

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière

## MEMOIRE DE MASTER

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Filière :** Chimie

**Option :** Chimie moléculaire et matériaux inorganiques

**Par :**

**KHAMED Asma**

### THEME

---

**Effet du cation sur la propriété inhibitrice des iodates vis-à-vis à la corrosion du cuivre**

---

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. TAOUTI Mohamed  
Mr. SEBIANE Sofiane  
Mr. FERHAT Mahmoud  
Mlle. LAGGOUN Rim

M.C.A  
M.A.A  
M.C.B  
Doctorante

Président  
Examineur  
Rapporteur  
Co-rapporteur

**Année Universitaire 2016/2017**

## **Remerciements**

*Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire en génie mécanique. Université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par le maître de conférences **Pr. Hadj Aissa BENHORMA** Je tiens à lui remercier de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse Monsieur **Mahmoud FERHAT**, maître de conférences à l'Université Amar Telidji-Laghouat, qui a fait preuve de patience, d'enthousiasme. J'ai pu bénéficier de son expérience et sa compétence.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Mohamed Ben Abed Allah Taouti**, maître de conférences à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury. À Monsieur **SEBIANE Sofiane** maître de conférences à l'Université Amar Telidji de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur d'être examinatrice de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Mademoiselle **Rim Iaggoun** permis la bonne tenue de ces expériences.*

*J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à monsieur **Boubakar Saidat** maître de conférences, et Madame **Benmoulai-Hebboul Zolikha** maître de conférences à l'Université Amar Telidji de Laghouat à l'Université Amar Telidji de Laghouat de m'avoir accueillir dans Laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM).*

*Et enfin un grand merci à l'ensemble des membres du mécanique qui par leurs compétences et leurs gentillesse m'ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.*

*Dédicaces* Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,  
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu  
Pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et  
Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de  
tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À toi mon père **BOULERBAH**

À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon  
Coeur, ma vie et mon bonheur ; ma mère **FATNA** que j'adore.

À personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient  
Toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant mon chemin

D'études supérieures, à toi mon marie **TAYEB**

À tous mes frères et mes soeurs : Aïssa ,ilyas ,ali ,soumia ,sara  
,salsabile ,malika Et À toute ma famille.

mes aimables amis, collègues d'étude, et frères  
de Coeur, je ne citer pas de noms ici, pour ne pas oublier certains.

À tous les étudiants de la promotion 2016/2017

Option : **CHIMIE** et physique ...

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

**ASMA ...**

# Dédicace

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,  
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu  
Pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et  
Nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de  
tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*À toi mon père **BOULERBAH***

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon  
Coeur, ma vie et mon bonheur ; ma mère **FATNA** que j'adore.*

*À personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient  
Toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant mon chemin*

*D'études supérieures, à toi mon marie **TAYEB***

*À tous mes frères et mes soeurs : Aïssa ,ilyas ,ali ,soumia ,sara  
,salsabile ,malika Et À toute ma famille.*

*mes aimables amis, collègues d'étude, et frères  
de Coeur, je ne citer pas de noms ici, pour ne pas oublier certains.*

*À tous les étudiants de la promotion 2016/2017*

*Option : CHIMIE et physique ...*

*À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer*

***ASMA ...***

## Liste des abréviations

symbole	Signification
$\beta_a$	Pente anodique de Tafel.
$\beta_c$	Pente cathodique de Tafel.
$C_{inh}$	Concentration de l'inhibiteur.
$\Delta G^\circ_{ads}$	Energie libre d'adsorption.
<b>E</b>	Efficacité inhibitrice.
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion.
<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturé.
<b>ET</b>	Electrode de travail.
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .
$I_{corr}$	Densité de courant de corrosion.
$K_{ads}$	Coefficient d'adsorption.
<b>OCP</b>	Open circuit potentiel .
<b>Rp</b>	Résistance à la polarisation.
<b>RPL</b>	Résistance de polarisation linéaire.

## Listes des figures

Numéro	Titre	page
<b>FigureI.1</b>	Etapas réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.	<b>3</b>
<b>FigureI.2</b>	Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.	<b>4</b>
<b>Figure. I.3</b>	La structure développée et le modèle tridimensionnel de l'anion iodate IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .	<b>7</b>
<b>FigureI.4</b>	diagramme de pH pour l'iodate à 25 C°.	<b>7</b>
<b>Figure. I.5</b>	diagramme de Frost d'iode.	<b>8</b>
<b>FigureI.6</b>	courbe représente l'évolution du rayon métalliques des alcalins.	<b>8</b>
<b>Figure II.1</b>	dispositif Expérimentale.	<b>10</b>
<b>Figure II.2</b>	Spectromètre infrarouge	<b>11</b>
<b>Figure II.3</b>	électrode de travail	<b>14</b>
<b>Figure II.4</b>	cellule électrochimique .	<b>14</b>
<b>Figure II.5</b>	Technique de la résistance de polarisation linéaire	<b>15</b>
<b>Figure II.6</b>	spectres d'infrarouge de produit synthétisé (CsIO <sub>3</sub> ).	<b>16</b>
<b>Figure II.7</b>	spectres d'infrarouge des inhibiteurs (commerciaux)utilisés .	<b>17</b>
<b>Figure II.8</b>	photo de CsIO <sub>3</sub> obtenus par le microscope optique (× 50)	<b>17</b>
<b>Figure II.9</b>	photo de CsIO <sub>3</sub> obtenus par le microscope optique (× 100)	<b>17</b>
<b>FigureIII.1</b>	suivi du potentiel en circuit ouvert de cuivre dans un milieu acide chlorhydrique.	<b>18</b>
<b>FigureIII.2</b>	courbe de Tafel log i = f(E) de cuivre en milieu HCl 0.5 M .	<b>19</b>
<b>FigureIII.3</b>	courbes de polarisation du cuivre en milieu HCl 0.5 M avec des différents concentrations d'inhibiteur NaIO <sub>3</sub> .	<b>21</b>
<b>FigureIII.4</b>	courbes de polarisation du cuivre en milieu HCl 0.5 M avec des différents concentrations d'inhibiteur de KIO <sub>3</sub> .	<b>22</b>
<b>FigureIII.5</b>	courbe de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M à différent concentration d'inhibiteur de CsIO <sub>3</sub> .	<b>24</b>
<b>FigureIII.6</b>	isotherme d'adsorption pour l'iodate de sodium	<b>25</b>
<b>FigureIII.7</b>	isotherme d'adsorption pour l'iodate de potassium .	<b>26</b>
<b>FigureIII.8</b>	isotherme d'adsorption pour l'iodate de césium .	<b>26</b>
<b>FigureIII.9</b>	courbe de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M en présence des différents inhibiteurs à leur concentration optimum.	<b>28</b>
<b>FigureIII.10</b>	courbe représente l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs utilisés.	<b>29</b>

## Liste des tableaux

Nom	Titre	Page
<b>Tableau I.1</b>	Les propriétés du cuivre.	<b>4</b>
<b>Tableau I.2</b>	Modèle d'isothermes d'adsorption	<b>9</b>
<b>Tableau II.1</b>	Produits chimiques utilisés.	<b>11</b>
<b>Tableau III.1</b>	Paramètre électrochimique obtenus de cuivre en milieu HCl 0.5 M (sans inhibiteur).	<b>19</b>
<b>Tableau III.2</b>	Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation.	<b>20</b>
<b>Tableau III.3</b>	Paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel de cuivre en milieu HCl 0.5 M à différentes concentrations d'inhibiteur .	<b>21</b>
<b>Tableau III.4</b>	Paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel de cuivre en milieu HCl 0.5 M à différentes concentrations d'inhibiteur KIO <sub>3</sub> .	<b>23</b>
<b>Tableau III.5</b>	Paramètres électrochimique du cuivre en milieu HCl 0.5 M à différentes concentrations d'iodate de césium.	<b>24</b>
<b>Tableau III.6</b>	Paramètres thermodynamique d'adsorption des inhibiteurs dans HCl 0.5 M .	<b>27</b>
<b>Tableau III.7</b>	Regroupe les vitesses de corrosion calculé à la concentration optimum.	<b>28</b>
<b>Tableau III.8</b>	Paramètres chimiques des cations (Na , K et Cs) utilisées .	<b>30</b>

## Sommaire

Remerciement	
Listes des abréviations	
Listes des figures	
Listes des tableau	
Introduction générale.....	1
<b>partie I : Étude bibliographique</b>	
I. Introduction .....	3
II. Corrosion .....	3
III. Le cuivre.....	3
1) Les propriétés du cuivre.....	3
2) Diagramme d'équilibre thermodynamique.....	4
IV. Les inhibiteurs de corrosion .....	4
1. Définition.....	5
2. Propriétés .....	5
3. Les classes des inhibiteurs .....	5
5. Nature des molécules de l'inhibiteur .....	6
a) Les inhibiteurs organiques .....	6
b) Les inhibiteurs inorganique.....	6
V. Les iodates.....	6
1. Diagramme de pourbaix d'iode.....	7
2. Effet des iodates sur la corrosion du cuivre .....	7
3. Le choix des inhibiteurs .....	8
VI. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	9
VII. Isotherme d'adsorption.....	9

## Partie II: Matériaux et techniques expérimentales

I. Introduction: .....	10
II. Matériel et méthodes : .....	10
a) Les appareillages : .....	10
1. Potentiostat: .....	10
2. Découpage : .....	10
3. Nettoyage par bain Ultrason : .....	11

4. Polissage mécanique : .....	11
5. Microscopie optique: .....	11
6. Spectromètre infrarouge : .....	11
b) Produits chimiques utilisés.....	11
1. Electrolyte.....	12
2. Solutions inhibitrices.....	12
3. Synthèse de CsIO <sub>3</sub> .....	12
4. Calcule de rendement.....	12
c) Préparation des électrodes .....	13
d) Cellule électrochimique.....	14
III. Techniques utilisés .....	14
a) Potentiel libre .....	14
b) Résistance de polarisation linière (RPL).....	15
c) spectroscopie d'infra-rouge .....	15

### **Partie III : Résultats et discussion**

I. Introduction.....	18
II. Comportement du cuivre en milieu HCl .....	18
1) le potentiel d'abandon .....	18
2) Courbe de polarisation.....	19
III. Effet du NaIO <sub>3</sub> sur l'inhibition du Cu .....	20
IV. Effet du KIO <sub>3</sub> sur l'inhibition du Cu .....	22
V. Effet du CsIO <sub>3</sub> sur l'inhibition du Cu .....	23
VI. Etude thermodynamique .....	25
✚ Isotherme d'adsorption .....	25
VII. Etude comparative entre les trois inhibiteurs .....	28
Conclusion générale .....	32
Référence bibliographique	

# *Introduction Générale*

## Introduction générale

La corrosion constitue un enjeu économique, environnemental et sécuritaire important et affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques. C'est l'une des principales causes de l'altération et de la destruction de la plupart des installations et des équipements. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les microorganismes, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées... Le milieu agressif constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques. Des facteurs inhérents au milieu peuvent influencer sur leur déroulement et peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion : forte teneur en ions (chlorure, sulfate, nitrate, ammonium, carbonate...), oxygène dissous, pH, aération, conditions hydrodynamiques.

Le cuivre est souvent utilisé pour ses propriétés de résistance à la corrosion ; cependant, ce métal n'est pas totalement immunisé contre la corrosion et des dégradations par piqûres sont fréquemment observées. Les endommagements de nombreuses installations causés par la corrosion, la mise hors service de certaines d'entre elles et leur coût de fonctionnement ainsi que la pollution des eaux si le matériau est utilisé dans les canalisations justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des matériaux métalliques. En effet, les problèmes de corrosion sont de mieux en mieux pris en compte et maîtrisés. Les articles et les ouvrages publiés, évoquant ce sujet, témoignent d'un grand développement technologique et scientifique en matière d'inhibition. [1]. Notre travail s'inscrit dans cette problématique.

Le présent travail consiste à évaluer, par des mesures électrochimiques, en premier lieu l'utilisation d'un inhibiteur minéral tel que les iodates pour la protection contre la corrosion du cuivre comme une alternative aux traitements aux chromates, proscrits du fait de leur forte toxicité. Le deuxième objectif est d'étudier l'effet du cation sur le mécanisme d'action des iodates comme inhibiteurs de corrosion.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une analyse bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques au cuivre,

ce chapitre est précédé par une étude fondamentale sur les principaux processus de la corrosion du cuivre afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion de ce matériau.

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre, sur la synthèse et la caractérisation de l'inhibiteur.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux et les discussions. En fin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail termine cette étude.

*Partie I.*

*Étude bibliographique*

## I. Introduction:

La corrosion est un grand problème mondial qui touche tous les secteurs surtout dans l'industrie pétrolière. Dans cette partie on présenter quelques notions principales sur la corrosion, les propriétés du cuivre et sa stabilisation thermodynamique, les inhibiteurs et leurs classements et finalement les isothermes.

## II. Corrosion:

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par sa réaction avec l'environnement. Notez que le mot "corrosion" désigne la dégradation d'un métal par son environnement.

Il y a quatre raisons principales pour étudier la corrosion. Trois de ces raisons sont fondées sur les questions de société concernant: la vie humaine et la sécurité, le coût de la corrosion, et la conservation des matériaux. La quatrième raison est que la corrosion est en soit un phénomène difficile à comprendre. [2]

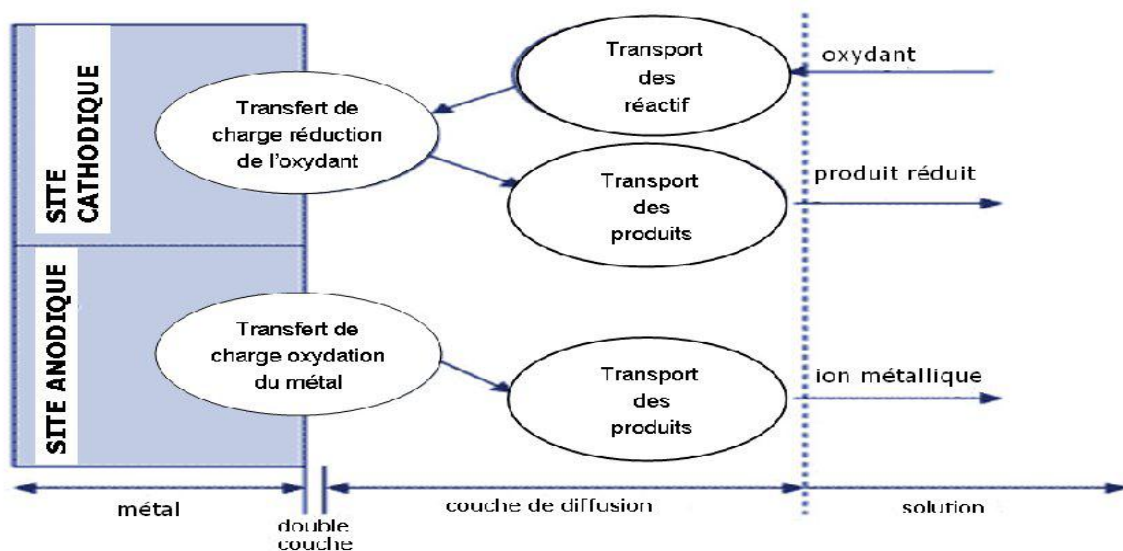


Figure I.1. Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

## III. Le cuivre :

### 1. Les propriétés du cuivre

Le cuivre est un métal naturellement présent dans la croûte terrestre et essentiel au développement de la vie. C'est le plus ancien métal de l'humanité. Il a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses :

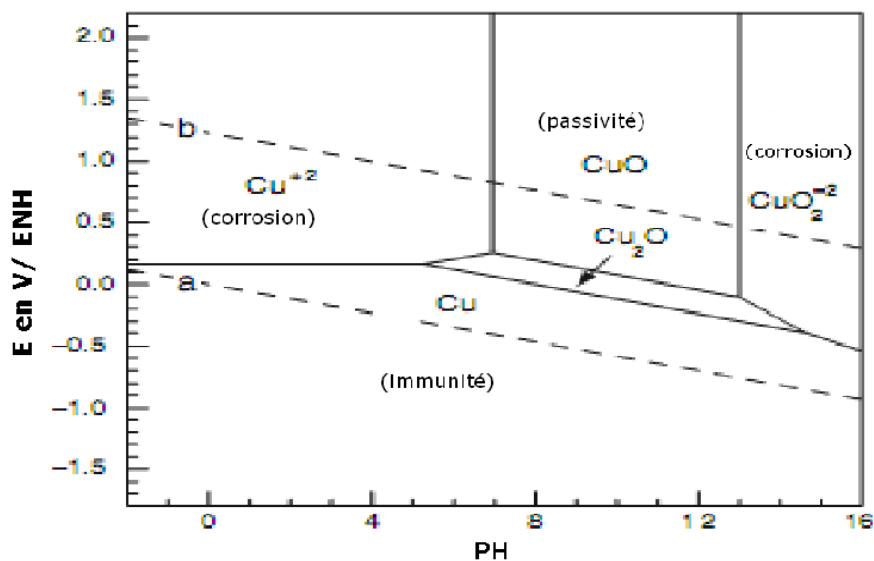
- Un excellent conducteur thermique ,Résistant à la corrosion ,Antibactérien , Facile à assembler , Ductile , Solide , Amagnétique ,Une couleur attrayante , Facile à allier et Recyclable Catalytique .
- Présence moyenne du cuivre dans ensemble de l'écorce terrestre : 55 g par 1 tonne. Présence dans les organismes vivants : 1 à 10 milligrammes par kg [3].
- La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la commission Électrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724  $\mu\Omega.cm$  à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure [4].

**Tableau. I.1** : Les propriétés du cuivre

Les propriétés du cuivre	
Symbole	Cu
Densité	8,92 kg/dm <sup>3</sup>
Température de fusion	1084°C
Coefficient de dilatation	1,7 mm/m pour 100 degrés

## 2. Diagramme d'équilibre thermodynamique:

La nombreuse réaction chimique ou électrochimique intervenant dans les phénomènes de corrosion dépend du pH de la solution .Pourbaix à établir des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans trois zones.



**Figure I.2.** Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau [5].

Il met en évidence trois domaines distincts :

- **Zone de corrosion** : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.
- **Zone de passivité** : le métal est susceptible de passiver .le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. la passivation du métal ne peut pas être Observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- **Zone d'immunité** : le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du cuivre.

## **IV. Les inhibiteurs de corrosion:**

### **1. Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par National Association of corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique ou une combinaison des substances qui lorsqu'elle est ajoutée à un environnement, empêche ou réduit la corrosion [6].

### **2. Propriétés**

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage. [7].

### **3. Les classes d'inhibiteur**

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

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques anodiques ou mixtes);
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

#### 4. Nature des molécules de l'inhibiteur

##### a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour les raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [8]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Parmi les composés organiques parfois utilisés, on peut citer :

- Les amines et polyamines;
- Les amines aromatiques : benzotriazole, tolytriazole;
- Les imidazolines;
- Les mercaptans;
- Les composés thio-azotes : thiourée, mercapta ,benzothiazole.

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal [9].

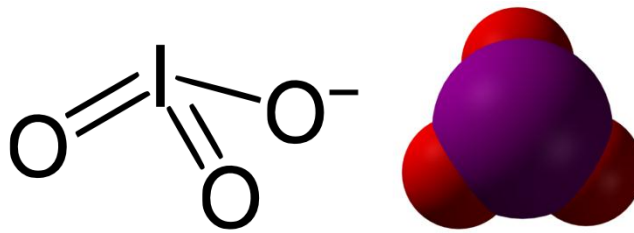
##### b) Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [10].

#### V. Les iodates

Un **iodate** est un composé chimique contenant l'anion iodate, de formule brute  $IO_3^-$ . Cet anion est la base conjuguée de l'acide iodique  $HIO_3$ , et les iodates sont les sels de cet acide. L'anion  $IO_3^-$  a une configuration pyramidale à base triangulaire, l'atome d'iode étant lié à trois atomes d'oxygène. On peut produire un iodate en réduisant un periodate  $IO_4^-$  avec un thioester  $R-S-R'$ , réaction qui produit un sulfoxyde  $R-SO-R'$ . L'iodate de sodium  $NaIO_3$ , l'iodate d'argent

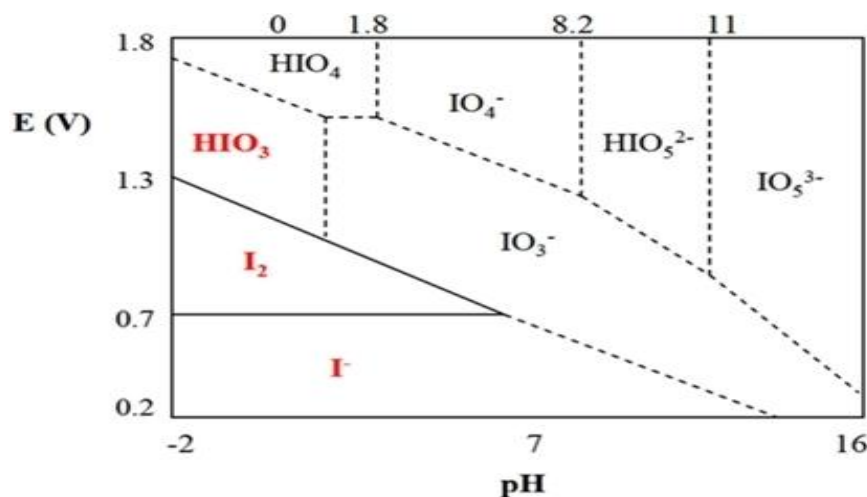
$\text{AgIO}_3$  et l'iodate de calcium  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  sont des exemples d'iodates. Ces derniers ressemblent aux chlorates, avec de l'iode à la place du chlore. En milieu acide, il se forme de l'acide iodique  $\text{HIO}_3$ .



**Figure. I.3 :** La structure développée et le modèle tridimensionnel de l'anion iodate  $\text{IO}_3^-$

### 1. Diagramme de pourbaix d'iode

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui est ci-dessous (figure I.4).



**Figure I.4:** diagramme de pH pour l'iodate à 25 C°.

D'après le diagramme de pourbaix d'iodate on observe que les espaces suivants sont stables au milieu acide tel que :  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HIO}_3$  et  $\text{HIO}_4$ . les zones de stabilité de chaque composé dépend de potentiel et le pH du milieu.

### 2. Effet des iodates sur la corrosion du cuivre

Quand on a parlé sur l'iodate comme un inhibiteur ; il est un double effet une fois joué le rôle d'inhibiteur et autre fois joué le rôle réducteur. (Figure I.4).

L'adsorption des iodates sur la surface du cuivre dépend de la concentration de l'iodate  $\text{IO}_3^-$  [15]. A l'aide de diagramme de Frost (figure I.5) on peut déterminer les différentes formes d'iode dans les deux milieux (acide et basic).

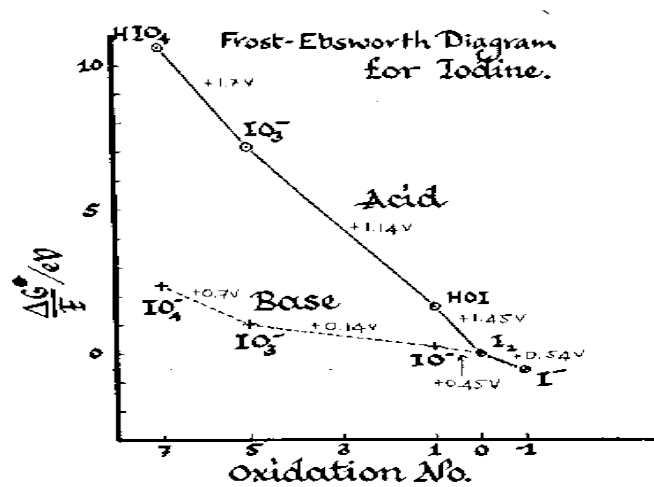


Figure. I.5 : diagramme de Frost d'iode.

Ce diagramme permet de présenter les différents degrés d'oxydation de l'iode en fonction du potentiel dans les deux cas:

Dans le milieu basique les différentes espèces qui peuvent exister sont:  $\text{IO}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{HIO}_3^-$ .

Par contre dans le milieu acide il existe ces espèces :  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HOI}$  et  $\text{IO}_3^-$ . Chaque espèce possède un diagramme de stabilisation en fonction de potentiel.

### 3. Le choix des inhibiteurs :

Les éléments de la première colonne du tableau périodique sont appelés les alcalins. Ils possèdent une sous-couche s ouverte. Se présentent en conditions normales sous forme de métaux mous, très réactifs (Figure I.6), à faible point de fusion.

En effet, pour ioniser un élément alcalin, il faut faire passer un électron du niveau le plus haut occupé, c'est-à-dire du niveau (ns), vers le vide. Lorsque n augmente, les orbitales (ns)[11]

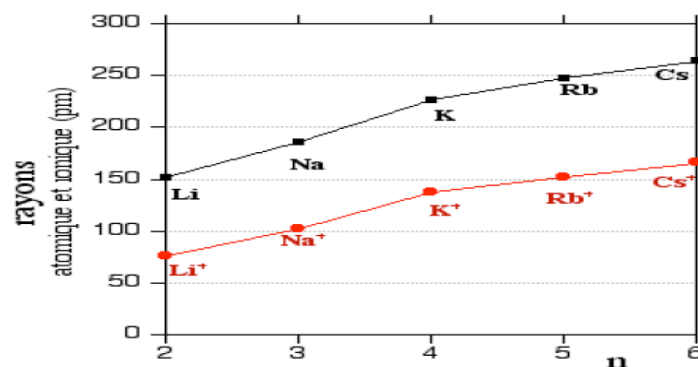


Figure I.6: courbe représentant l'évolution du rayon métallique des alcalins.

On a choisit cette colonne de tableau périodique puisque le sodium, le potassium et le césium sont solubles dans l'eau.

## VI. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

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

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

- Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique;
- Les liaisons hydrogène ds groupements hydroxyle ou aminé.

## VII. Isotherme d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constant. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant / adsorbat et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide. Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption sont proposées et ils diffèrent par leurs conditions de validité [12].

Les isothermes d'adsorption sont selon le tableau suivant [13,14]

**Tableau I. 2:** Modèle d'isothermes d'adsorption

Type d'adsorption	les équations des isothermes d'adsorption	Suppositions
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$	Dans ce cas, on suppose que l'inhibition conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte.
Temkin	$e^{-2a\theta} = KC_{inh}$	Temkin suppose que le métal est un ensemble de sites thermodynamique équivalents et qu'il y a une indépendance entre eux.
Fremkin	$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{2\theta} = KC_{inh}$	Cette isotherme suppose que la surface de cuivre est non homogène ou que l'effet des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption est non négligeable.

*Partie II.*

*Matériaux et techniques  
expérimentales*

## **I. Introduction:**

Cette partie a pour but de détaillé le mode opératoire de la préparation des solutions, les électrodes de travail, les technique utilisée et description de l'appareillage, une grande partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation du composé inorganique « $\text{CsIO}_3$  » substance utilisée comme inhibiteur de corrosion.

## **II. Matériel et méthodes :**

Les méthodes électrochimiques qui sont utilisées dans ce travail ainsi que les conditions de cette manipulation sont considérées comme suit:

### **a) Les appareillages :**

#### **1. Potentiostat:**

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes liée à un potentiostat modèle (PGP 201). Une cellule composé d'une électrode de référence au calomel saturé en KCl à une température ambiante ,elle est situé à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de la solution ,une électrode auxiliaire en platine qui est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition homogène des lignes de courant et finalement , l'électrode de de travail (cuivre ) d'une surface active de  $1.5 \text{ cm}^2$ .



**Figure II. 1:** dispositif Expérimentale.

#### **2. Découpage :**

Le découpage a été effectué par une Tronçonneuse modèle Mecatom T 180 , au niveau du laboratoire de mécanique.

### 3. Nettoyage par bain Ultrason :

Le bain ultrason utilisé est de modèle WUC-D06H, est composé d'une cuve contenant l'eau distillée, dans laquelle est placé un bécher contenant de l'acétone (solvant), l'électrode de travail est plongée dans le bêcheur pendant 2 mn, le but est la dissolution de produits par l'effet mécanique d'ondes ultrasonores de fréquence.

### 4. Polissage mécanique :

Le polissage a été effectué par une polisseuse modèle (minitech 233), Le polissage passe par le grossier vers le plissage de finition avec des papiers abrasif de (800-1200).

### 5. Microscopie optique:

Nous avons effectué la micrographie à l'aide du microscope optique, modèle «MEIJI TECHNO » pour la caractérisation des morphologies des surfaces.

### 6. Spectromètre infrarouge :

Transfert de Fourier modèle 4200 .il permet l'obtention du spectre pour une gamme de nombre d'onde allant de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $0.85\text{ cm}^{-1}$



Figure II.2: Spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimie des matériaux) .

### b) Produits chimiques utilisés :

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.

	Masse molaire (g/mol)	Solubilité (à 20 °C)	Pureté(%)
HCl	36.46	70	32
NaIO <sub>3</sub>	197.89	8.08	99
KIO <sub>3</sub>	214	8.08	99
CsCl	168.36	100	99
CsIO <sub>3</sub> *	307.81	0.123	99

\*: produit synthétisé au laboratoire.

### 1. Electrolyte :

La solution corrosive (0.5 M de HCl ) à été obtenue en prélevant 49.11 ml de la solution commerciale HCl , que l'on introduit dans une fiole de un litre puis complétée à l'eau distillée .

### 2. Solutions inhibitrices:

Les solutions inhibitrice a été préparée en additionnant différents volume (ml) des solutions ( $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$  et  $\text{CsIO}_3$ ) à la solution HCl 0.5 M , pour chaque inhibiteur testé. Ainsi pour chaque concentration  $C_i$  de l'inhibiteur, un volume  $V_i$  est prélevé à l'aide de pipette jaugée, puis additionné à la solution corrosive.

Les concentrations des solutions inhibitrices sont prises dans un intervalle de  $10^{-3}M$  jusqu'à  $10^{-12}M$  selon l'efficacité de chaque inhibiteur utilisé.

### 3. Synthèse de $\text{CsIO}_3$ :

A l'aide de la chimie douce nous avons synthétisé l'iodate de césium, le protocole suivant décrit les démarches de la synthèse :

Nous avons pris deux béchers de 50 ml, dans le premier bécher 5 g d'iodate de potassium a été pesé et dissout dans 35 ml d'eau distillé ; dans le deuxième 3 g de chlorure de césium a été dissout dans 35 ml d'eau distillé. Les deux solutions ont été agitées pendant 7 min à l'air libre.

Puis les solutions sont mélangées dans un bécher de 100 ml ; le milieu réactionnel est chauffé à  $80^\circ\text{C}$  sur une plaque chauffante, après l'évaporation d'un certain volume de l'eau.

Le mélange obtenu a été ramené à température ambiante. Les cristaux d'iodate de césium commencent à apparaître après un jour, ils sont filtrés et rincés avec un l'eau.

### 4. Calcule de rendement:

	$\text{KIO}_3$	+	$\text{CsCl}$	$\longrightarrow$	$\text{CsIO}_3$	+	$\text{KCl}$
t=0	$n_1$		$n_2$	0			0
$t_f$	$n_1 - X_f$		$n_2 - X_f$		$X_f$		$X_f$

Réactif limité:

$$n_1 - X_f = 0 \quad \Longrightarrow \quad m / M = 5/214 = 0.023 \text{ mol}$$

$$n_2 - X_f = 0 \quad \Longrightarrow \quad m / M = 3/ 168.36 = 0.017 \text{ mol}$$

Nous constatons que : le Cs c'est le réactif limitant

Calcul la masse théorique du Cs :

$$n_2 = X_f = m / M$$

Application numérique:

$$m_{théo} = 0.017 \times 307.81$$

$$m_{théo} = 5.232 \text{ g}$$

Le rendement est calculé par la relation suivante :

$$R = \frac{m_{exp}}{m_{thé}} \times 100$$

Nous avons:

$$m_{exp} = 4.07 \text{ g}$$

Application numérique:

$$R = \frac{4.07}{5.232} \times 100$$

Alors :

$$R = 77.79 \%$$

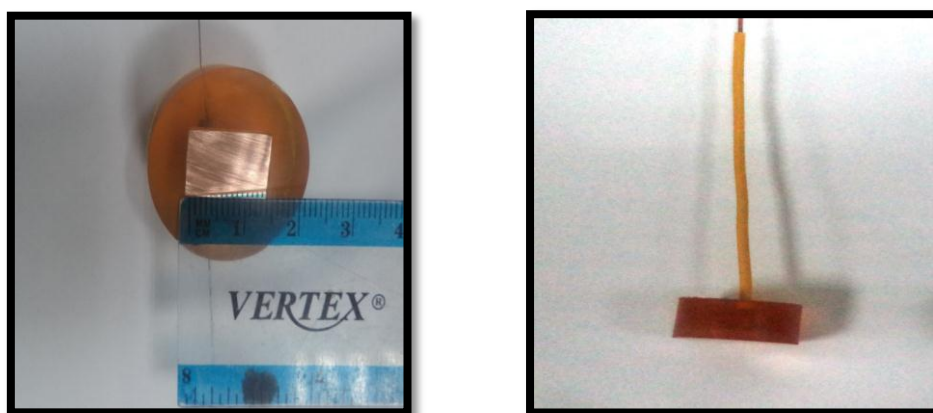
Un rendement très acceptable.

### **c) Préparation des électrodes :**

Les électrodes utilisées pour les essais d'électrochimie sont en cuivre fourni par le laboratoire de mécanique, de haute pureté et préalablement traité thermiquement. La feuille de cuivre est tronçonnée en des morceaux rectangulaires de dimensions 1×1.5 cm ; puis les morceaux sont soudés à des fils conducteurs en cuivre, puis enrobés par une résine époxy « Chamaleon ». L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 afin que la résine se solidifie totalement.

Après séchage les échantillons ont subis un polissage mécanique à l'aide de la polisseuse ; le papier abrasif utilisé est en carbure de silicium de granulométrie de plus en plus fine : 800, 1200 et 2000  $\mu$ .

Après chaque polissage nous avons passé nos échantillons par 3 étapes : rinçage par l'eau distillée, dégraissage par l'acétone dans l'ultrason pendant 2 min, puis rinçage par l'eau distillée une deuxième fois, et enfin séchage à l'aide d'un séchoir.



**Figure II .3** : électrode de travail.

**d) Cellule électrochimique :**

Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes .



**Figure II.4:** cellule électrochimique .

**III. Techniques utilisés :**

**a) Potentiel libre :**

Les électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques sont immergées dans une solution électrolytique (HCl 0.5 M) en absence (blanc) et en présence des trois inhibiteurs dont nous avons choisis qui sont connectées au potentiostat qui est relie à un ordinateur (PC) qui permet l'acquisition des données. l'électrode de travail est maintenir à son potentiel d'abandon pendant 15 minutes.

### b) Résistance de polarisation linéaire (RPL):

Méthode de la résistance de polarisation linéaire : La technique de la résistance de polarisation linéaire est une technique rapide qui permet de calculer la vitesse de corrosion avec une grande précision. Ses résultats sont en général en bonne corrélation avec la méthode de perte de poids [15]. La technique consiste à une polarisation d'environ quelques millivoltmètres de part et d'autre du potentiel de corrosion. En traçant le potentiel en fonction du courant résultant, la pente de la droite obtenue nous permet de déduire le courant de corrosion (Figure II.5). Expérimentalement, une faible perturbation (~30 mV) du potentiel est appliquée de part et d'autre du potentiel de corrosion ; avec une faible vitesse de balayage dans le but de se rapprocher des conditions quasi-stationnaire, où la courbe  $E=f(i)$  présente une parfaite linéarité. Le choix de la vitesse de balayage a suscité l'intérêt de beaucoup d'auteurs, généralement elle est choisie dans la gamme [0.1-0.2]mV/s ; après plusieurs essais nous avons opté pour la vitesse de 0.1 mV/s.

La relation de la résistance de polarisation est calculée comme suit :

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)E_{corr}$$

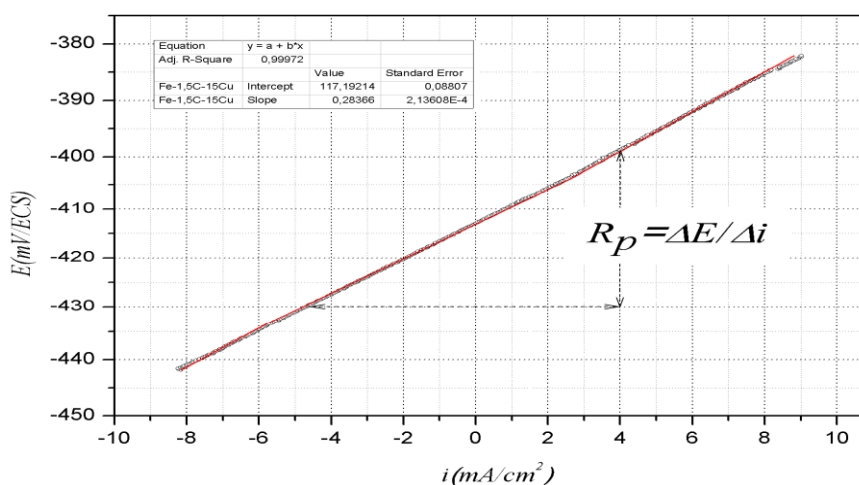


Figure II.5: technique de la résistance de polarisation linéaire.

### c) spectroscopie d'infra-rouge :

quelques informations essentielles pour obtenir un spectre infra-rouge ; Acquisition d'un spectre IR en pastille de KBr .

0,5 mg d'iodate de césium est mélangé avec 100 mg de KBr dans un mortier. Le mélange est broyé très finement. La presse est assemblée : le cylindre est placé sur son socle et une pastille est introduite avec la face polie vers le haut. On ajoute la poudre que l'on étale d'une manière homogène.

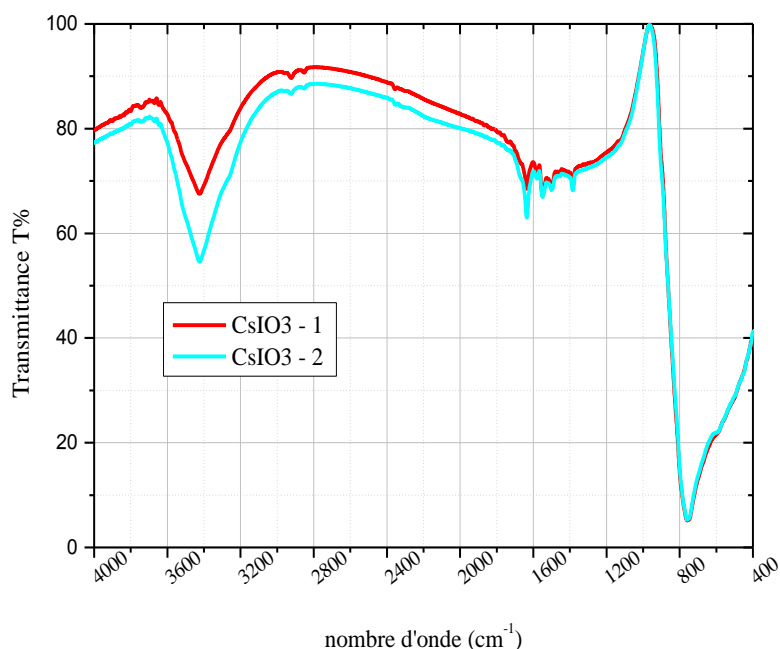
La pompe à vide est branchée et l'ensemble est mis sous une pression de 10 tonnes à l'aide d'une pompe hydraulique.

La pastille de KBr est placée dans le spectromètre, puis le spectre est enregistré en suivant les instructions sur l'appareil.

La qualité de la pastille détermine la qualité du spectre.

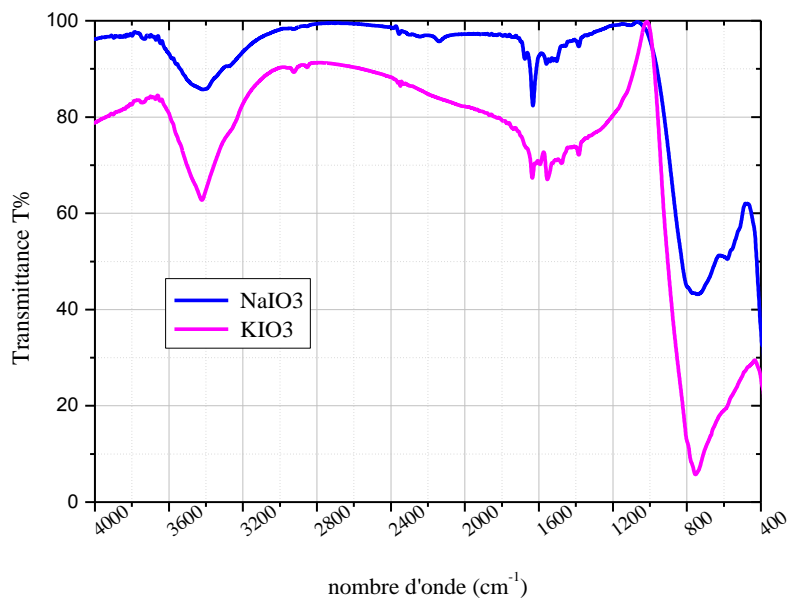
Donc notre produit obtenu à savoir le  $\text{CsIO}_3$  a été caractérisé par FTIR, les spectre obtenus identifié sont montré dans la figure II.6.

Pour des raisons de reproductibilité, le produit  $\text{CsIO}_3$  a été synthétisé 2 fois et les 2 produits sont caractérisés par FTIR. Ce qui confirme bien que le produit obtenu après synthèse est bien le  $\text{CsIO}_3$



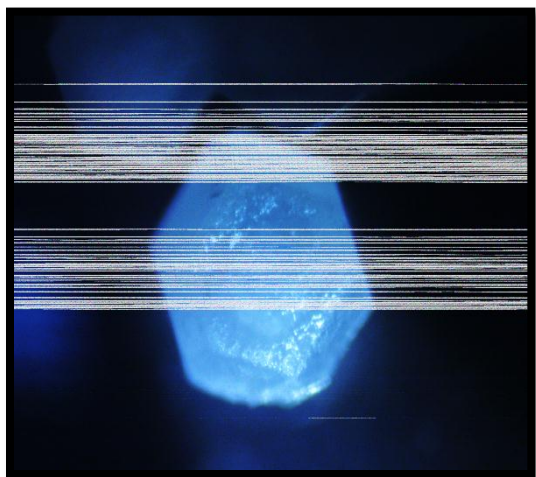
**Figure II.6:** spectres d'infrarouge de produit synthétisé ( $\text{CsIO}_3$ ) .

Ainsi on a fait une caractérisation par FTIR pour les produits commerciaux utilisés, leurs spectres sont représentés sur la fig.II-7.

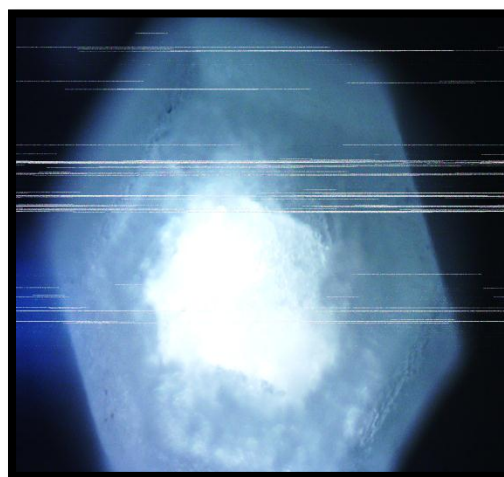


**Figure II.7 :** spectres d'infrarouge des inhibiteurs (commerciaux) utilisés .

Aussi nous avons effectué les micrographie à l'aide du microscope optique, les micrographies présentent un cristal  $\text{CsIO}_3$ .



**Figure II.8:** photo de  $\text{CsIO}_3$  obtenus par le microscope optique ( $\times 50$ )



**Figure II.9:** photo de  $\text{CsIO}_3$  obtenus par le microscope optique ( $\times 100$ )

## *Partie III.*

### *Résultats et discussion*

## I. Introduction

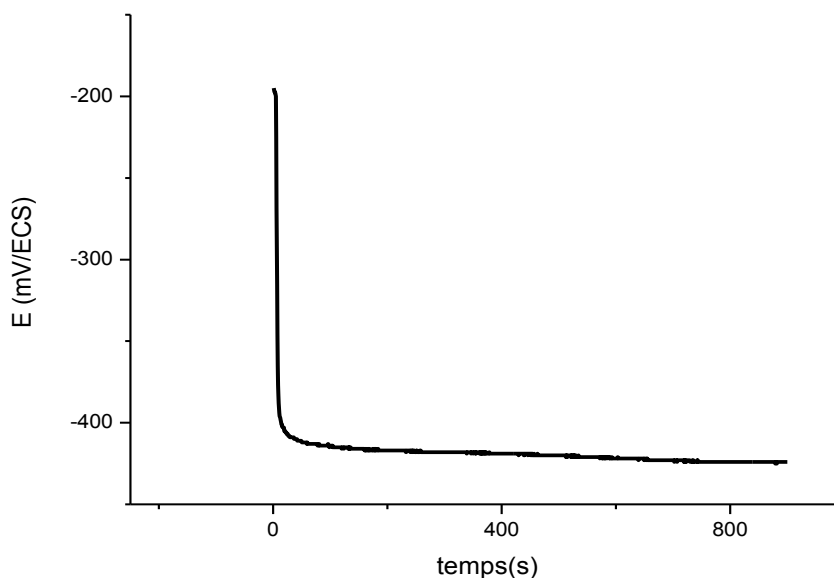
Dans cette partie, après avoir décrit la partie expérimentale, nous allons consacrer au comportement électrochimique du cuivre et l'effet des cation (Na, K, Cs) sur la propriétés inhibitrice des iodates en milieu HCl 0.5 M par l'étude des courbes de polarisation, les isothermes de Langmuir ...

## II. Comportement du cuivre en milieu HCl

### 1. Le potentiel d'abandon (OCP)

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction de temps pendant 15min d'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution et indique la durée nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre où les réactions anodique et cathodique ont des vitesses égales.

La courbe de suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion du métal est représentée sur la figure III.1.



**Figure III.1:** Suivi du potentiel en circuit ouvert de cuivre dans un milieu acide chlorhydrique.

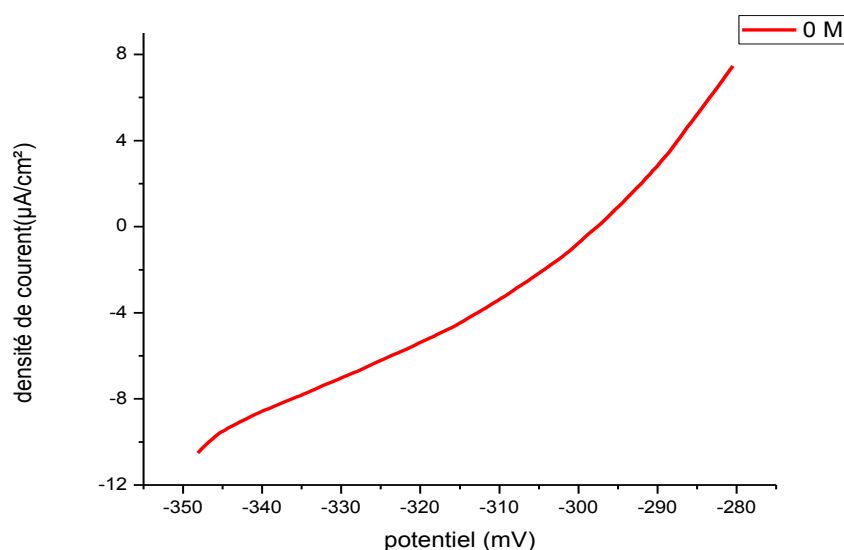
Le potentiel de corrosion diminue pendant 15 minutes puis se stabilise à des valeurs comprises entre -390 et -370 mV/ECS. L'allure générale de la courbe  $E = f(t)$  est typique du comportement de cuivre en milieu acide chlorhydrique, correspondant à une immunité de cuivre. Le tableau ci-dessous représente les paramètres électrochimiques de cette courbe.

**Tableaux III.1** : paramètre électrochimique obtenus de cuivre en milieu HCl 0.5 M (sans inhibiteur).

	C (M)	$E_{\text{corr}}$
HCl	0	-297

## 2. Courbe de polarisation

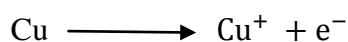
la courbe de polarisation cathodique et anodique de cuivre en milieu HCl 0.5 M est présentée dans la figure III.2.



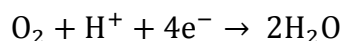
**Figure III.2:** courbe de résistance de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M.

L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

Domaine anodique qui s'étale dans une plage de potentiel [- 298 à - 280 mV/ECS] exhibe un accroissement continu du courant en fonction du potentiel correspondant à une oxydation progressive du cuivre, selon la réaction suivant :



Domaine cathodique s'étant dans un intervalle de [- 348 à -298 mV/ECS], qui est observable vers les potentiels les plus électronégatifs, représente la réduction de la solution, et puisque le milieu est naturellement aéré, deux réaction de réduction sont probables, l'une aux fortes surtensions attribuée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous selon la réaction suivant :



La branche cathodique de la courbe de polarisation obtenue se présente sous forme de droite de Tafel indiquant que la réaction d'échange du proton  $H^+$  est contrôlée par une cinétique d'activation pur.[16]

Le tableau III.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation précédemment obtenue, à savoir le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la pente de Tafel cathodique ( $\beta_C$ ) et anodique ( $\beta_a$ ), et la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) qui a été déterminée par extrapolation des droites anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ( $\log i - E$ ) au potentiel ( $E_{corr}$ ).

**Tableau III.2:** valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation.

Milieu	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_C$ (mV/dec)
HCl 0.5 M	-298	3.77	12	-111.9

### III. Effet du NaIO<sub>3</sub> sur l'inhibition du Cu:

Le cuivre se stabilise pendant 15 min en milieu 0.5 M HCl (OCP)

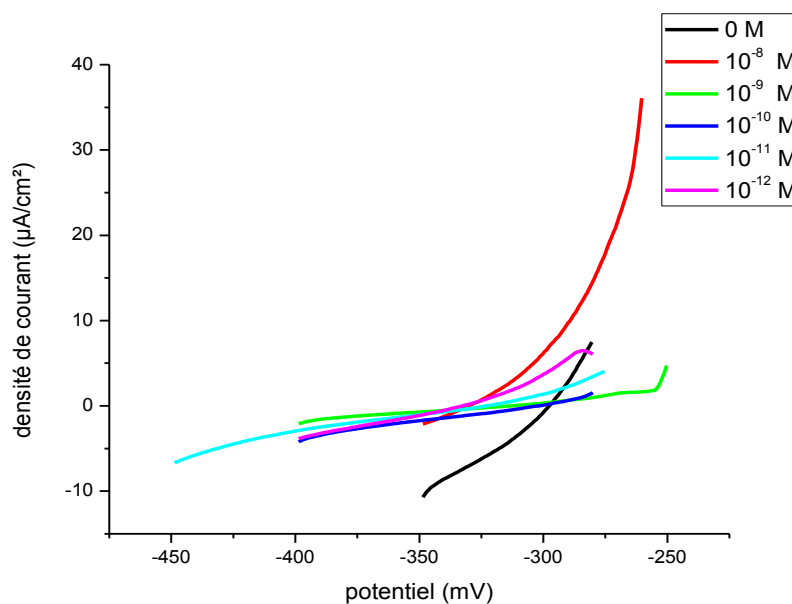
Les courbes de polarisations ont été tracées par une vitesse de balayage de 0.1 mV/s, dans un intervalle de  $\pm 30$  mV / potentiel de corrosion.

L'efficacité inhibitrice pour tous les inhibiteurs a été calculée par la relation suivante :

$$E \% = \frac{R_{p_{inh}} - R_{p_{sans}}}{R_{p_{inh}}}$$

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de cuivre en milieu aqueux par l'iodate de sodium indiqué par l'abréviation sera évalué en utilisant la RPL.

Les courbes de polarisations cathodique et anodique de cuivre en milieu acide chlorhydrique 0.5 M en présence de différentes concentrations d'iodate de sodium sont illustrées par la figure III. 2 ci-dessous.



**Figure III.3:** courbes de polarisation du cuivre en milieu HCl 0.5 M avec des différents concentrations de NaIO<sub>3</sub>.

Les valeurs des potentiels de corrosion de cuivre ( $E_{\text{corr}}$ ), la RPL et l'efficacité inhibitrices avec des différentes concentrations d'iodate de sodium sont données dans le tableau III.3.

**Tableaux III.3:** Paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel de cuivre en milieu HCl 0.5 M à différentes concentrations d'iodate de sodium.

Concentration NaIO <sub>3</sub> (M)	$E_{\text{cor}}$ (mV/ECS)	$R_p$ (KΩ.cm <sup>2</sup> )	E %
0	-298	3.18	-
10 <sup>-12</sup>	-332	13.64	76.69
10 <sup>-11</sup>	-322	21.72	85.36
10 <sup>-10</sup>	-301.4	23.85	86.67
10 <sup>-9</sup>	-312	46.62	93.18
10 <sup>-8</sup>	-329.6	7.47	57.43

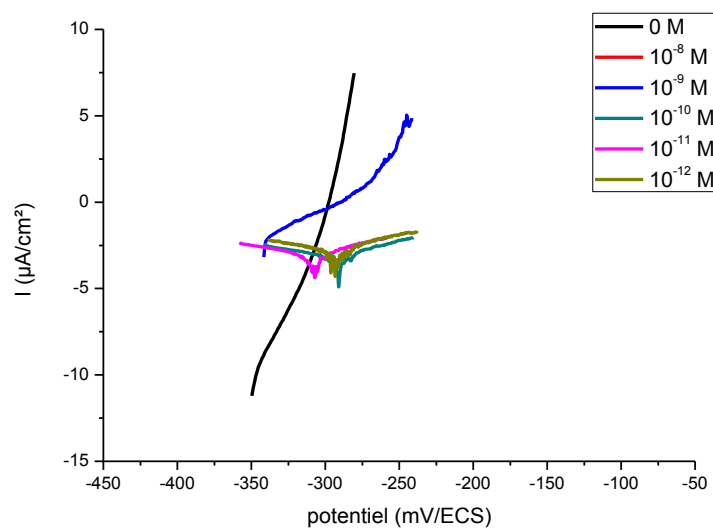
L'analyse des résultats obtenus montre que la présence de l'inhibiteur  $\text{NaIO}_3$  en milieu acide  $0.5\text{M HCl}$  crée plusieurs phénomènes tel que :

- Déplacement de potentiel de corrosion vers des potentiels négative en présence de l'inhibiteur  $\text{NaIO}_3$ .
- Cette diminution est d'autant plus importante que la concentration d'iodate de sodium est minimum.
- Les courants de corrosion  $I_{\text{corr}}$  diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur croît.
- L'augmentation de la résistance de polarisation proportionnelle avec la diminution de courant de corrosion.
- L'efficacité inhibitrice (E%) augment avec la croissance de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 93.18% pour une concentration de  $10^{-9}\text{ M}$ , puis il est diminué avec une diminution de la concentration .Ceci confirme que inhibiteur de l'iodate de sodium est adsorbé à la surface de l'électrode de travail.

#### IV. Effet du $\text{KIO}_3$ sur l'inhibition du Cu

Pour l'amélioration de le pouvoir inhibitrice de notre inhibiteur l'iodate de potassium, ce dernier été testé avec différentes concentration dans la même condition opératoires.

Les courbe de polarisations cathodique et anodique de cuivre en milieu  $\text{HCl } 0.5\text{M}$  en présence des différentes concentration de l'inhibiteur d'iodate de potassium sont illustrées par la figure III.4 ci-dessous.



**Figure III.4:** courbes de polarisation du cuivre en milieu  $\text{HCl } 0.5\text{ M}$  avec des différentes concentrations de  $\text{KIO}_3$  .

Les valeurs potentiels de corrosion de cuivre ( $E_{\text{corr}}$ ), la RPL et l'E inhibitrice en fonction des différent concentration ont données dans le tableau III.4.

**Tableaux III.4:** Paramètres électrochimiques obtenus par la polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M à différentes concentrations d'iodate de potassium.

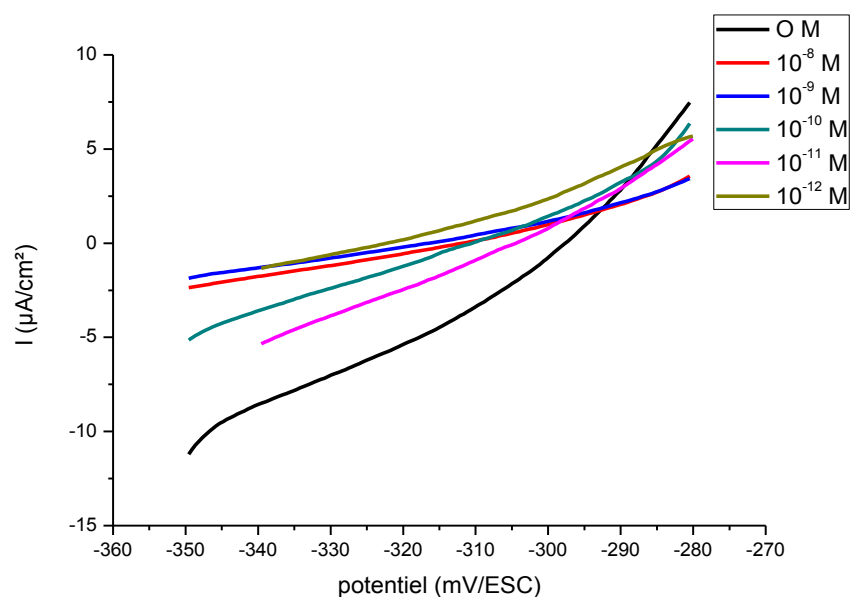
Concentration de $\text{KIO}_3$ (M)	$E_{\text{cor}}$ (mV/ECS)	$R_p$ ( $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ )	E %
0	-298	3.18	-
$10^{-12}$	-295	4.71	56.22
$10^{-11}$	-309	9.06	77.22
$10^{-10}$	-294	10.61	80.55
$10^{-9}$	-293	16.56	87.54
$10^{-8}$	-285	5.38	61.63

L'interprétation de la figure III.4 et de tableau III.4 montre que :

- Le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  décroît au fur et à mesure que la concentration de l'iodate de potassium croît.
- Le pouvoir protecteur de l'inhibition urée atteint une valeur maximale à 87.54 %.
- l'ajout de l'inhibiteur  $\text{KIO}_3$  à faible concentration déplace la valeur de potentiel de corrosion vers les valeurs électropositives.
- Le  $\text{KIO}_3$  peut être classé comme un inhibiteur mixte.

## V. Effet du $\text{CsIO}_3$ sur l'inhibition du Cu

Dans le but d'améliorer le pouvoir inhibiteur de notre produit synthétisée, l'iodate de césium a été testé avec différentes concentrations dans les mêmes conditions opératoires. Les courbes de polarisations cathodique et anodique de cuivre en milieu acide chlorhydrique HCl 0.5 M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur d'iodate de césium sont illustrées par la figure III.5 ci – dessous.



**Figure III.5:** courbe de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M à différent concentration de CsIO<sub>3</sub>.

Le tableau III.5 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisations précédemment obtenus à savoir  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $E\%$  et les pentes de Tafel

**Tableaux III.5:** paramètres électrochimique relatifs à la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5 M à différent concentration d'iodate de césium.

Concentration de CsIO <sub>3</sub> (M)	$E_{cor}$ (mV/ECS)	$R_p$ (KΩ.cm <sup>2</sup> )	E %
0	-297	3.18	-
10 <sup>-12</sup>	322	12.7	74.76
10 <sup>-11</sup>	-304	5.74	44.60
10 <sup>-10</sup>	-310	8.03	60.40
10 <sup>-9</sup>	-315.8	16.16	80.32
10 <sup>-8</sup>	-311	13.74	76.86

L'analyse des résultats montre que :

- On remarque que l'ajoute de l'inhibiteur  $\text{CsIO}_3$  à faible concentration déplace le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs plus électro-négatives par rapport au potentiel de corrosion. Ce comportement est attribué à un anoblissement de la surface de cuivre.
- L'efficacité inhibitrice ( $E\%$ ) augmente avec une augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- Les densités de courant cathodique augmentent au fur et à mesure que la concentration en décroît. Ceci suggère que les molécules de l'inhibiteur peuvent être classées comme inhibiteur de corrosion à caractère mixte.[22]

## VI. Etude thermodynamique

### ✚ Isotherme d'adsorption

Pour mieux comprendre comment les molécules réagissent avec la surface métallique, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour déterminer le mécanisme électrochimique d'adsorption des molécules. Ils existent plusieurs modèles (Langmuir, Frumkin et Temkin) qui sont comparés pour identifier le mécanisme mettant en jeu les modèles de notre étude.

Nous avons calculé l'isotherme à partir de l'équation (III.1). Trois isothermes d'adsorption ont été testées selon les formules citées.

Les figures (III. 6), (III.7), (III.8) représentent l'ensemble des isothermes calculées pour les trois inhibiteurs utilisés  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$  et  $\text{CsIO}_3$ .

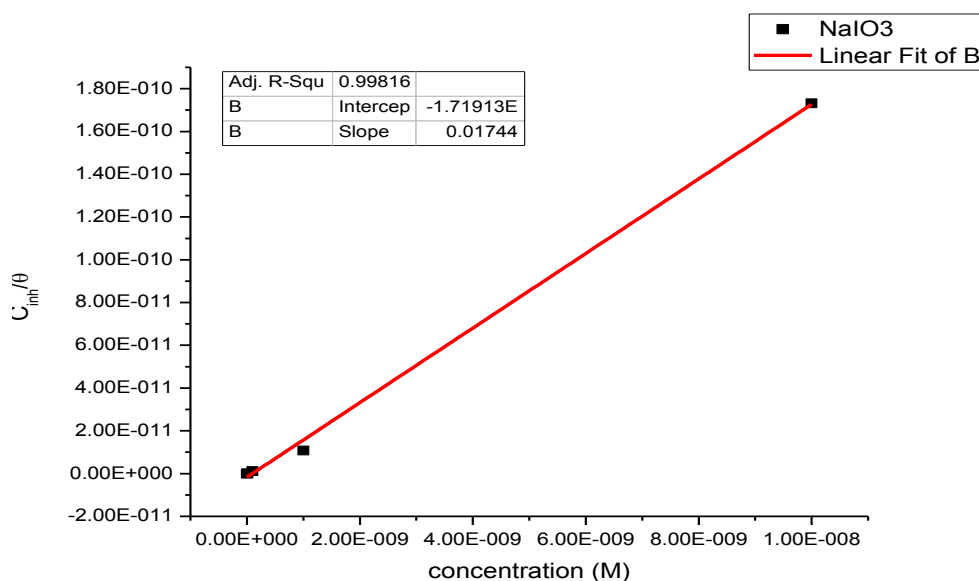
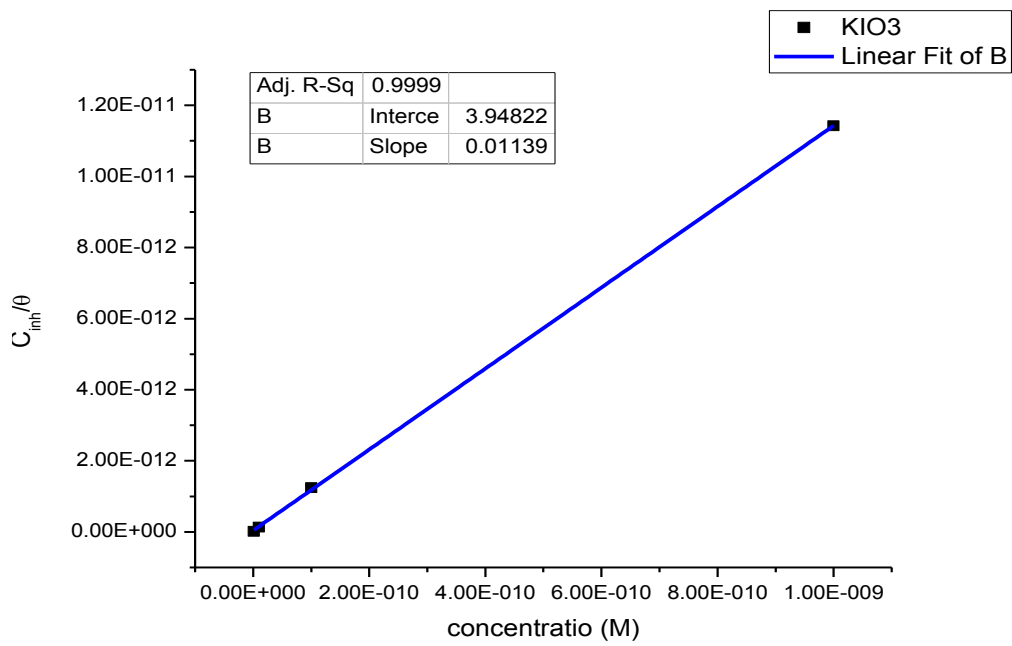
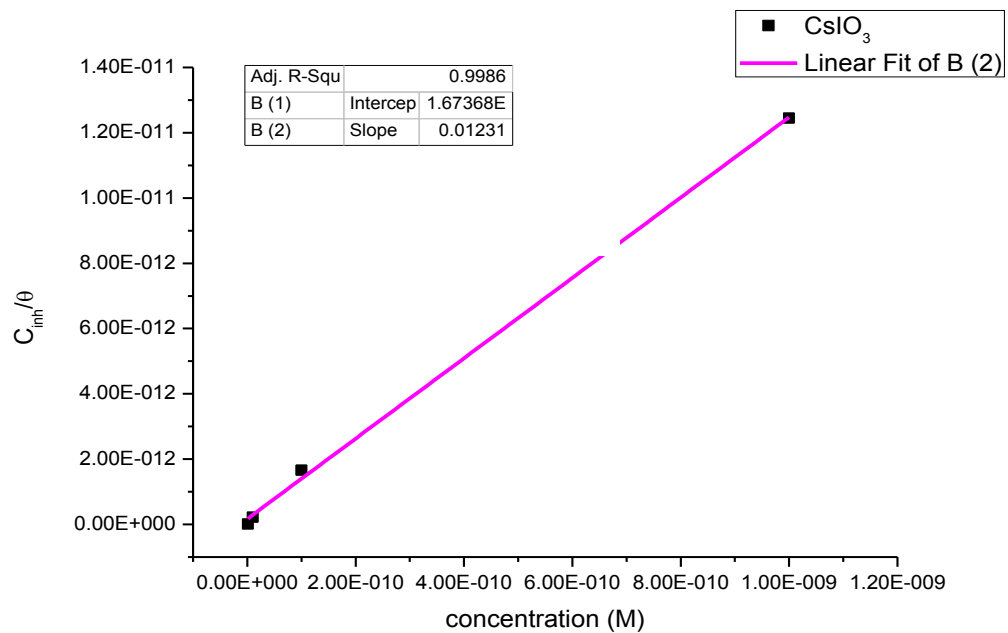


Figure III.6: isotherme d'adsorption pour l'iodate de sodium .



**Figure III.7:** isotherme d'adsorption pour l'iodate de potassium .



**Figure III.8:** isotherme d'adsorption pour l'iodate de césium .

Les valeurs de  $\theta$  sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable .pour choisir l'isotherme d'adsorption convenablement nous avons utilisé le coefficient de corrélation  $R^2$ .

Les courbes  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration sont linéaires avec une valeur du coefficient de régression 0.998 , 0.999 et 0.998 pour les inhibiteurs  $NaIO_3$  ,  $KIO_3$  et  $CsIO_3$  ( figIII.6) , (figIII.7) et (figIII.8) , ce qui indique que l'adsorption de ces derniers sur la surface de cuivre en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir .

Les valeurs du coefficient d'adsorption  $K_{ads}$  , déterminés par extrapolation des droites obtenus précédemment à l'axe des ordonnées, nous a permis ensuite d'accéder aux valeurs des énergies standard d'adsorption  $\Delta G^\circ_{ads}$  à partir de l'équation de Vant'Hoff :

$$\Delta G^\circ_{ads} = - RT \ln . K_{ads}$$

Où R est la constant des gaz parfaits, T est la température absolue en Kelvin.

**Tableau III.6:** paramètres thermodynamique d'adsorption des inhibiteurs dans HCl 0.5 M.

Inhibiteur	$K_{ads}(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$	$\Delta G^\circ_{ads}(\text{Kj} \cdot \text{mol}^{-1})$
$NaIO_3$	$3.31 \times 10^{13}$	- 77.132
$KIO_3$	$2.53 \times 10^{13}$	- 76.465
$CsIO_3$	$0.5 \times 10^{13}$	- 72.88

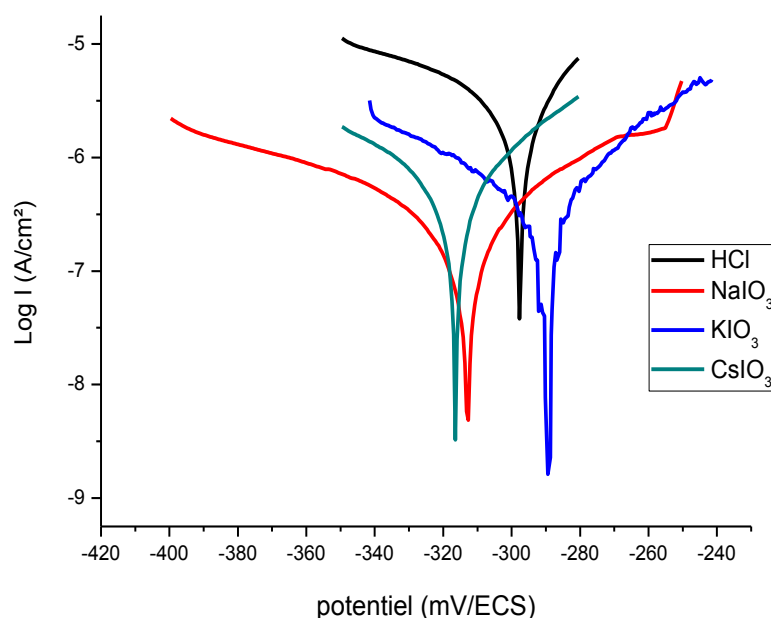
L'examen du tableau III.6 montre les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de mono couche adsorbée à la surface métallique .

Généralement , les valeurs de  $\Delta G^\circ_{ads}$  voisines de  $- 20 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou moins négatives ,sont liées à des interactions électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption) , alors que celles proche de  $- 40 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules et la surface métallique , cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (chimisorption) [17,18]. Dans la présent étude , les valeurs de  $\Delta G^\circ_{ads}$  calculées sont proche de  $- 40 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les

trois inhibiteurs testés .Ce qui indiquent que l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de cuivre est de type chimique (chimisorption).

## VII. Etude comparative entre les trois inhibiteurs

On a fait un étude comparative entre les trois inhibiteurs utilisée ;iodate de sodium , iodate de potassium et l'iodate de césium à la concentration optimum de chaque inhibiteur , la figure ci-dessous représente ces études .



**Figure III.9:** courbe de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M en présence des différents inhibiteurs à leur concentration optimum.

**Tableau III.7:** regroupe les vitesses de corrosion calculé à la concentration optimum.

	HCl	NaIO <sub>3</sub>	KIO <sub>3</sub>	CsIO <sub>3</sub>
<b>Vitesse de corrosion (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	3.77	0.38	1.57	0.36
<b>Concentration (M)</b>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>

D'après les résultats obtenus de cette courbe on remarque que l'effet du cation sur la réaction cathodique telle que le sodium  $\text{Na}^+$  et le potassium  $\text{K}^+$  agissent la même manière sur la réaction cathodique .Tandis que le césium  $\text{Cs}^+$  il ralentie peu la réaction ; sachant que le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{K}^+$  sont la même solubilité.

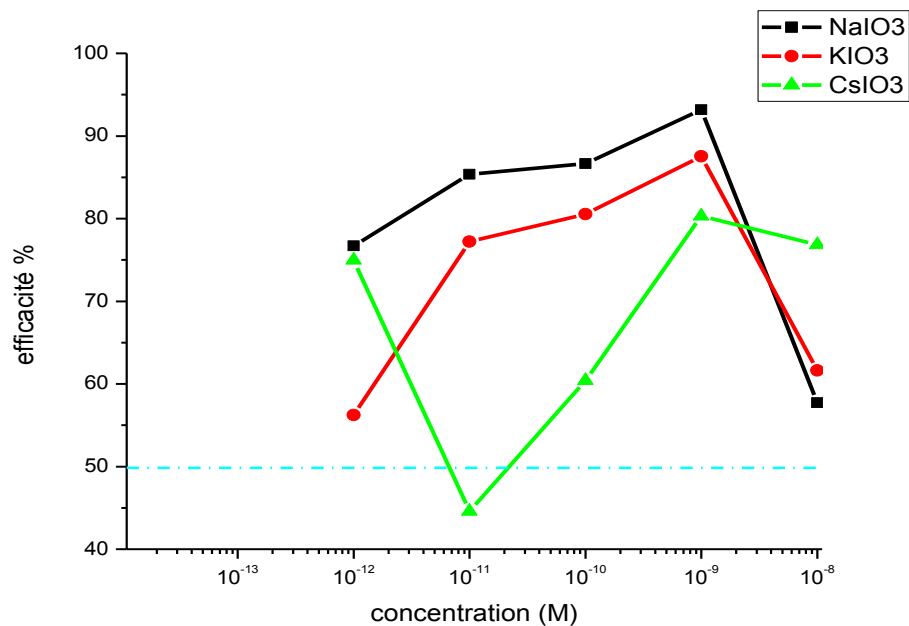
L'effet du sodium et le césium déplace le potentiel vers le potentiel cathodique (électronégatif). Cependant le  $E_{\text{corr}}$  en présence d'iodates de potassium déplacé vers le potentiel électropositive.

Ce comportement montre que l'effet du  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Cs}^+$  favorisent l'action d'iodate sur les aires cathodique, alors que le  $\text{K}^+$  favorise l'action d'iodate sur les aires anodique.

Le courant anodique varie proportionnellement au rayon du cation.

✚ Nous avons fait un étude comparative de l'effet des cations ( $\text{NaIO}_3$  ,  $\text{KIO}_3$  et  $\text{CsIO}_3$  ) sur la propriétés inhibitrice des iodates sur la corrosion du cuivre en milieu  $\text{HCl}$  0.5 M .

La figure III.10 ci – dessous représente l'efficacité inhibitrice pour les trois inhibiteurs utilisées  $\text{NaIO}_3$  ,  $\text{KIO}_3$  et  $\text{CsIO}_3$  .



**Figure III.10:** courbe représente l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs utilisés.

D'après la courbe de l'efficacité (figure III.10) nous avons remarqué que les trois inhibiteurs  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$  et  $\text{CsIO}_3$  ont la même concentrations optimum  $C = 10^{-9}$  M, sachant que l'efficacité du  $\text{NaIO}_3$  est égale à 93.18% , le  $\text{KIO}_3$  égale à 87.54% et le  $\text{CsIO}_3$  égale 80.32%

En peut dire aussi que l'augmentation de l'efficacité est proportionnellement avec la croissance de la concentration du  $\text{NaIO}_3$  et  $\text{KIO}_3$  .Cette augmentation due à leur pureté (produits commerciaux).

Pour le  $\text{CsIO}_3$  on voir qu'il y une chute d'efficacité à  $C = 10^{-11}$  M puis une augmentation de cette dernière et cela due à sa pureté (produit synthétisé).

En fin, en dire que l'efficacité d'iodate de sodium est supérieure à l'iodate de potassium et l'iodate de césium ; cela due aux différentes valeurs de rayon atomique et leurs solubilité (tableau III.8).

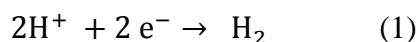
Le tableau ci-dessous indique les paramètres chimiques des cations [19].

**Tableau III.8:** paramètres chimiques des (Na , K et Cs) utilisées .

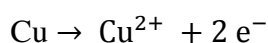
Paramètres \ éléments	Na	K	Cs
Solubilité dans l'eau à 20 C°	8.08	8.08	0.123
Rayon atomique (pm)	190	243	298

On conclure ces étude comparative que ces inhibiteurs sont excellents inhibiteur puisque ils ont une efficacité plus de 80 % .

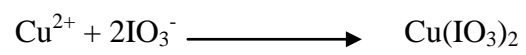
Généralement on peut dire que dans la partie cathodique nous observant un palier qui signifie la réduction des ions  $\text{H}^+$  sur la surface de l'électrode de Pt , selon la réaction suivant :



Dans la partie anodique on a l'oxydation de cuivre selon la réaction comme suit :



D'après la littérature la formation d'une couche de  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  est la plus probable sur la surface de notre E.T.[20, 21]



Puis l'iodate joué le rôle d'inhibiteur à partir de la concentration ( $10^{-6}$  M). Alors que l'iodate donne une double effet .

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du cation sur l'efficacité inhibitrice des iodates sur la corrosion du cuivre en milieu 0.5 M HCl. Les trois molécules étudiées sont le NaIO<sub>3</sub>, KIO<sub>3</sub> et CsO<sub>3</sub>; les deux premiers sont fournis par le laboratoire, le dernier a été synthétisé en utilisant la chimie douce puis caractérisé par FTIR. Ce choix est dicté par le fait que ces cations appartiennent à la même colonne du tableau périodique.

Nous avons utilisées les techniques électrochimiques; le potentiel libre (OCP), la résistance de polarisation linéaire (RPL), et des droites d'extrapolations de Tafel.

Une première étude consiste à l'étude du comportement du cuivre en milieu HCl 0.5 M. Le cuivre est fortement attaqué en milieu chloruré, ainsi une vitesse de corrosion de 3.77 mA/cm<sup>2</sup> a été calculée.

L'étude de l'inhibition par les iodates a montré que ces derniers jouent tous le rôle d'inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu HCl, et ceci quelque soit le cation support. Ainsi toutes les efficacités calculées dépassent les 80 %. La technique de RPL a montré que l'iodate de sodium augmente considérablement la résistance de polarisation de presque 15 fois ; tandis que l'iodate de potassium et l'iodate de césium augmente la résistance de 5fois.

L'étude thermodynamique a montré que tous les inhibiteurs agissent spontanément sur la surface du cuivre ( $\Delta G_{ads}^0 < 0$ ), les valeurs des enthalpies libres standards calculées pour toutes les molécules sont égales à -77, -76 et -72 kJ/mol pour le Na, K et Cs respectivement; ceci confirme des interactions de types chimiques.

L'étude comparative a montré que l'efficacité inhibitrice (E%) est très peu influencé par le type du cation, la différence de l'efficacité peut être attribué à la différence de taille de cation (rayon), et aussi de la solubilité des sels correspondant.

*Références*

*bibliographiques*

## Référence bibliographique

- [1]: Khiati Z ; **inhibition de corrosion du cuivre en milieu chlorure et sulfate neutre par nouvelle molécule dérivée 1,2,4-triazole** ; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran ;Thèse de doctorat ,(2012).
- [2]: Ladouani HB ; **Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène** ; L'université Mentouri de Constantine ; mémoire de magister,(2011).
- [3]: [www.Copperbenelux.org](http://www.Copperbenelux.org).
- [4]: [www.Eurocopper.org](http://www.Eurocopper.org).
- [5]: McCafferty E ; **Introduction to Corrosion Science** ; Springer Science+Business Media, LLC 2010.
- [6]: NACE Glossary of Corrosion-Related Terms; NACE Corrosion Engineer's Reference Book; NACE International Third Edition, 2002.
- [7]: Fiala A ; Université Mentouri Constantine ; thèse de doctorat , 2007.
- [8]:Fiaud C, Lemaitre C, Pebere N, Inhibiteurs de corrosion, In : Beranger G, Mazille H, **Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle)**; Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier ; Paris; Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [9]: Normand B, Pébère N, Richard C,Wery M ; **Prévention et lutte contre la corrosion**, Romand (2004)696.
- [10]: Hamner.E **Corrosion 4** ; Waldrip , (1948) 61.
- [11]: UPMC; **Cours de Chimie Inorganique LC205** ; Université Pierre et Marie Curie , 2005-2006 .
- [12] : Zenasni C ; Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base de poly (4-vinilylidine ) ; Université de Tlemcen ; Mémoire de master ,(2013).
- [13] : suedile F; **Extraction , caractérisation et étude électrochimique des molécules actives issue de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion** ; Université des Antilles et de la Guyane ; Thèse de doctorat , (2014)
- [14]: Mezhoud B ; **Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers** ; Université de Constantine ; Mémoire de magister , (2011)
- [15]: Ferhat M ; thèse de doctorat ; USTHB , 2015.

[16]: Din E ; **comportement à corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage** ; Université de Lyon-France ; Thèse de doctorat, (2005).

[17]: Said M; **Etude du pouvoir inhibiteur des ouvrages sur la corrosion de l'acier en milieu acide**; Université de Constantine ; mémoire de magister ,(2009).

[18]:Hodaifa G ; Ochando Pulido J ;Ben Driss alami S ; Rodriguez vives S; Martinez Ferez ; Kinetic and thermodynamic parametres of iron adsorption onto olive stones , Ind.crop Prod,(2013),49,526-534.

[19]: WWW.électrochimique .Fr

[20]: ANIK M ; Selection of an oxidant for copper chemical mechanical polishing: Copper-iodate system ; Journal of Applied Electrochemistry, Metallurgy Institute, Osmangazi University, 26480 Eskisehir, Turkey,(2005).

[21]: Qiuliang L ; **Copper Dissolution Behavior in Acidic Iodate Solutions**; Rodel, Inc., 451 Bellevue Road, Newark, Delaware ; Langmuir **2000**, 16, 5154-5158 , 1999.

## الملخص

كما هو معروف لليودات تأثير تثبيط تآكل النحاس في الوسط المعتدل و القاعدي ، ومع ذلك فقد أجرينا دراسة منهجية في وسط حامضي ، حيث أظهرت خصائص مثبطة للنحاس في 0.5 مول من حمض الهيدروكلوريك. ومن ثم قمنا بدراسة تأثير الكاتيونات ( $Na^+$  ,  $K^+$  و  $Cs^+$ ) حيث أظهرت أنه مهما كان نوع الكاتيون فان اليودات فعالة ضد التآكل ، و هذه الكفاءة تكون أفضل عندما يكون قطر الكاتيون صغير .

الدراسة الترموديناميكية حددت لنا نمط التفاعل بين مثبط التآكل و سطح المعدن ، قيم الانتالبي الحر للادمصاص تؤكد الطبيعة الكيميائية للتفاعلات مثبط التآكل / المعدن .

الكلمات الأساسية : التآكل - مثبط التآكل- النحاس - اليودات - مقاومة الاستقطاب الخطية- تأثير مثبط التآكل .

## Résumé

Les iodates sont connus pour leur effet inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu neutre et basique, cependant aucune étude systématique n'a été faite en milieu acide. Le présent travail vise en premier lieu a montré les propriétés inhibitrice des iodates en milieu HCl 0.5M ; puis d'étudier l'effet des cations ( $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Cs^+$ ) porteurs des iodates. Nous avons montré que l'iodate agit efficacement contre la corrosion, et cette efficacité dépend du type et de la taille du cation, plus la taille du cation est petite, meilleure est l'efficacité. L'étude thermodynamique a permis de déterminer le type d'interaction de l'inhibiteur avec la surface métallique ; les valeurs des enthalpies libres d'adsorption déterminées confirment le caractère chimique des interactions inhibiteur/métal.

**Mots clés: Corrosion-inhibition-cuivre-iodates-résistance de polarisation linéaire – efficacité inhibitrice.**

## Abstract

Inhibitory effect of iodates on copper corrosion in neutral and basic media is well known, but in acid medium no systematic studies is carried out. The present work showed the inhibitory properties of iodates in 0.5 M HCl medium first; then the effect of the cations ( $Na^+$ ,  $K^+$  and  $Cs^+$ ) of the iodate salts is studied. We have shown that iodate acts effectively against corrosion, and this effectiveness depends on the type and size of the cations, smaller cations size improve the Inhibitory efficiency. The thermodynamic study allows determining the type of interaction of the inhibitor with the metal surface. The free adsorption enthalpies values determined confirm the chemical character of the inhibitor/metal interactions.

**Keywords: corrosion – inhibition – copper – iodates – linear resistance of polarization – Inhibitory efficiency.**