$ pour le blanc (*HCl* $1 M$) à $126,6 \mu F.cm^{-2}$ pour $4 g.l^{-1}$ de *HVJ*. Ceci est dû à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier *C38* ce qui a comme conséquence une augmentation de l'efficacité. La capacité de la double couche C_{dl} est présentée par le modèle de Helmholtz :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{e} S$$

avec :

- ε_0 est la permittivité du milieu,
- ε est la constante diélectrique,
- e est l'épaisseur du dépôt,
- S représente la surface de l'électrode,
- A basses fréquences, l'apparition d'une boucle inductive, peut être attribuée à la relaxation des espèces adsorbées à la surface de l'électrode.

L'efficacité inhibitrice déterminée par la spectroscopie électrochimique d'impédance est plus faible que celle déterminée par les courbes de polarisation.

Cette différence peut être due à la précision propre de chaque technique.

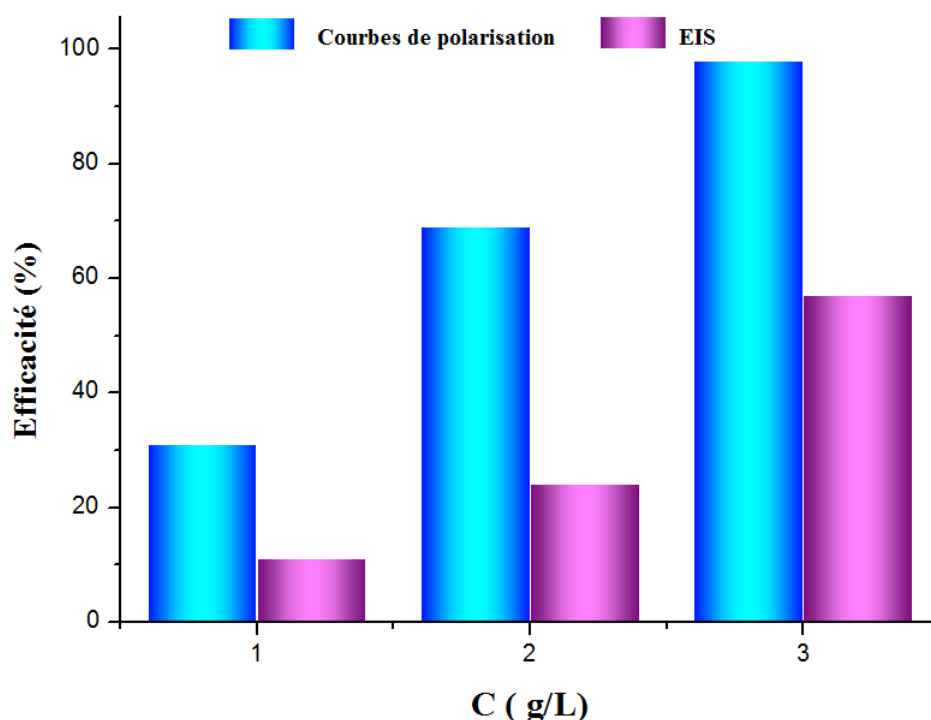


FIGURE 4.4.4 – Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur *HVJ* de l'acier *C38* dans *HCl* 1*M*.

4.4.2 Inhibition de la corrosion de *C38* par l'huile de jojoba en milieu H_2SO_4 0,5*M*

Afin d'étudier l'efficacité du présent inhibiteur, les mesures d'impédance électrochimique ont été enregistrées pour l'acier *C38* en présence et absence de l'*HVJ*. L'effet de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement d'impédance de l'acier *C38* dans une solution de H_2SO_4 0,5 *M* est présenté dans la figure 4.4.5.

Nous remarquons que pour toutes les concentrations allant de 1 à 4 $g.l^{-1}$, les diagrammes d'impédances obtenus ne sont pas des demi-boucles capacitatives parfaites. Les spectres d'impédance montrent que lorsque la concentration d'inhibiteur augmente, le diamètre du demi-cercle augmente. Les résultats indiquent clairement que l'huile végétale de Jojoba inhibe la corrosion de l'acier *C38* dans H_2SO_4 0,5 *M*.

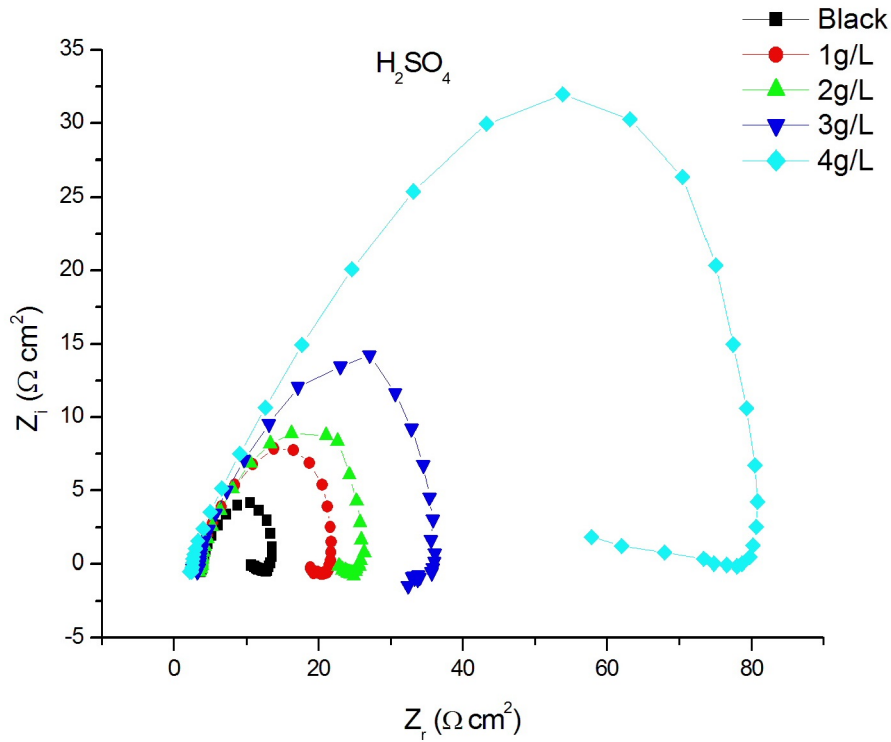


FIGURE 4.4.5 – Diagrammes de Nyquist de l’acier C38 dans H_2SO_4 0,5M avec et sans l’inhibiteur HVJ à différentes concentrations.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l’efficacité inhibitrice (E pour différentes concentrations en HVJ obtenue par SIE sont réunies dans le tableau 4.7 suivant :

TABLE 4.7 – Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier C38 avec et sans l’huile de Jojoba dan H_2SO_4 0,5M.

HCl	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	A ($s^n.\Omega.cm^{-2}$)	E (%)
0	$1,90 \pm 0,2$	12,16	247,6	0,8084	-
1	$2,47 \pm 0,2$	21,26	198,4	0,8350	43
2	$2,831 \pm 0,2$	27,86	169,6	0,8405	56
3	$2,904 \pm 0,2$	38,56	134,7	0,8376	68
4	$2,91 \pm 0,2$	81,26	101,3	0,8503	85

Les résultats indiquent que la résistance électrochimique R_{ct} augmente significativement avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, tandis que la capacité de la double couche C_{dl} a tendance à diminuer.

Cette diminution de C_{dl} est probablement due à la diminution de la constante diélectrique locale et à l'augmentation de l'épaisseur de la couche protectrice à la surface de l'électrode, ce qui améliore la résistance à la corrosion de l'acier C38. L'augmentation des valeurs de R_{ct} est attribuée à la formation de ce film de protection à l'interface métal-solution. Ces observations suggèrent que l'huile végétale de Jojoba fonctionne par adsorption à la surface du métal, diminuant ainsi les valeurs de C_{dl} et en augmentant les valeurs de R_{ct} [205, 206].

Les courbes de Bode pour l'acier C38 avec et sans inhibiteur sont présentées dans la figure 4.4.6 suivantes :

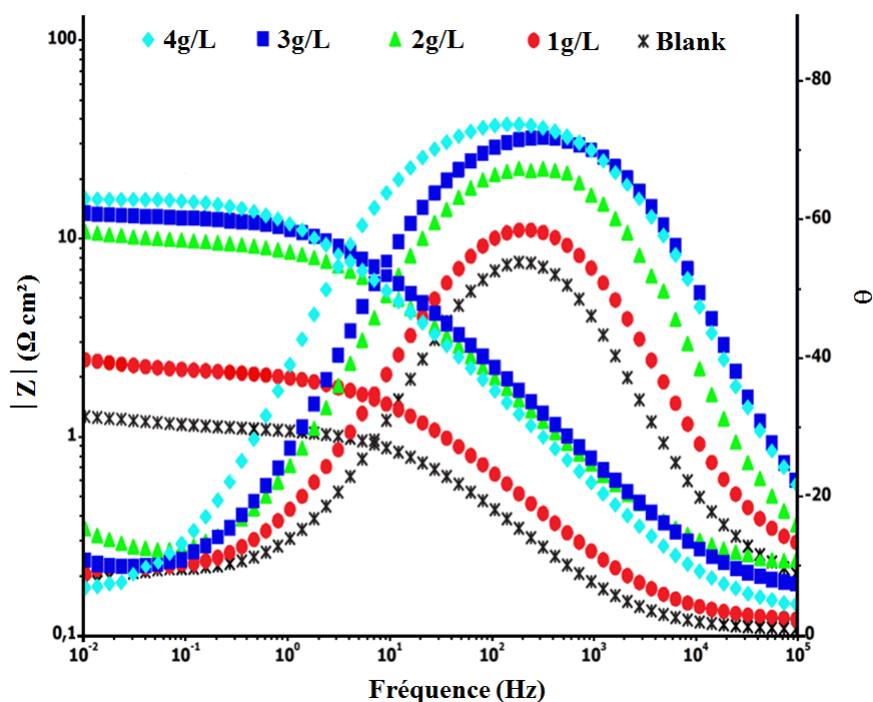


FIGURE 4.4.6 – Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans H_2SO_4 0,5M en l'absence et présence de l'inhibiteur HVJ à différentes concentrations.

Une augmentation continue du déphasage avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteur a été remarquée. Ceci indique la progression du recouvrement

superficiel de l'acier C38 par l'huile végétale de Jojoba.

Dans la majorité des travaux, le déphasage est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode [207].

Le circuit électrique utilisé est représenté sur la figure 4.4.7. Dans le circuit électrique équivalent donné, R_s est la résistance de la solution, R_{ct} la résistance de transfert de charge et C_{dl} est la capacité double couche. L'efficacité de l'inhibition a été calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge [208].

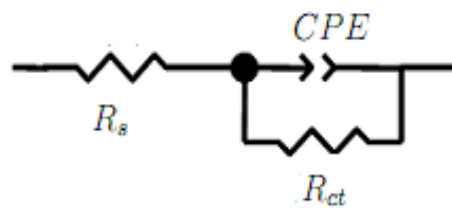


FIGURE 4.4.7 – Modèle de circuit équivalent pour l'interface acier C38 dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'inhibiteur HVJ.

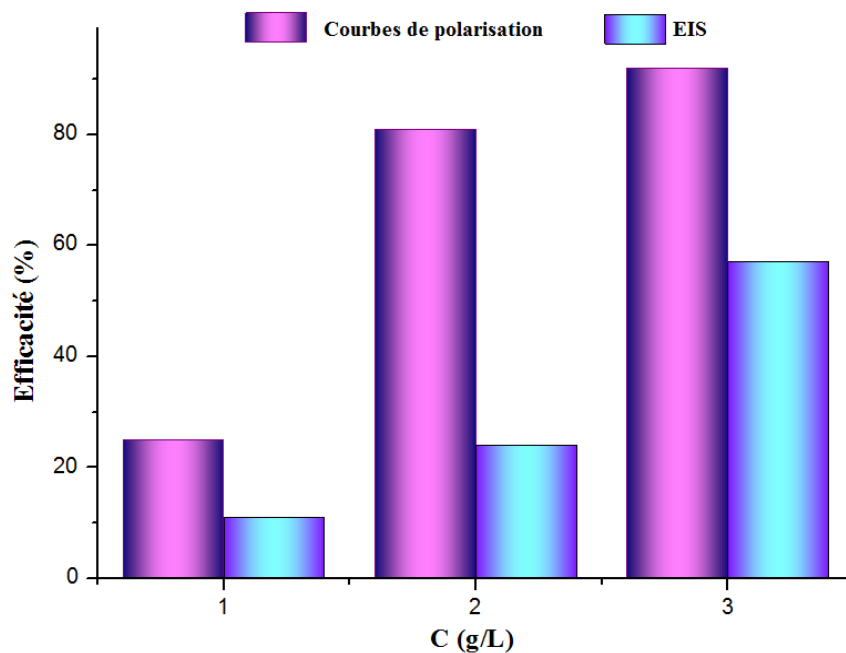


FIGURE 4.4.8 – Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur HVJ de l'acier C38 dans H_2SO_4 0,5M.

En conclusion, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, d'après la figure 4.4.8, il y a plus au moins un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par les mesures de courbes de polarisation et celles issues des mesures de la spectroscopie électrochimique d'impédance *SEI*.

4.5 L'isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par *HVJ* est expliquée par l'adsorption de cette dernière sur la surface métallique. La nature physique ou chimique de l'adsorption dépend de plusieurs paramètres à savoir la nature du métal et sa charge, la structure chimique des molécules organiques ainsi que le type de l'électrolyte. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption.

Pour ces isothermes, le taux de recouvrement est relié à la concentration C en inhibiteur (*HVJ*) par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (\text{Langmuir}) \\ \exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{Temkin}) \\ \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{Frumkin}) \end{array} \right.$$

avec :

- K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus),
- C représente la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

Le réaménagement de ces relations donne les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{Langmuir}) \\ \theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (\text{Temkin}) \\ \frac{\ln C(1-\theta)}{\theta} = -\ln K - 2a\theta \quad (\text{Frumkin}) \end{array} \right.$$

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

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)$$

La valeur 55,5 représente la concentration de l'eau en solution (M).

Les valeurs du taux de recouvrement pour différentes concentrations de l'huile de Jojoba en milieu acide sont évalués par la spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant l'équation :

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct_{corr}}^{-1}(inh)}{R_{ct_{corr}}^{-1}}$$

où :

- $R_{ct_{corr}}^{-1}(inh)$ et $R_{ct_{corr}}^{-1}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion en absence et présence de l'inhibiteur.

4.5.1 Isotherme d'adsorption de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de l'huile végétale de Jojoba

Au cours de notre étude, et afin de mieux identifier le type d'adsorption, nous avons testé différents types d'isothermes : Langmuir, Temkin et Frumkin (figures 4.5.1, 4.5.2 et 4.5.3).

TABLE 4.8 – Variation de θ en fonction de la concentration en *HVJ*.

Concentrations en <i>HVJ</i> ($g.l^{-1}$)	θ
0	-
1	0,111
2	0,24
3	0,57
4	0,60

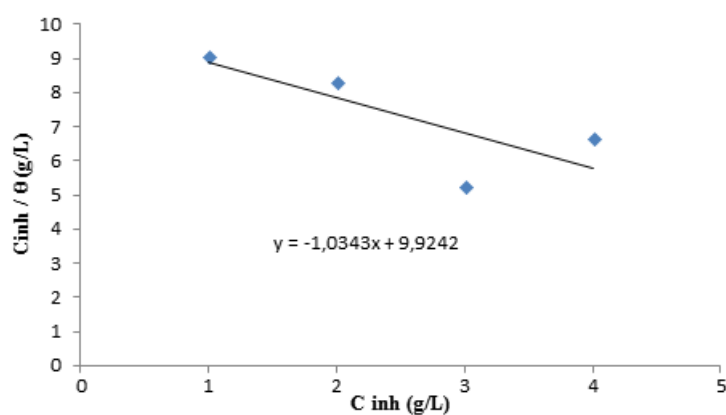


FIGURE 4.5.1 – Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans *HCl* 1M en présence de l'*HVJ* à 23°C.

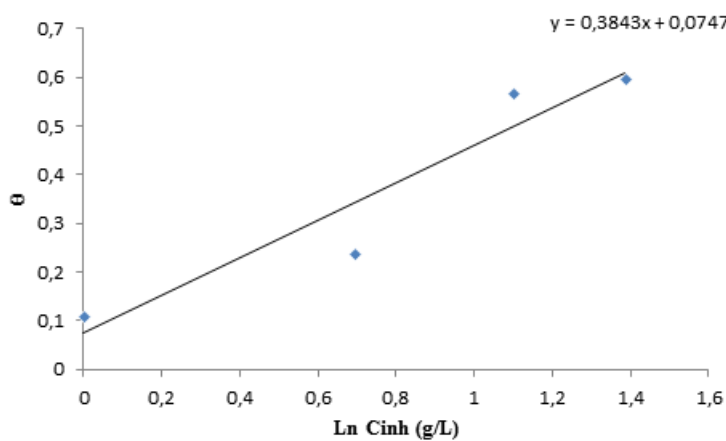


FIGURE 4.5.2 – Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier C38 dans *HCl* 1M en présence de l'*HVJ* à 23°C.

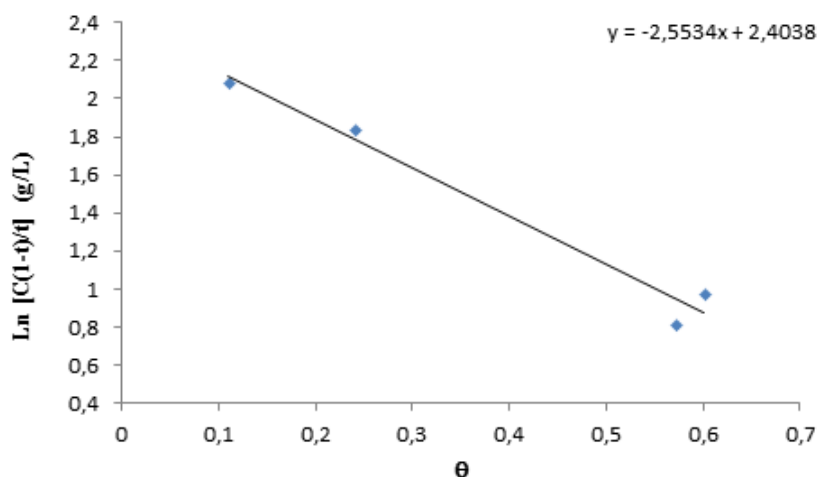


FIGURE 4.5.3 – Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de l' HVJ à $23^{\circ}C$.

TABLE 4.9 – Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de l' HVJ .

Facteur de Corrélation	Langmuir	Temkin	Frumkin
R^2	0,6065	0,9047	0,9720

Les figures 4.5.1, 4.5.2 et 4.5.3 montrent que les isothermes tracées ont la forme de droites (de formes linéaires). Le coefficient de corrélation R^2 a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable.

D'après le tableau 4.9, nous remarquons que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'isotherme de Frumkin est proche de l'unité ($R^2 \approx 1$), ce qui indique que l'adsorption de l' HVJ sur la surface de l'acier C38 en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin.

A partir de la relation (4), la valeur de ΔG_{ads}^0 trouvée est de l'ordre de $-18,996 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La valeur négative de ΔG_{ads}^0 indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique.

Généralement, les valeurs absolues de ΔG_{ads}^0 , inférieures ou voisines de 20 kJ.mol^{-1} , sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal

chargé (adsorption physique), alors que celles proches ou supérieures à 40 kJ.mol^{-1} impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [143, 144].

La valeur absolue de ΔG_{ads}^0 calculée est inférieure à 20 kJ.mol^{-1} . Cette valeur indique que l'adsorption de l'*HVJ* se fait spontanément sur la surface de l'acier C38.

Le processus se fait alors selon une adsorption physique.

4.5.2 Isotherme d'adsorption de l'acier C38 dans H_2SO_4 0,5 M en présence de l'huile végétale de Jojoba

Les figures 4.5.4, 4.5.5 et 4.5.6 représentent, respectivement, les isothermes d'adsorptions de Langmuir, Temkin et Frumkin de l'acier C38 en présence de l'huile végétale de Jojoba dans l'acide sulfurique H_2SO_4 0,5 M.

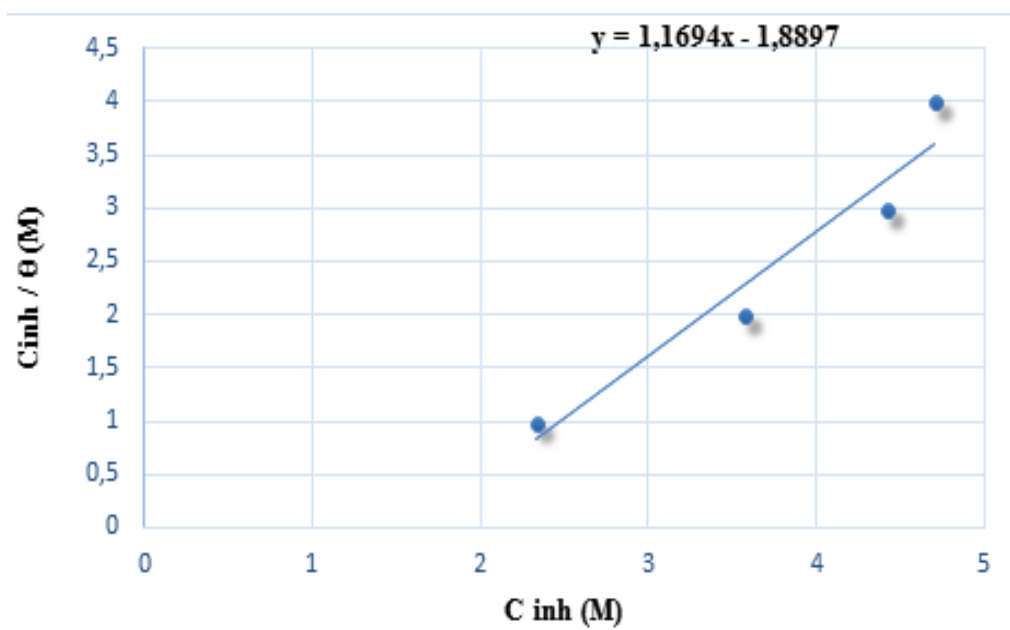


FIGURE 4.5.4 – Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier C38 dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'*HVJ* à $23^\circ C$.

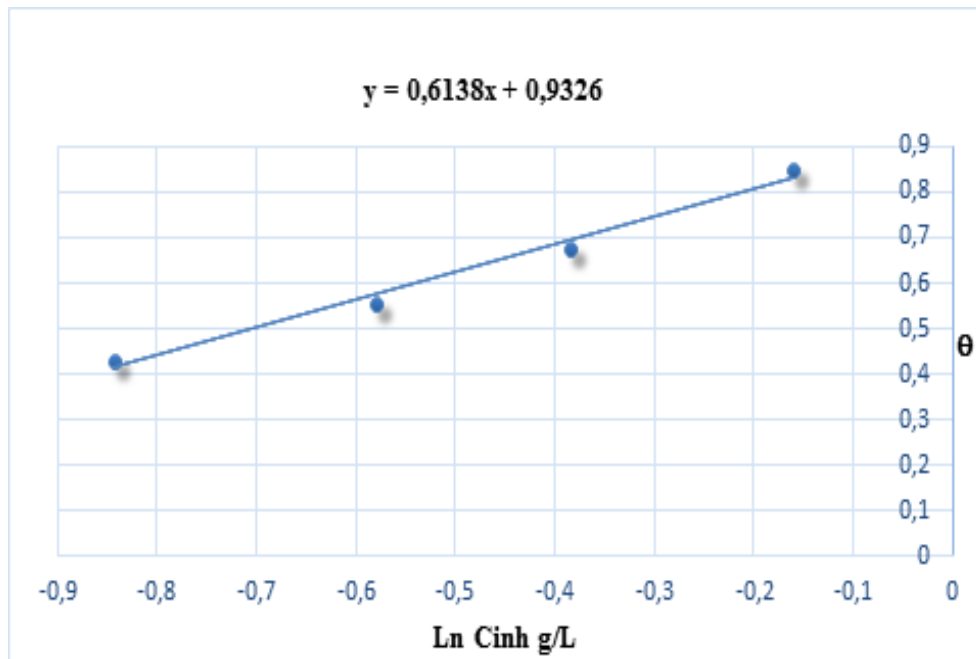


FIGURE 4.5.5 – Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier C38 dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'HVJ à 23°C.

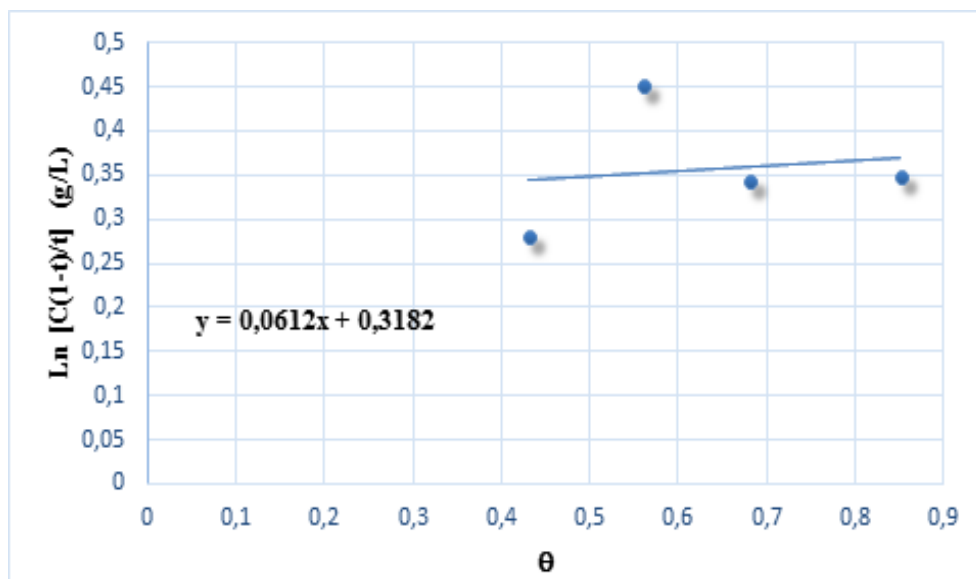


FIGURE 4.5.6 – Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier C38 dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'HVJ à 23°C.

TABLE 4.10 – Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de l'*HVJ*.

Facteur de corrélation	Langmuir	Temkin	Frumkin
R^2	0,9334	0,9889	0,0241

Les figures 4.5.4, 4.5.5 et 4.5.6 montrent que les isothermes tracées sont sous forme de droites. D'après le tableau 4.10, nous remarquons que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'isotherme de Temkin est également voisine de l'unité ($R^2 \approx 1$). Ceci indique que l'adsorption de l'*HVJ* sur la surface de l'acier C38 en milieu H_2SO_4 0,5 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [209, 210, 211].

La valeur de ΔG_{ads}^0 calculée est de l'ordre de $-39,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur négative de ΔG_{ads}^0 indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique [212, 213]. Dans ce cas, la valeur de ΔG_{ads}^0 est proche de 40 kJ.mol^{-1} ce qui nous indique que nous sommes en présence d'un phénomène de transfert de charges entre les molécules de l'huile végétale de Jojoba et la surface métallique. Il s'agit donc d'un processus de chimisorption.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes consacrés et intéressés à l'étude du comportement de l'acier *C38* en milieu acide en présence de l'huile végétale de Jojoba (*HVJ*). Les résultats obtenus nous ont permis de faire les constatations suivantes :

Les démarches pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile de Jojoba se sont articulées en grande partie autour des études électrochimiques. Pour ce faire, l'influence de la concentration sur le processus de corrosion en l'absence et présence de l'inhibiteur a été étudiée par le traçage des courbes de polarisation, des diagrammes d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus, après les études gravimétriques et électrochimiques, montrent que l'addition de l'huile de Jojoba dans les trois milieux provoque une diminution de la densité de courant de corrosion et par conséquent une réduction de la vitesse de corrosion de l'acier *C38*.

L'efficacité d'inhibition de cette huile dépend de la nature de l'acide. L'huile de Jojoba agit comme un inhibiteur mixte dans le milieu *HCl* (1 M). Dans les milieux H_3PO_4 ($0,5\text{ M}$) et H_2SO_4 ($0,5\text{ M}$), l'inhibiteur est anodique. Il est plus efficace en milieu *HCl* (1 M) que dans l'acide sulfurique H_2SO_4 ($0,5\text{ M}$). Ceci est probablement dû au fait que les ions SO_4^{2-} adsorbent plus que les ions Cl^- sur la surface métallique, occupant ainsi plus de sites actifs.

Conclusion et perspectives

Notre travail de thèse s'inscrit dans le cadre des travaux de recherches du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (*CERNE2D*) dont l'un des thèmes de recherche est l'étude de la lutte contre la corrosion des matériaux.

Dans le présent mémoire, l'ensemble des travaux s'articule autour de deux axes principaux :

- Une étude de la corrosion de l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique HCl 1M en présence de deux inhibiteurs organiques (Z)-(2-Benzylidène) -2H- [1,4] -Benzothiazine -3(4H) -one [composé **A**] et (2Z) -(4-Chlorobenzylidène) -2H- [1,4] -Benzothiazin-3 (4H) -one [composé **B**].
- Une contribution à l'utilisation d'un nouveau type d'inhibiteur de corrosion de métaux dits inhibiteur vert vis-à-vis à la corrosion de l'acier C38 à différents milieux acides.

Dans un premier temps, nous avons réalisé l'étude de caractérisation comportementale de l'acier C38 à partir de tests électrochimiques approfondis à savoir la gravimétrie, le traçage des courbes de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (*SIE*), et des calculs de chimie quantique.

Les résultats obtenus montrent que ces deux inhibiteurs (Z)-(2-Benzylidène) -2H- [1,4] -Benzothiazine -3(4H) -one [composé **A**] et (2Z) -(4-Chlorobenzylidène) -2H- [1,4] -Benzothiazin-3 (4H) -one [composé **B**] sont de type cathodique dont le pouvoir d'inhibition augmente en fonction de la concentration. La présence de ces deux inhibiteurs **A** et **B** en milieu *HCl* 1 M augmente la résistance de transfert de charge, tout en réduisant les valeurs de la capacité de la double couche. Ce résultat

peut être attribué à l'augmentation de l'épaisseur des doubles couches électriques.

Les calculs chimiques quantiques ont révélé une bonne efficacité de ces deux inhibiteurs compte tenu de la présence de nombreux atomes d'oxygène dans la structure de ces inhibiteurs. Les paramètres chimiques quantiques calculés tels que le gap $HOMO - LUMO$, E_{HOMO} , E_{LUMO} , le moment dipolaire (μ) et l'énergie totale (TE) ont donné une corrélation prospective avec l'efficacité de l'inhibition de la corrosion.

D'autre part, la deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de l'acier *C38* en différents milieux acides en présence de l'huile végétale de Jojoba en utilisant des techniques gravimétriques et électrochimiques.

Les résultats obtenus par les études gravimétriques et électrochimiques confirment que l'ajout de l'huile de Jojoba dans les trois milieux acides (HCl 1 *M* et H_2SO_4 0,5 *M*) provoque une diminution de la densité de courant de corrosion et par conséquent une réduction de la vitesse de corrosion de l'acier *C38*. L'efficacité d'inhibition de cette huile dépend de la nature de l'acide. L'huile de Jojoba agit comme un inhibiteur mixte dans le milieu HCl (1 *M*). Alors que dans les milieux H_3PO_4 (0,5 *M*) et H_2SO_4 (0,5 *M*), l'inhibiteur est anodique. Il est plus efficace en milieu HCl 1 *M* que dans un milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,5 *M*).

Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a démontré que l'adsorption de l'huile de Jojoba en milieu HCl 1 *M* obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin, et obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin en milieu H_2SO_4 0,5 *M*.

Comme perspectives et visions futures de notre travail, nous pouvons réaliser et développer :

- Etude approfondie du mécanisme d'inhibition par la caractérisation de surface (*MEB*),
- Evaluation du pouvoir antibactériologiques des inhibiteurs étudiés,
- Evaluation de l'efficacité des composés **A** et **B** comme inhibiteurs de corrosion des métaux dans différents milieux acides.

Bibliographie

- [1] C. Goulart, A. Souza, C. Martinez-Huilte, C. Rodrigues, M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors., *Corros. Sci.* 67 (2013) 281–291.
- [2] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by pheniramine drug: Experimental and theoretical study., *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033–3041.
- [3] R. Sanchez-Tovara, M.T. Montanesa, J. Garcia-Antona, A. Guenbour, Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in pure and polluted H₃PO₄: Application of the response surface methodology., *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 289–298.
- [4] L. Chong, Effect of corrosion inhibitor on water wetting and carbon dioxide corrosion in oil-water two-phase flow, Ph.D. thesis, The Russ College of Engineering and Technology of Ohio University (2009).
- [5] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, no. 553, Lausanne Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [6] R. Perin, J-P. Ccharff. *Chimie industrielle*, 2nd Edition, (1999), 240-241.
- [7] NACE, Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, V4, (1965) 79-80.
- [8] *Corrosion des métaux et alliages - Termes principaux et définitions (ISO 8044:1999)*, Edition 1, (2000).
- [9] M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, Ph.D. thesis, Université de Constantine I, Algérie (2014).
- [10] D. Landolt, *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, no. 12, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997.
- [11] G. TrabANELLI, V. Carassiti, R. Stachle. (Eds.). Mechanism and phenomenology of organic inhibitors. in: Fontana m.g., staeHLE r.w. (eds) *advances in corrosion science and technology*, Springer, Boston, *Advances in Corrosion Science and Technology*, 1, Plenum Press, New York 1 (1970) 147.

- [12] G. Schmitt, Application of inhibitors for acid media: Report prepared for the european federation of corrosion working party on inhibitors, British Corrosion Journal 19 (1984) 165–176.
- [13] P. Muthukrishnan, P. Prakash, K. Shankar, Stigmasterol extracted from ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl, Arabian Journal of Chemistry.
- [14] A. M. Hany, Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions ?, Corrosion Science 92 (2015) 104–117.
- [15] A. Hamdi, M. B. Taouti, D. Benbental. Corrosion inhibition of x70 steel by thiourea-zinc thiocyanate system in sodium chloride solution, J. Materials Environ. Sci. 6(1) (2015) 93–100.
- [16] N. E. Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, Applied Surface Science 357 (2015) 1294–1305.
- [17] C. Nathan, Corrosion Inhibitors, no. 279, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, 1973.
- [18] G. Nancollas, Phosphate precipitation in corrosion protection: Reaction mechanisms, Corrosion 39(3) (1983) 77.
- [19] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, no. 28, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, 1973.
- [20] J. Benard, A. Michel, J. Philibert. Métallurgie générale, Masson (1969) 608.
- [21] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [22] N. Hackerman, A.C. Makrides. Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metals, Industrial Engineering Chemistry 46 (1954) 523–527.
- [23] M. S. IDRISSE, Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux, Ph.D. thesis, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat (2016).
- [24] B. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S. Arman, Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media, Corrosion Science 75 (2013) 269 – 279.

- [25] R. Chami, F. Bensajjay, S. Alehyen, M. E. Achouri, A. Bellaouchou, A. Guenbour, Inhibitive effect of ester-quats surfactants in the series of (alcanoyloxy)propyl n-alkyl dimethyl ammonium bromide on the corrosion of iron in acid medium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 480 (2015) 468 – 476.
- [26] K. Khaled, M. Al-Qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics* 113 (1) (2009) 150–158.
- [27] S. Bradford, *Corrosion and Protection*, Van Nostrand Reynhold, New Yrok 1992.
- [28] A. G. Bard, L. R. Faulkner, R. Meakins. *J.Electrochem*, Masson (1983), 578.
- [29] Z. Galis, *Fundamentals of electrochemical Analysis*, Ellis Horwood limited. NewYork (1976).
- [30] A. Yurt, A. Balaban, S. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, Investigation on some schiff bases as hcl corrosion inhibitors for carbon steel, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2) (2004) 420–426.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058404000811>
- [31] K. Claude, W. Friedli, *Chimie Générale pour ingénieur*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne, (2002).
- [32] K. Kretschmer, C. Hamann, B. Fassbender, Direct recording of current-rotational speed relationships at a rotating disc electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 60 (2) (1975) 231 – 234.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072875803342>
- [33] S. Ghareba, Inhibition of carbon steel corrosion by long alkyl-chain amino acid corrosion inhibitors, Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering McGill University, Montreal, Canada (2011).
- [34] B. Sathianandhan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, Triazoles as inhibitors of corrosion of mild steel in acids, *British Corrosion Journal* 5 (6) (1970) 270–273.
URL <https://doi.org/10.1179/bcj.1970.5.6.270>
- [35] G. Daufin, J. Talbot, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. PREMIERE PARTIE. GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES, *Le Lait* 51 (507) (1971) 375–398.
URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00928553>

- [36] H. Lgaz, R. Salghi, A. Chaouiki, Shubhalaxmi, S. Jodeh, K. S. Bhat, Pyrazoline derivatives as possible corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: A combined experimental and theoretical approach, *Cogent Engineering* 5 (1) (2018) 1441585.
URL <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/23311916.2018.1441585>
- [37] R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, Adsorption of monomeric and polymeric amino corrosion inhibitors on steel, *Journal of the electrochemical society* 112 (1965) 138.
- [38] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Inhibierung der korrosion von eisen in säuren mit hilfe von organischen schwefelverbindungen, *Materials and Corrosion* 20 (12) 1012–1015.
URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/maco.19690201206>
- [39] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, *Eletrochimica Metallom* 3 (1968) 407.
- [40] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — a review, *Materials Letters* 62 (1) (2008) 113–116.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X07004673>
- [41] E. F. of corrosion (Ed.), *Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems*, Vol. I, (EUROCORR.97), 1997.
- [42] J. Magufuli, *The potential of anacardic acid self-assembled monolayers from cashew nut shell liquid as corrosion protection coatings*, Ph.D. thesis, University of Dar Es Salaam (2009).
- [43] C. Monticelli, Corrosion inhibitors, in: K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, Oxford, 2018, pp. 164 – 171.
- [44] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E. E. Ebenso, 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.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217342137>
- [45] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El-Nabey, I. Sidahmed, A. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corrosion Science* 48 (9) (2006) 2765 – 2779.

- [46] S. Shanmugapriya, P. Prabhakar, S. Rajendran, Corrosion resistance property of mild steel in simulated concrete pore solution prepared in well water by using an aqueous extract of turmeric, *Materials Today: Proceedings* 5 (2, Part 3) (2018) 8789 – 8795, international Conference On Recent Advances In Material Chemistry, 15-17 February 2017.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317332984>
- [47] M. P. Casaletto, V. Figà, A. Privitera, M. Bruno, A. Napolitano, S. Piacente, Inhibition of cor-ten steel corrosion by “green” extracts of *brassica campestris*, *Corrosion Science* 136 (2018) 91 – 105.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X1731421X>
- [48] E. Patricia Alvarez, M. Victoria Fiori-Bimbi, A. Neske, A. Silvia, A. Brandan, *occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl 1M, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 58 (2018) 92–99.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17304859>
- [49] G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (ple) and zinc salt (zs) in corrosion control of carbon steel in chloride solution, *Journal of Molecular Liquids* 248 (2017) 854 – 870.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217328490>
- [50] N. Labjar, M. Lebrini, C. Jama, F. Bentiss, M. S. Idrissi, S. E. Hajjaji, Evaluation of the inhibitor synergetic effect of aminotris (methylenephosphonic) acid and metallic salts on the corrosion of iron in acidic medium, *J. Mater. Environ. Sci* 6(9) (2015) 2604–2611.
- [51] M. Finšgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, *Corrosion Science* 86 (2014) 17 – 41.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X14002157>
- [52] K. Anupama, K. Ramya, K. Shainy, A. Joseph, Adsorption and electrochemical studies of *pimenta dioica* leaf extracts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics* 167 (2015) 28 – 41.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058415303321>

- [53] Q. B. Zhang, Y. Hua. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta* 54 (6) (2009) 1881 – 1887.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608012267>
- [54] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht, Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion, *Applied Surface Science* 289 (2014) 478–486.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213020783>
- [55] S.L. Gupta, A. Dandia, P. Singh, M. Quraishi. Green synthesis of pyrazolo [3,4-b]pyridine derivatives by ultrasonic technique and their application as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *J. Mater. Environ. Sci.* 6(1) (2015) 168–177.
- [56] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, S. A. Ganiyu, Q. Muhammad. l-citrulline: An active corrosion inhibitor component of watermelon rind extract for mild steel in HCl medium, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 51 (2015) 177 – 185.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107015000140>
- [57] P. Muthukrishnan, P. Prakash, K. Shankar. Stigmasterol extracted from ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1m hcl solution, *Arabian Journal of Chemistry*.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215002919>
- [58] N. M'hiri, D. Veys-Renaux, E. Rocca. I. Ioannou. N. Mihoubi Boudhrioua. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds, *Corrosion Science* 102 (2016) 55–62.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15300913>
- [59] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss. Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1m hcl solution: Elec-trochemical and xps investigations, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (2015) 146 – 155.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15001057>
- [60] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Evaluation of ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of x70 steel in hcl solution, *Corrosion Science* 133 (2018) 6 – 16.

- URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X17317663>
- [61] M. Mobin, M. Rizvi, Inhibitory effect of xanthan gum and synergistic surfactant additives for mild steel corrosion in 1m hcl, *Carbohydrate Polymers* 136 (2016) 384 – 393.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715008747>
- [62] X. Li, X. Xie, Adsorption and inhibition effect of two aminopyrimidine derivatives on steel surface in h2so4 solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (6) (2014) 3033 – 3045.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014002363>
- [63] D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Touzani, B. Hammouti, A. E. Assyry, Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5m h2so4 by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (3) (2015) 2031 – 2041.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715000652>
- [64] S. Kumar Shukla, Corrosion inhibitive effect of n-(6-methoxyquinolin-8-yl)-pentane-1,4-diamine on mild steel / sulphuric acid solution interface, *J. Mater. Environ. Sci.* 6(6) (2015) 1779–1786.
- [65] N. Anusuya, P. Sounthari, J. Saranya, S. Chitra. Corrosion inhibition effect of hydroxy pyrazoline derivatives on mild steel in sulphuric acid solution together with quantum chemical studies, *J. Mater. Environ. Sci.* 6(6) (2015) 1606–1623.
- [66] G. Elewady, I.A. El-Said, A. Fouda, Anion surfactants as corrosion inhibitors foraluminum dissolution in hcl solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 177.
- [67] M. A. Amin, Q. Mohsen, O. A. Hazzazi, Synergistic effect of i ions on the corrosion inhibition of al in 1.0m phosphoric acid solutions by purine, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2) (2009) 908 – 914.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058408008742>
- [68] D. Prabhu, P. Rao, *Coriandrum sativum* l.—a novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0m phosphoric acid solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (4) (2013) 676 – 683.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713000961>

- [69] M. Hegazy, I. Aiad, 1-dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl)imino)methyl)pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31 (2015) 91 – 99.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15002919>
- [70] M. Hegazy, Novel cationic surfactant based on triazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet process, *Journal of Molecular Liquids* 208 (2015) 227 – 236.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215300507>
- [71] A. S. Yaro, A. A. Khadom, R. K. Wael, Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid, *Alexandria Engineering Journal* 52 (1) (2013) 129 – 135.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016812000981>
- [72] M. Özcan, R. Solmaz, G. Kardaş, İlyas Dehri, Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 325 (1) (2008) 57 – 63.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708002501>
- [73] M. Sánchez, M. R. Avhad, J. M. Marchetti, M. Martínez, J. Aracil, Jojoba oil: A state of the art review and future prospects, *Energy Conversion and Management* 129 (2016) 293 – 304.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416309438>
- [74] J. Wisniak, *The Chemistry and Technology of Jojoba Oil*, 1987.
- [75] M. Abu-Arabi, M. Allawzi, H. Al-Zoubi, A. Tamimi, Extraction of jojoba oil by pressing and leaching, *Chemical Engineering Journal* 76 (1) (2000) 61 – 65.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894799001199>
- [76] Y. L. Dréau, N. Dupuy, V. Gaydou, J. Joachim, J. Kister, Study of jojoba oil aging by ftir, *Analytica Chimica Acta* 642 (1) (2009) 163 – 170, papers presented at the 11th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267008020060>

- [77] L. Tobares, M. Frati, C. Guzmán, D. Maestri, Agronomical and chemical traits as descriptors for discrimination and selection of jojoba (*simmondsia chinensis*) clones, *Industrial Crops and Products* 19 (2) (2004) 107 – 111.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669003000852>
- [78] J. Busson-Breysse, M. Farines, J. Soulier, Jojoba wax: Its esters and some of its minor components, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71 (9) (1994) 999.
URL <https://doi.org/10.1007/BF02542268>
- [79] T. Lorena, G. Carlos, M. Damián, Effect of the extraction and bleaching processes on jojoba (*simmondsia chinensis*) wax quality, *European Journal of Lipid Science and Technology* 105 (12) 749–753.
URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejlt.200300841>
- [80] A. Bouaid, L. Bajo, M. Martinez, J. Aracil, Optimization of biodiesel production from jojoba oil, *Process Safety and Environmental Protection* 85 (5) (2007) 378 – 382.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582007714386>
- [81] E. P. Santos, A. J. Dutra, J. F. Oliveira, The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation, *International Journal of Mineral Processing* 143 (2015) 34 – 38.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751615300090>
- [82] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil, *Pigment & Resin Technology* 33 (1) (2004) 26–31.
URL <https://doi.org/10.1108/03699420410512077>
- [83] M.A. Deyab, S. Abderahim, Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(3) (2014) 1065–1072.
- [84] A. Salawu Asipita, M. Ismail, M. A. Muhd Zaimi, A. Zaiton, A. Chesobry J. Mirza, Green bambusa arundinacea leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete, *Journal of Cleaner Production* 67 (2014) 139–146.
- [85] V. Hemapriya, M. Prabakaran, K. Parameswari, S. Chitra, S.-H. Kim, I.-M. Chung, Dry and wet lab analysis on benzofused heterocyclic compounds as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40 (2016) 106–117.

- URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X16301587>
- [86] N. Anusuya, J. Saranya, P. Sounthari, A. Zarrouk, S. Chitra, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of some bis-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic medium, *Journal of Molecular Liquids* 225 (2017) 406–417.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216330501>
- [87] N. Kheira Sebbar, Mohamed Ellouz, A. Fettah Zerzouf et E. Mokhtar Essassi, Synthesis of new [1,4]-benzothiazine derivatives, *Journal Marocain de Chimie Hétérocyclique* 14 (1).
URL <http://revues.imist.ma/index.php?journal=JMCH&page=article&op=view&path%5B%5D=4321>
- [88] R. Wammack, M. Renzi, C. Seitz, B. Djavan, M. Marberger, Efficacy of oral doxepin and piroxicam treatment for interstitial cystitis, *European Urology* 41 (6) (2002) 596 – 601.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0302283802001744>
- [89] T. Ghailane, R. Balkhmima, R. Ghailane, A. Souizi, R. Touir, M. E. Touhami, K. Marakchi, N. Komiha, Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1m hcl by two new benzothiazine derivatives, *Corrosion Science* 76 (2013) 317 – 324.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X13002990>
- [90] M. R. Pijak, P. Turcani, Z. Turcaniova, Z. Buran, A. Mihal, F. Gazdik. Efficacy and tolerability of piroxicam-p-cyclodextrin in the outpatient management of chronic back pain, *Bratisl. Med. J.* 103(12) (2002) 467–472.
- [91] M. R. Pijak, P. Turcani, Z. Turcaniova, Z. Buran, A. Mihal, F. Gazdik. Efficacy and tolerability of piroxicam-p-cyclodextrin in the outpatient management of chronic back pain, *Bratisl. Med. J.* 103(12) (2002) 467–472.
- [92] I. Takemoto, K. Yamasaki, H. Kaminaka, Synthesis of a fluorobenzoxazine derivative and its analogues, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 58 (4) (1994) 788–789, PMID: 27269174.
URL <https://doi.org/10.1271/bbb.58.788>
- [93] G. P. J. Schroter, M. Hoelscher, C. W. Putman, T.E. Starzl, Fungus infections after liver transplantation, *Annals of Surgery* 186 (1977) 115.
- [94] A. K. Verma, B. Singh, S. C. Kaushika, A standalone solar photovoltaic power generation using cuk converter and single phase inverter, *Journal of*

- The Institution of Engineers (India): Series B 94 (1) (2013) 1–12.
URL <https://doi.org/10.1007/s40031-013-0038-z>
- [95] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El-Nabey, I. Sidahmed, A. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corrosion Science* 48 (9) (2006) 2765 – 2779.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05003227>
- [96] N. S. R.C. Acharya, Synthesis and antihypertensive activity of 1,4-benzothiazine derivatives, *Indian J. Chem.* 29B (1985) 299–301.
- [97] H. Edziri, M. Mastouri, I. Chéraif, M. Aouni, Chemical composition and antibacterial, antifungal and antioxidant activities of the flower oil of retama raetam (forssk.) webb from tunisia, *Natural Product Research* 24 (9) (2010) 789–796, pMID: 20461625.
URL <https://doi.org/10.1080/14786410802529190>
- [98] A. Vidal, J. Claude Madelmont, E. Mounetou. A simple and efficient synthesis of methyl 3,4-dihydro-2-methyl-2h-1,2-benzothiazine-3-carboxylate 1,1-dioxide from saccharin sodium salt, *Synthesis* 4 (2006) 591–593.
- [99] S. Aloui, I. Forsal, M. Sfaira, M. Ibn Touhami. M. Filali Baba, M. Daoudi. New mechanism synthesis of 1,4-benzothiazine and its inhibition performance on mild teel in hydrochloric acid, *Port. Electrochim. Acta* 27 (2009) 599–613.
- [100] V. V. Dabholkar, R. P. Gavande, Synthesis and antimicrobial activities of novel 1,4-benzothiazine derivatives, *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016) S225 – S229.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535211000931>
- [101] K. S. Khairou, A. El-Sayed. Inhibition effect of some polymers on the corrosion of cadmium in a hydrochloric acid solution, *Journal of Applied Polymer Science* 88 (4) 866–871.
URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.11663>
- [102] M. Eddouks, M. Maghrani, L. Louedec, M. Haloui, J. B. Michel, Antihypertensive activity of the aqueous extract of retama raetam forssk. leaves in spontaneously hypertensive rats, *Journal of Herbal Pharmacotherapy* 7 (2) (2008) 65–77.
URL https://doi.org/10.1080/J157v07n02_05
- [103] T. Morino, T. Yamamoto, Continuous optical resolution of antihypertensive drug by column chromatography, *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 30 (6) (1997) 1005–1012.
- [104] P. Andreo-Martínez, N. García-Martínez, J. Quesada-Medina, C. Román-Figueroa, M. Paneque, Synthesis of value added fatty alcohols and fames by

- non-catalytic supercritical methanol transesterification of jojoba (*simmondsia chinensis*) wax, *Energy Conversion and Management* 154 (2017) 430 – 439.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417310804>
- [105] M. Maheshwari, A. Goyal, A review: Synthesis and medicinal importance of 1,4-benzothiazine analogs 8 (2015) 41–46.
- [106] R. Lévy. Contrôle d'épaisseur dans les Techniques de l'ingénieur : Mesures de longueurs et d'angles base documentaire : TIB408DUO. (ref. article : r1370), fre.
URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/mesures-de-longueurs-et-d-angles-42408210/controle-d-epaisseur-r1370/>
- [107] B.W. Rossiter, F.J. Hamilton. *Physical Methods of Chemistry, Electrochemical Methods*, Vol. 2, Wiley-Interscience, 1986.
- [108] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion base documentaire : TIB374DUO. (ref. article : cor1005), fre.
URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-prevention-et-lutte-contre-la-corrosion-42374210/inhibiteurs-de-corrosion-cor1005/>
- [109] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert. J. Talbot. *Métallurgie générale*, Masson, 1969.
- [110] C. Gabrielli, M. Keddam, Progres recents dans la mesure des impedances electrochimiques en regime sinusoidal, *Electrochimica Acta* 19 (7) (1974) 355 – 362.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346867487009X>
- [111] C. Gabrielli, *Spectra* 2000 19 (1991) 24–34.
- [112] G. W. Walter, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science* 26(9) (1986) 681–703.
- [113] B. G. T. Tsuru, S. Haruyama, Corrosion inhibition of iron by amphoteric surfactants in 2m hcl, *Journal of the Japan Society of Corrosion Engineering* 27 (1978) 573–581.
- [114] J. Macdonald, J. Schoonman, A. Lehen, Applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 131 (1982) 77 – 95.

- URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072882870629>
- [115] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis 1.
- [116] H. Gerischer, P. delahay, new instrumental methods in electrochemistry. xvii, 437 s. interscience publishers inc., new york 1954. preis: Geb. \$ 11.50, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 60 (5) 521–522.
URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19560600517>
- [117] M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters. J. Electroanalytical .Chem. 4 (1970) 1–128.
- [118] D. Grahame, Mathematical theory of the faradaic admittance: Pseudocapacity and polarization resistance, J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 370–385.
- [119] R. de Levie, L. Pospíšil, On the coupling of interfacial and diffusional impedances, and on the equivalent circuit of an electrochemical cell, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 22 (3) (1969) 277 – 290.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207286980001X>
- [120] H. Moreira, R. De Levie. On the coupling of interfacial and diffusional impedances. ii, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 29 (2) (1971) 353 – 374.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072871800979>
- [121] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou. Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques, J. Electrochem.Soc. 130(4) (1983) 753–761.
- [122] K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson, Corrosion rates from impedance measurements: An introduction, British Corrosion Journal 15 (1) (1980) 20–25.
URL <https://doi.org/10.1179/000705980798318627>
- [123] R.D. Armstrong, R.E. Firman, H.R. Thirk. Ac impedance of complex electrochemical reactions, Faraday Discussions 56 (1973) 244–263.
- [124] R. Armstrong, M. Bell, A. A. Metcalfe, A method for automatic impedance measurement and analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 77 (3) (1977) 287 – 298.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072877802751>

- [125] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, Electrochemical study of substituted triazoles adsorption on mild steel, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (10) (2000) 3732–3736.
URL <https://doi.org/10.1021/ie000043o>
- [126] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corrosion Science* 41 (4) (1999) 789 – 803.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X9800153X>
- [127] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée. *Corros. Sci.* 32 (1991) 743.
- [128] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée. *Corros. Sci.* 42 (2000) 703.
- [129] A. M. A. Souza, S. T. P. Walfrido, L. F. C. Leite, M. C. A. Lima, I. R. Pitta. *Quim. Nova.* 33(3) (2010) 562.
- [130] J. Gowda, A. Khader, A. R. Shabaraya. *Eur. J. Med. Chem.* 46 (2011) 4100.
- [131] Y. Matsumoto, R. Tsuzuki, T. Yoden, Y. Yamagiwa. *Med. Chem.* 8 (2000) 393.
- [132] C. Verma, L. Olasunkanmi, E. E. Ebenso, M. Quraishi, Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review, *Journal of Molecular Liquids* 251 (2018) 100 – 118.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217348894>
- [133] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science* (2010) 363.
- [134] S. Umoren, E. Ebenso, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 387–393.
- [135] G. YuSkrypnik, T.F. Doroshenko, S. YuSkrypnik, *Mater. Sci.* 31 (1995) 43–49.
- [136] J.O. Bockris, D. Swinkels. Adsorption of n-decylamine on solid metal electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 736.
- [137] M. Behpour, S. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of punica granatum peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics* 131 (3) (2012) 621 – 633.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411008716>
- [138] B.M. Prasanna. M. Praveen, N. Hebbar, T. Venkatesha, H. Tandon. Inhibition study of mild steel corrosion in 1 m hydrochloric acid solution by 2-chloro 3-formyl quinoline, *Int. J. Ind. Chem.* 7 (2016) 9–19.
- [139] P. Kannan, T. S. Rao, N. Rajendran, Improvement in the corrosion resistance of carbon steel in acidic condition using naphthalen-2-yl naphthalene-2-carboxamide inhibitor, *Journal of Colloid and Interface Science* 512 (2018)

- 618 – 628.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717310937>
- [140] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of n-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. part ii: Eis results, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3290.
- [141] S. Chakri, Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (2015).
- [142] A. S. Fouda, H. E. Megahed, N. Fouad, N.M. ElBahrawi. Corrosion inhibition of carbon steel in 1M hydrochloric acid solution by aqueous extract of the vetiaperuviana, *J. Bio. Tribo. Corros.* 2 (2016) 16.
- [143] M. S. Morad, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 619–626.
- [144] M. Lebrin, M. Lagrenée, M. Traisnel, F. Bentiss, *Applied Surface Science* 253 (2007) 9267.
- [145] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El-Hajjaji, C. Jama. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010) 330–336.
- [146] M. Abdallah, *Corrosion Science* 46 (2004) 1981–1996.
- [147] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z. Tantawi. *Corrosion Science* 47 (2005) 385–395.
- [148] E. E. Gomes, Green inhibition of mild steel corrosion in a co2 saturated saline solution, Ph.D. thesis, Faculty of the American University of Sharjah College of Engineering (2015).
- [149] L. Herrag, B. Hammouti, A. Aouinti, S. El-Kadiri, R. Touzani, *Acta Chimica Slovenica* 54 (2007) 419–423.
- [150] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, S. El-Kadiri, A. Ramdani. *Applied Surface Science* 252(2005) 339–344.
- [151] M.A. Quijano, M.P. Pardav, G.N. Silva, A.R. Lopez, H.H. Hernandez. Quantum chemical study of 2-mercaptoimidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercapto-5-methylbenzimidazole and 2-mercapto-5-nitrobenzimidazole as corrosion inhibitors for steel, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3729.
- [152] F. Constantin, Studiul eficacitatii inhibitorilor de coroziune utilizati in lichidele de racire, Ph.D. thesis, Université de Pitesti-Roumanie, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France (2011).
- [153] K. Khaled, M. Al-Qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and

- theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics* 113 (1) (2009) 150 – 158.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058408005294>
- [154] H. Saufi, A. Al Maofari, A. El Yadini, H. Harhar, S. E. Hajjaji, Evaluation of vegetable oil of nigel as corrosion inhibitor for iron in nacl evaluation of vegetable oil of nigel as corrosion inhibitor for iron in nacl 3evaluation of vegetable oil of nigel as corrosion inhibitor for iron in nacl, *J. Mater. Environ. Sci.* 6(7) (2015) 1845–1849.
- [155] S. Merah, L. Larabi, A. Omar, Y. Harek, Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 m hcl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid, *Int. J. Ind. Chem.* 8 (2017) 263–272.
- [156] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El-Hajjaji, C. Jama. Corro-inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, *Materials Chemistry and Physics* 119 (1) (2010) 330–336.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058409005549>
- [157] G. Aziate, H. Elmsellem, N. Keira Sebbar, M. Ellouz, M. Rassam, S. El-Hajjaji, E.M. Essassi, R. Benkaddour, Mild steel corrosion mitigation by (2z)-(4-chlorobenzylidene)-2h-[1,4]-benzothiazin-3(4h)-one in 1.0 m hcl: Electrochemical and dft evaluation, *Journal of Materials and Environmental Science* 8(11) (2017) 3873–3883.
- [158] G. L. Mendonça, S. N. Costa, V. N. Freire, P. N. Casciano, A. N. Correia, P. de Lima-Neto, Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods, *Corrosion Science* 115 (2017) 41 – 55.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16311805>
- [159] C.B. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, 2-aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 m hcl: electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 49 (2015) 229–239.
- [160] K. Juttner, Electrochemical impedance spectroscopy (eis) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1501–1508.
- [161] H. M. A. El-Lateef, Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science* 92 (2015) 104 – 117.

- URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X14005617>
- [162] M. Lebrini, F. Robert, F. Lecante, C. Roos, Corrosion inhibition of c38 steel in 1Mhydrochloric acid medium by alkaloids extract from oxandra asbeckii plant. *Corros. Sci.* 53 (2011) 687–695.
- [163] D.A. Lopez, S.N. Simison, S. Sanchez. Inhibitors performance in Co2 corrosion eis studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure, *Corr Sci.* 47 (2005) 735–755.
- [164] X. Li, X. Xie, Adsorption and inhibition effect of two aminopyrimidine derivatives on steel surface in h2so4 solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (6) (2014) 3033 – 3045.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014002363>
- [165] X. Li, S. Deng, X. Xie, Inhibition effect of tetradecylpyridinium bromide on the corrosion of cold rolled steel in 7.0m h3po4, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3715 – S3724.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521400080X>
- [166] J. Fang, J. Li, Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides, *J. Mol. Struct.* 593 (2002) 179–185.
- [167] N. V. Belova, G. V. Girichev, V. E. Kotova, K. A. Korolkova, N. H. Trang, The molecular structure of 4-methylpyridine-n-oxide: Gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations, *Journal of Molecular Structure* 1156 (2018) 210 – 215.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286017315582>
- [168] M. A. Migahed, S. M. ElSaeed, A. M. Al-Sabagh, E. Zaki, Quantum chemical calculations, synthesis and corrosion inhibition efficiency of (2r,3r,4s,5s,6s)-n,n-didodecyl-5-ethyl-4-hydroxy-6-(hydroxymethyl)-n-(5-hydroxypentyl)-2-(methoxymethyl)-2,3,4,5,6-pentamethyltetrahydro-3-aminium chloride on x-65 tubing in acidic solution, *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 7 (2016) 1669–1682.
- [169] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr, *Chemical Physics Letters* 157 (3) (1989) 200 – 206.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261489872343>

- [170] R.E. Morsi, E. Khamis, A.Sabagh, Polyaniline nanotubes: facile synthesis, electrochemical, quantum chemical characteristics and corrosion inhibition efficiency, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng* 60 (2016) 573–581.
- [171] T. Chakraborty, D. Ghosh. Computation of the atomic radii through the conjoint action of the effective nuclear charge and the ionization energy, *Molecular Physics* 108(16) (2010) 2081–2092.
- [172] H.L. Madkour, I. ElSahmy. Experimental and computational studies on the inhibition performances of benzimidazole and its derivatives for the corrosion of copper in nitric acid, *Int. J. Ind. Chem.* 60 (2016) 573–581.
- [173] I. Lukovits, A. Shaban, E. Kálmán, Thiosemicarbazides and thiosemicarbazones: non-linear quantitative structure–efficiency model of corrosion inhibition, *Electrochimica Acta* 50 (20) (2005) 4128 – 4133.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860500085X>
- [174] M. Srivastava, P. Tiwari, S. Srivastava, A. Kumar, G. Ji, R. Prakash, Low cost aqueous extract of pisum sativum peels for inhibition of mild steel corrosion, *Journal of Molecular Liquids* 254 (2018) 357 – 368.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217339272>
- [175] N. Obi-Egbedi, I. Obot, S. Umoren, Spondias mombin l. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory, *Arabian Journal of Chemistry* 5 (3) (2012) 361 – 373.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001759>
- [176] R. Jia, D. Yang, D. Xu, T. Gu, Electron transfer mediators accelerated the microbiologically influence corrosion against carbon steel by nitrate reducing pseudomonas aeruginosa biofilm, *Bioelectrochemistry* 118 (2017) 38 – 46.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156753941730169X>
- [177] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr, *Chemical Physics Letters* 157 (3) (1989) 200 – 206.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261489872343>
- [178] J. Wisniak, Potential uses of jojoba oil and meal — a review, *Industrial Crops and Products* 3 (1) (1994) 43 – 68, papers presented at the 2nd European Symposium on Industrial Crops and Products.

- URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669094900779>
- [179] L. Yang, M. Takase, M. Zhang, T. Zhao, X. Wu, Potential non-edible oil feedstock for biodiesel production in africa: A survey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 461 – 477.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114004286>
- [180] A. Ashraful, H. Masjuki, M. Kalam, I. R. Fattah, S. Imtenan, S. Shahir, H. Mobarak, Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *Energy Conversion and Management* 80 (2014) 202 – 228.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689041400082X>
- [181] F.A. Farghaly, H.K. Galal, R. Abdel-Basset. Nitrate-drought interactions on growth, osmoprotectants and antioxidant system of the oil accumulating desert plant jojoba, *J Biol Earth Sci.* 3(1) (2013) 30–41.
- [182] M. I. Al-Widyan, M. A. Al-Muhtaseb, Experimental investigation of jojoba as a renewable energy source, *Energy Conversion and Management* 51 (8) (2010) 1702 – 1707, global Conference on Renewables and Energy Efficiency for Desert Regions (GCREEDER 2009).
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890409004932>
- [183] E. Ranzato, S. Martinotti, B. Burlando, Wound healing properties of jojoba liquid wax: An in vitro study, *Journal of Ethnopharmacology* 134 (2) (2011) 443 – 449.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378874110009189>
- [184] M. Sánchez, J. M. Marchetti, N. E. Boulifi, J. Aracil, M. Martínez, Kinetics of jojoba oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst, *Chemical Engineering Journal* 262 (2015) 640 – 647.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714012844>
- [185] R. R. Habashy, A. B. Abdel-Naim, A. E. Khalifa, M. M. Al-Azizi, Anti-inflammatory effects of jojoba liquid wax in experimental models, *Pharmacological Research* 51 (2) (2005) 95 – 105.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1043661804001148>

- [186] C. Palla, P. Hegel, S. Pereda, S. Bottini, Extraction of jojoba oil with liquid co₂+propane solvent mixtures, *The Journal of Supercritical Fluids* 91 (2014) 37 – 45.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844614000904>
- [187] I. C. Business, Rosy Future Expected for Jojoba Producers As Global Demand Continues to Strengthen, 2004.
- [188] Report of : Jojoba Oil Market Analysis By Application (Cosmetics, Pharmaceutical, Industrial) And Segment Forecasts To 2024, 2016.
- [189] A. S. Carlsson, Production of wax esters in crambe, CPL Press Science Publishers, 2006.
- [190] A. d'Oosterlynck, After 15 year scientific research on *Simmondsia Chinensis*, 2007.
- [191] R. W. Seifert, B. F. Leleux, C. L. Tutti. Nurturing science-based ventures: an international case perspective, Springer, London, 2008.
- [192] N. E. Bassam, Handbook of bioenergy crops: a complete reference to species, development and applications, Taylor and Francis, 2010.
- [193] M. Sánchez, M. R. Avhad, J. M. Marchetti, M. Martínez, J. Aracil, Jojoba oil: A state of the art review and future prospects, *Energy Conversion and Management* 129 (2016) 293 – 304.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416309438>
- [194] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Ac and dc study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science* 45 (1) (2003) 33 – 58.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X02000720>
- [195] A. Mathina, R. Rajalakshmi. Corrosion inhibition of mild steel in acid medium using *canna indica* as green corrosion inhibitor, *Rasayan Journal of Chemistry* 9(1) (2016) 56–66.
- [196] W. Fawcett, Z. Kováčová, A. J. Motheo, C. A. Foss, Application of the ac admittance technique to double-layer studies on polycrystalline gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 326 (1) (1992) 91 – 103, an International Journal Devoted to all Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207289280505X>

- [197] M. Solomon, S. Umoren, I. Udosoro, A. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* 52 (4) (2010) 1317 – 1325.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09005952>
- [198] L. Ries, M. D. C. Belo, M. Ferreira, I. Muller, Withdrawn: Chemical composition and electronic structure of passive films formed on alloy 600 in acidic solution, *Corrosion Science* 50 (4) (2008) 968 – 977.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X07003162>
- [199] T. K. Rout, Electrochemical impedance spectroscopy study on multi-layered coated steel sheets, *Corrosion Science* 49 (2) (2007) 794 – 817.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06001892>
- [200] N. Odewunmi, S. Umoren, Z. Gasem, Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 239 – 247.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14001154>
- [201] B. S.-S. Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, 1991.
- [202] J. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* 25 (1987) 223.
- [203] Z. Stoynov, Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation, *Electrochimica Acta* 35 (10) (1990) 1493 – 1499.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468690800037>
- [204] K. D. Demadis, S. D. Katarachia, M. Koutmos, Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion, *Inorganic Chemistry Communications* 8 (3) (2005) 254 – 258.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700304003958>
- [205] Y.J. Tan, S. Bailey, B. Kinsellal. An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (eis), *Corrosion Science* 38 (9) (1996) 1545 – 1561.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X96000479>
- [206] M. Prabakaran, S.-H. Kim, K. Kalaiselvi, V. Hemapriya, I.-M. Chung, Highly efficient ligularia fischeri green extract for the protection against

- corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 59 (2016) 553 – 562.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107015004083>
- [207] K. Es-Salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Sghiri, H. Takenouti, Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu30Ni alloy in 3Electrochimica Acta 49 (17) (2004) 2771 – 2778, *electrochemical Methods in Corrosion Research*.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604002440>
- [208] M. Gopiraman, P. Sakunthala, P. Kanmani, A.R. Vincent, N. Soluchana. Inhibitive action of clematis gouriana extract on the corrosion of mild steel in acidic medium, *Ionics* 1700(2011) 843–852.
- [209] A. Spinelli, R. Gonçalves, Electrochemical studies of the adsorption of propargyl alcohol on low carbon steel electrodes in H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science* 30 (12) (1990) 1235 – 1246.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9090201F>
- [210] A. G. Gadailah, M. M. Hefny, S. A. Salih, M. S. El Basiouny. *Corrosion*, (Nace) 45(1989) 574.
- [211] Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion (Madras).
- [212] H. Challouf, N. Souissi, M. Ben Messaouda, R. Abidi, A. Madani. Origanum majorana extracts as mild steel corrosion green inhibitors in aqueous chloride medium. *Journal of Environmental Protection* 7 (2016) 532–544.
- [213] T. Onuegbu, E. Umoh, C. Ehiedu, E. Sonchifolia, Extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acid medium using weight loss method, *Journal of Natural Sciences Research* 3 (2013) 52–56.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier d'une part, l'effet de deux inhibiteurs organiques (Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one A et (2Z)- (4-Chlorobenzylidène)- 2H-[1,4]-Benzothiazin-3 (4H)-one B sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1 M, et d'autre part, l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'une huile végétale de Jojoba contre la corrosion de l'acier au carbone C38 dans les milieux HCl (1 M), H₃PO₄ (0, 5 M) et H₂SO₄ (0, 5 M) en utilisant les techniques gravimétriques et électrochimiques. Les études électrochimiques montrent que l'ajout des inhibiteurs au milieu corrosif induit une diminution de la vitesse de corrosion. Les composés organiques et l'huile végétale de Jojoba testés inhibent efficacement la corrosion de l'acier C38 en milieu acide, ainsi le (Z)-(2-Benzylidène)-2H-[1,4]-Benzothiazin-3(4H)-one A et B ont une efficacité de 94 % et 92 % respectivement à une concentration de 10⁻³ M en milieu HCl 1 M. L'huile végétale de Jojoba atteint 98 % en milieu HCl 1 M et 92 % en milieu H₂SO₄ (0, 5 M) à une concentration de 3 g.l⁻¹. Le tracé des isothermes d'adsorption a montré que les inhibiteurs organiques obéissent à l'isotherme de Langmuir, et que l'huile végétale de Jojoba en milieu HCl 1 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin, et obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin en milieu H₂SO₄ 0, 5 M.

Mots clés : Corrosion, Inhibition, acide, huile végétale, Benzothiazine, isothermes d'adsorption.

Abstract

The aim of the work is to study, firstly, the effect of two organic inhibitors (Z) - (2-Benzylidene) - 2H- [1,4] -Benzothiazin-3 (4H) -one A inhibitors and (2Z) - (4-chlorobenzylidene) -2H- [1,4] benzothiazin-3 (4H) -one B on the corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl medium, and on the other hand, the evaluation of the inhibition efficiency of the Jojoba vegetable oil against the corrosion of C38 carbon steel in HCl (1 M), H₃PO₄ (0, 5 M) and H₂SO₄ (0, 5 M) media using gravimetric and electrochemical technics. Electrochemical studies show that the addition of inhibitors to the corrosive medium induces a decrease in the corrosion rate. The organic compounds and vegetable oil of Jojoba tested effectively inhibit the corrosion of C38 steel in acidic medium, thus (Z) - (2-Benzylidene) -2H- [1,4] benzothiazin -3 (4H) -one A and B have an efficiency of 94 % and 92 % respectively at a concentration of 10⁻³ M in 1 M HCl medium. The Jojoba vegetable oil reaches 98 % in 1 M HCl medium and 92 % in H₂SO₄ medium (0, 5 M) at a concentration of 3 g.l⁻¹. The adsorption isotherms plots showed that the organic inhibitors obeys the Langmuir isotherm, and the Jojoba vegetable oil obeys the Frumkin adsorption isotherm in 1 M HCl medium, and obeys Temkin adsorption isotherm in H₂SO₄ 0, 5 M medium.

Keywords: Corrosion, Inhibition, acid, vegetable oil, Benzothiazine, adsorption isotherms.