

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté des Sciences

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Appliquée

Option : Physico-Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement
le 17 / 10 / 2020

LAGGOUN Rim

THEME

Comportement électrochimique du Cuivre en milieux acide en présence de
différentes substances inhibitrices

JURY :

Monsieur BENCHETTARA Abdelkader	Président, Professeur	Université Amar Telidji – Laghouat.
Monsieur BENCHETTARA Abdelkader	Examineur, Professeur	Université Bab Ezzouar –Alger.
Monsieur FODILI Mokhtar	Examineur, Professeur	Université Ziane Achour –Djelfa.
Monsieur HAMDI Ahmed	Examineur, MCA	Université Amar Telidji – Laghouat.
Monsieur TAOUTI Mohamed Ben Abdellah	Examineur, MCA	Université Amar Telidji – Laghouat.
Monsieur FERHAT Mahmoud	Directeur de thèse, MCA	Université Amar Telidji – Laghouat.
Monsieur SAIDAT Boubakeur	Invité, Professeur	Université Amar Telidji – Laghouat.

Dédicaces

*A mes très chers et
adorables parents qui sont toujours
ma source de courage et de réussite.*

A mon mari Ahmed Tidjani FILAH.

A mon oncle Saleh BENGHOUINI.

A mes frères et mes sœurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon grand DIEU pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de mécanique à l'université de Laghouat, Je tiens donc à remercier Monsieur BENCHATTI Ahmed, directeur du Laboratoire de mécanique, de m'avoir accueillie et d'avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la caractérisation électrochimique.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Monsieur Mahmoud FERHAT, Maître de Conférences Habilité à Diriger des Recherches, à l'université de Laghouat, pour la confiance qu'il m'a accordé, sa disponibilité et sa patience. J'ai beaucoup apprécié sa qualité humaine, professionnelle et scientifique, ainsi que sa rigueur et la qualité de son encadrement. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir donné la chance de réaliser cette thèse de doctorat dans d'aussi bonnes conditions et la possibilité de côtoyer une large communauté scientifique.

Je remercie le professeur BENCHORMA Hadj Aissa, enseignant à l'Université de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet et aux résultats présentés. Je suis très reconnaissante à Mr. BENCHETTARA Abdelkader, professeur à l'Université Bab Ezzouar –USTHB d'Alger ; et Mr FODILI Mokhtar professeur à l'université de Djelfa d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et d'avoir consacré beaucoup de temps à l'examen de ce manuscrit.

J'adresse particulièrement mes remerciements à Mr. HAMDI Ahmed, chef de département des sciences de la matière à l'université de Laghouat, et Mr TAOUTI Mohamed Ben Abdellah, chef de département de génie des procédés à l'université de Laghouat pour avoir acceptés de participer aux jury de ma thèse et avoir examiné minutieusement ce travail.

Je souhaite remercier vivement Mr SAIDAT Boubakeur, Professeur à l'université de Laghouat pour avoir accepté notre invitation et pour le vif intérêt porté à cette problématique ainsi que ses remarques bienveillantes, sa disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée tout le long de la thèse. Son implication et ses conseils m'ont permis d'accéder à la partie expérimentale liée à ce sujet de thèse.

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés aussi à Mme Zineb MEKHALIF et Mr Joseph DELHALLE Professeurs à l'université de Namur-Belgique, Je salue leur amabilité, leur patience, leur disponibilité, leur souplesse d'esprit et leur savoir.

Je suis très reconnaissante envers Mr Anouar NJEH, professeur à la faculté des sciences de Sfax – Tunisie, pour la rapidité avec laquelle il nous a envoyé les échantillons testés, et pour ses conseils avisés concernant l'interprétation des images MEB et les diffractogrammes DRX

A tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail, par leur patience, leurs compétences et leurs interventions adéquates aux plans technique, scientifique et moral. Il me serait difficile de les citer tous. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	2
Chapitre I : Mise au point bibliographique.....	13
I. 1. Introduction	14
I. 2. Comportement du cuivre dans les environnements acides	15
I. 3. Lutte contre la corrosion par inhibiteurs.....	16
I.3.1. Définition de l'inhibiteur de corrosion.....	16
I.3.2. Propriété et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion	16
I.3.3. Facteurs affectant l'efficacité de l'inhibiteur	17
I.3.4. Classes d'inhibiteurs	17
I. 4. Simulation de l'efficacité inhibitrice par la DFT (Density Functional Theory).....	22
I.4.1. Equations de Kohn et Sham	23
I.4.2. Energie d'échange et corrélation.....	25
I.4.3. Approximation du gradient généralisé	25
I.4.4. Application de la DFT aux systèmes périodiques	25
I. 5. Inhibiteurs utilisés en milieu acide chlorhydrique.....	26
I. 6. Inhibiteurs utilisés en acide nitrique	29
I. 7. Conclusion	33
Références	34
Chapitre II : Condition et techniques expérimentales	40
II.1. Introduction	41
II.2. Matériau et électrolytes	41
II.2.1. Matériau utilisé	41
II.2.2. Solutions électrolytiques d'étude.....	41
II.2.3. Inhibiteurs testés	41
II.3. Dispositifs et protocoles expérimentaux.....	42
II.3.1. Cellule électrochimique	42
II.3.2. Préparation de l'électrode de travail	43

SOMMAIRE

II.3.3. Electrode de référence et contre-électrode	44
II.4. Mesure de la conductance.....	44
II.5. Gravimétrie	45
II.6. Mesures de l'oxygène dissous (OD)	46
II.7. Potentiel d'abandon « ou libre ».....	47
II.8. Polarisation électrochimique	48
II.8.1. Principe :	48
II.8.2. Equation de Butler-Volmer et les approximations de Tafel.....	49
II.8.3. Courbes de polarisation	50
II.8.4. Droits de Tafel.....	51
II.9. Spectrométrie d'impédance électrochimique	52
II.9.1. Principe.....	52
II.9.2. Diagramme de Nyquist.....	53
II.9.3. Diagramme de Bode.....	53
II.9.4. Impédance d'un circuit électrique.....	54
II.9.5. Circuit équivalent d'un système électrochimique.....	54
II.10. Microscope électronique à balayage	55
II.11. Diffraction aux rayons X	56
II.12. Etude théorique par DFT	58
II.13. Isothermes d'adsorption.....	59
II.14. Conclusion	60
Références	61
Chapitre III : Étude de la comportement du cuivre en milieu 0.5 M HCl	63
III.1. Introduction	64
III.2. Etude physico-chimique	64
III.2.1 Gravimétrie	64
III.2.2 Mesure de la conductance	66

SOMMAIRE

III.2.3	Mesure de l'absorbance	68
III.2.4	Mesure le pH.....	71
III.3.	Etude électrochimique	72
III.3.1	Effet de la vitesse de balayage	72
III.3.2	Spectres d'impédances électrochimiques aux potentiels cathodiques.....	74
III.3.3	Spectres d'impédances électrochimiques aux potentiels anodiques.....	75
III.4.	Caractérisation des produits de corrosion.....	78
III.4.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	78
III.4.2.	Diffraction aux rayons X (DRX)	79
III.5.	Conclusion	80
	Références	81
Chapitre IV : Étude de linhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5 M HCl par <i>p</i>-toluensulfonylhydrazide		84
IV.1.	Introduction	85
IV.2.	Etude expérimentale	85
IV.2.1.	Etude gravimétrique.....	85
IV.2.2.	Effet de la concentration de l'oxygène dissous.....	86
IV.2.3.	Courbes de polarisation potentiodynamique.....	87
IV.2.4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	90
IV.2.5.	Isothermes d'adsorption	92
IV.2.6.	Microscopie électronique à balayage.....	94
IV.3.	Calculs quantique	95
IV.3.1.	Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire	95
IV.3.2.	Densité électronique et les charges de Mulliken.....	97
IV.3.3.	Densité d'états.....	99
IV.4.	Conclusion	100
	Références	101

SOMMAIRE

Chapitre V : Étude de linhibition de la corrosion du cuivre en milieu 1 M HNO₃ par l'iodate de potassium.....	107
V.1. Introduction	108
V.2. Etude expérimentale	108
V.3.1 Effet de la concentration de l'acide nitrique sur la corrosion du cuivre.....	108
V.3.2 Etude gravimétrique	110
V.3.3 Effet de la concentration de l'inhibiteur KIO ₃	111
V.3.4 Isotherme d'adsorption	113
V.3. Etude thermodynamique	115
V.3.1 Effet de la température en présence d'inhibiteur	115
V.3.2 Grandeurs d'activation thermodynamique	117
V.4. Calculs quantique	119
V.4.1 Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire	119
V.4.2 Densité électronique et les charges de Mulliken.....	121
V.4.3 Densité d'états.....	122
V.5. Conclusion.....	124
Références	125
Conclusion générale et perspectives.....	129

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Figure.I.1 : Différentes industries à base de cuivre souffrant d'attaques de corrosion.	14
Figure.I.2 : Classement des inhibiteurs.....	18
Figure.I.3 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	20
Figure.I.4 : Plante de Calligonum comosum (CC).	27
Figure.I.5 : Plante de Capparis decidua (Cd).	27
Figure.I.6 : Structure moléculaire de 4-octylphénol (OP).	28
Figure.I.7 : Structure moléculaire de trois dérivés d'Aryl pyrazole pyridine.....	28
Figure.I.8 : Feuilles d'Euphorbia helioscopia Linn.	30
Figure.I.9 : Structure moléculaire de Ciprofloxacin 31	31
Figure.I.10 : Structures moléculaires des composés inhibiteurs étudiés par Zarrouk.....	32
Figure.I.11 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires pour les inhibiteurs étudiés par Zarrouk.....	33

Chapitre II : Condition et techniques expérimentales

Figure.II.1 : Structure chimique de p-toluenesulfonylhydrazide "p-TSH"	42
Figure.II.2 : Structure chimique de l'iodate de potassium KIO_3	42
Figure.II.3 : Dispositif électrochimique.....	43
Figure.II.4 : Schéma représente l'électrode de travail.	43
Figure.II.5 : Migration différente des ions lorsqu'un courant continu (a) ou alternatif (b) est appliqué à la cellule de mesure	45
Figure.II.6 : Courbe de potentiel libre du cuivre dans 0.5 M de HCl obtenue à 25°C	48
Figure.II.7 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	51
Figure.II.8 : Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faible amplitudes autour d'une valeur stationnaire E_C	52
Figure.II.9 : Représente diagramme de Nyquist	53
Figure.II.10 : Diagramme de Nyquist d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte	55

LISTE DES FIGURES

Figure.II.11 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives .. 57

Chapitre III : Étude de la comportement du cuivre en milieu 0.5 M HCl

Figure.III.1 : Perte de masse en fonction du temps du métal cuivre plongé dans la solution HCl 0.5M..... 65

Figure.III.2 : Plaque du cuivre immergée à différents temps..... 66

Figure.III.3 : Variation de la conductance de cuivre dans la solution 0.5M HCl en fonction du temps d'immersion..... 67

Figure.III.4 : Courbe d'étalonnage d'absorbance en fonction de la $[Cu^{2+}]$ 69

Figure.III.5 : Courbe de la $[Cu^{2+}]$ en fonction du temps 70

Figure.III.6 : Variation du pH en fonction du temps 71

Figure.III.7 : Courbes de polarisation anodique du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différentes vitesses de balayage 72

Figure.III.8 : Courbe de polarisation cathodique du cuivre dans le milieu 0,5 M HCl..... 74

Figure.III.9 : Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl pour deux surtensions cathodiques : a) -0.5 V vs. ECS, b) -0.4 V vs. ECS, à 25°C..... 74

Figure.III.10 : Courbe de polarisation anodique du cuivre dans le milieu 0,5 M HCl..... 75

Figure.III.11 : Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différents surtensions anodiques: c) 0 A, d) -0.2 V, à 25°C..... 75

Figure.III.12 : Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différentes surtensions anodiques. e) -0.04 V, f) -0.02 V, g) 0.01 V, à 25°C 76

Figure.III.13 : Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différents surtensions anodiques : H) 0.1 V vs. ECS, à 25°C 77

Figure.III.14 : Micrographies MEB réalisées après 4 mois d'immersion dans 0.5 M de l'HCl pour le cuivre dans un système fermé et à une température ambiante 78

Figure.III.15 : Diagramme XRD des échantillons de cuivre non corrodés et corrodés dans une solution de HCl 0,5 M pendant 4 mois, dans un système fermé, à température ambiante 79

Chapitre IV : Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5 M HCl par p-toluensulfonylhydrazide

LISTE DES FIGURES

Figure.IV.1 : Evolution de la concentration de l'oxygène dissout pour le cuivre dans HCl 0.5 M sans et avec l'addition de 5 mM de <i>p</i> -TSH à: (a) différentes températures après 30 min d'immersion; (b) différents temps d'exposition à 25°C	86
Figure.IV.2 : Courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre dans HCl 0.5M en présence et en absence de différentes concentrations de <i>p</i> -TSH à 25°C.....	87
Figure.IV.3 : Mécanisme de protonation de la molécule de <i>p</i> -TSH en solution acide.	88
Figure.IV.4 : Types de mécanismes d'adsorption anodique.....	89
Figure.IV.5 : Diagramme de Nyquist pour le cuivre dans HCl 0,5 M en présence de <i>p</i> -TSH à différentes concentrations à 25 ° C	90
Figure.IV.6 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le diagramme de Nyquist pour le cuivre dans 0,5 M HCl (a) sans <i>p</i> -TSH, (b) avec la présence de diverses concentrations de <i>p</i> -TSH à 25 ° C	91
Figure.IV.7 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de <i>p</i> -TSH à la surface du cuivre dans une solution de HCl 0,5 M à 25° C	93
Figure.IV.8 : Micrographies MEB d'exposition au cuivre dans (a) 0,5 M HCl + 5 mM de <i>p</i> -TSH pendant 48 heures, (b) 0,5 M HCl + 5 mM de <i>p</i> -TSH pendant 12 jours, (c) 0,5 M HCl pendant 12 jours	94
Figure.IV.9 : Orbitale moléculaire de l'inhibiteur <i>p</i> -TSH en milieu HCl	95
Figure.IV.10 : Densité électronique de <i>p</i> -TSH : (a) 2D, (b) 3D	97
Figure.IV.11 : Densités d'états partielles de <i>p</i> -TSH adsorbé sur la surface de Cu (111).	99
Figure.IV.12 : Densités d'états totales de <i>p</i> -TSH adsorbé sur la surface de Cu (111).	100

Chapitre V : Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 1 M HNO₃ par l'iodate de potassium

Figure.V.1 : Courbes de polarisation du cuivre à différentes concentrations de l'acide nitrique à 298K.	109
Figure.V.2 : Variation de perte de masse en fonction du temps, du cuivre dans HNO ₃ 1 M en l'absence et en présence de KIO ₃ à différentes concentrations à 298K.	111
Figure.V.3 : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour le cuivre dans la solution HNO ₃ 1 M en absence et en présence de KIO ₃ à 298K	112

LISTE DES FIGURES

Figure.V.4 : Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans HNO_3 1M contenant différentes concentrations de KIO_3	114
Figure.V.5 : Courbes de polarisation potentiodynamiques du cuivre dans HNO_3 1 M en l'absence (a) et en présence de $10 \mu\text{M KIO}_3$ (b) à différentes températures	116
Figure.V.6 : Droite d'Arrhenius pour l'électrode du cuivre dans la solution de 1 M d' HNO_3 en l'absence et en présence de $10\mu\text{M KIO}_3$	117
Figure.V.7 : Etat de transition pour le cuivre dans 1 M HNO_3 en l'absence et en présence de $10\mu\text{M KIO}_3$	118
Figure.V.8 : Orbitale moléculaire de l'inhibiteur IO_3^- en milieu HNO_3	120
Figure.V.9 : Densité électronique 2D de IO_3^-	121
Figure.V.10 : Densités d'états partielles de IO_3^- adsorbé sur la surface de Cu (111).....	123
Figure.V.11 : Densités d'états totales de IO_3^- adsorbé sur la surface de Cu (111).....	123

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Tableau.I.1 : Structure moléculaire et abréviation des principaux composants présents dans les extraits de feuilles.....	30
---	----

Chapitre II : Condition et techniques expérimentales

Tableau.II.1 : La forme complexe pour les trois éléments passifs	54
---	----

Chapitre III : Étude de la comportement du cuivre en milieu 0.5 M HCl

Tableau.III.1 : Vitesse de corrosion en fonction du temps.....	65
---	----

Tableau.III.2 : Évolution de la conductance en fonction du temps.....	66
--	----

Tableau.III.3 : Valeurs de la concentration des ions cuivreux dans la solution 0.5M HCl en fonction du temp.....	70
---	----

Tableau.III.4 : Evaluation du pH en fonction du temps	71
--	----

Tableau.III.5 : Paramètres électrochimiques relatifs à différentes vitesses de balayage à la température ambiante	73
--	----

Chapitre IV : Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5 M HCl par *p*-toluensulfonylhydrazide

Tableau.IV.1 : Paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte de poids du cuivre dans 0,5 M HCl contenant diverses concentrations de <i>p</i> -TSH à 25°C.....	85
--	----

Tableau.IV.2 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans HCl 0,5 M sans et avec différentes concentrations de <i>p</i> -TSH à 25°C	89
---	----

Tableau.IV.3 : Paramètres EIS obtenus en adaptant les diagrammes de Nyquist présentés sur la figure.IV.5 avec les circuits équivalents sur la figure.IV.6 pour le cuivre dans 0,5 M HCl contenant différentes concentrations de <i>p</i> -TSH à 25°C..	91
---	----

Tableau.IV.4 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption sur le cuivre	94
---	----

Tableau.IV.5 : Paramètres chimiques quantiques de l'inhibiteur <i>p</i> -TSH.....	96
--	----

Tableau.IV.6 : Charges atomiques de Mulliken avant et après l'adsorption de <i>p</i> -TSH sur la surface du cuivre (111).....	98
--	----

Chapitre V : Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 1 M HNO₃ par l'iodate de potassium

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.V.1 : Paramètres électrochimiques du cuivre à différentes concentrations de HNO_3 à 298K	110
Tableau.V.2 : Paramètres de corrosion obtenus à partir de mesures de perte de poids du cuivre dans HNO_3 1 M en l'absence et en présence de diverses concentrations de KIO_3 à 298 K.....	110
Tableau.V.3 : Paramètres de polarisation potentiodynamique du cuivre dans une solution de 1 M HNO_3 en présence de KIO_3 à différentes concentrations à 298K.....	113
Tableau.V.4 : Paramètres thermodynamiques de KIO_3 pour le cuivre dans la solution de HNO_3 1 M à 298 K.....	115
Tableau.V.5 : Paramètres électrochimiques obtenus à l'aide de courbes de polarisation pour le cuivre dans 1 M HNO_3 en l'absence et en présence de 10 μM de KIO_3 à différentes températures.	116
Tableau.V.6 : Valeurs calculées de l'énergie d'activation E_a pour la dissolution du cuivre dans une solution HNO_3 à 1 M en l'absence et en présence de 10 μM KIO_3	118
Tableau.V.7 : Paramètres thermodynamiques du cuivre en 1 M HNO_3 en absence et présence de 10 μM KIO_3	119
Tableau.V.8 : Paramètres chimiques quantiques de l'inhibiteur IO_3^-	121
Tableau.V.9 : Charges atomiques de Millikan avant et après l'adsorption de IO_3^- sur la surface du cuivre (111).....	122

Liste des abréviations

CC	Extrait de la plante de <i>Calligonum comosum</i>
EECd	Extrait éthanolique des graines de la plante de <i>Capparis decidua</i>
OP	4-octylphénol
APP I	3-méthyl-6-oxo-4,5,6,7-tétrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile
APP II	3-méthyl-6-oxo-4-(3-phénoxyphényle)-4,5,6,7-tétrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile
APP III	3-méthyl-6-oxo-4-(thiophène-2-yl)-4,5,6,7-tétrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile
VN	Extrait des feuilles de la plante du <i>Vitex negundo</i> (famille des Verbenaceae)
AV	Extrait des feuilles de la plante de <i>Adhatoda vasica</i> (famille des Acanthaceae)
SA	Extrait des feuilles de la plante de <i>Saraka asoca</i> (famille des Caesalpiniaceae)
EHE	Extrait des feuilles de la plante d' <i>Euphorbia helioscopia linn</i>
Q1	Acétate d'éthyle 2- (4- (2-éthoxy-2-oxoéthyl) - 2-p-tolylquinoxaline-1 (4H) - yl)
Q2	1- [4-acétyl-2- (4-chlorophényl) quinoxaline-1 (4H) -yl] acétone
Q3	2- (4-méthylphényl) -1,4- dihydroquinoxaline
p-TSH	p-toluènesulfonyl hydrazide
ECS	Electrode au calomel saturé
CC	Courant continu
CA	Courant alternatif
K	Constante de cellule
l	Distance entre les électrodes
A	Surface effective de contact des électrodes avec l'électrolyte
Δm	Perte de masse
t	temps d'immersion
w_0	Vitesse de corrosion sans inhibiteur
w	Vitesse de corrosion avec inhibiteur
A	Aire de la surface de l'échantillon
ρ	Densité du cuivre
OD	Oxygène dissout
OCP	Open Circuit Potential
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
E_{eq}	Potentiel d'équilibre
E	Potentiel imposé
E_{ab}	Potentiel d'abandon
E_a	Potentiel d'activité
E_{trans}	Potentiel de transpassivité
E_{corr}	Potentiel de corrosion
η	Différence entre (E – E_{eq})
i	Courant qui traverse l'électrode
i_0	Courant d'échange
i_a	Courant d'activité
i_{corr}	Courant de corrosion
J_{corr}	Densité de courant de corrosion
α	Coefficient de charge (anodique/cathodique) compris entre 0 et 1

β_c	Pente de Tafel cathodique
β_a	Pente de Tafel anodique
EI	Efficacité inhibitrice
EI_w	Efficacité inhibitrice de la perte de masse
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur
K_{ads}	Constante d'équilibre d'adsorption
θ	Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur
ΔG_{ads}°	Enthalpie standard d'adsorption
E_a	Energies d'activation
ΔH_m°	Enthalpie
ΔS_m°	Entropie
A	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius
R	Constante de gaz universelle
h	Constante de Planck
N	Nombre d'Avogadro
a	Constante d'interaction entre particules adsorbées
α	Coefficient de charge (anodique/cathodique) compris entre 0 et 1
R	Résistance
R_s	Résistance de la solution
C	Capacité
Q_{dl}	Capacité de la double couche de type CPE
CPE	Elément à phase constante
L	Inductance
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayons X
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire
θ_{hkl}	Angle d'incidence des rayons X
A	Absorbance
ϵ_λ	Coefficient d'extinction molaire
V_b	Vitesse de balayage
ν	Epaisseur de la couche protectrice
SIE	Spectrométrie d'impédance électrochimique
DRX	Diffraction aux rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
ϵ	Constante diélectrique de permittivité de solvant
V_{ext}	Potentiel externe
ρ_0	Densité électronique du système dans un état fondamental.
ψ	Fonction d'onde totale du système
\vec{r}	Coordonnées spatiales des électrons
E	Energie totale du système
F_{HF}	Fonctionnelle universelle qui ne dépend pas des systèmes et contient toutes les contributions électroniques
T_e	Energies cinétiques des électrons
V_{e-e}	Potentiels électrostatiques répulsifs électrons-électrons
H	Hamiltonien du système
V_{eff}	Potentiel effectif
R	Coordonnées spatiales des noyaux

V_H	Potentiel de Hartree
V_{xc}	Potentiel d'échange et corrélation
ε_i	Energie propre associée à l'orbitale de Kohn-Sham
GGA	Approximation du gradient généralisé
∇	Gradient
BLYP	Fonctionnelle de Becke-Lee-Yang-Parr
PW91	Fonctionnelle de Perdew-Wang
PBE	Fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof
COSMO	COntinuum Solvation MOdel
V_{KS}	Potentiel de Kohn-Sham pour les systèmes périodiques
\vec{L}	Vecteur de translation du réseau direct qui connecte les points équivalents dans les différentes cellules
\vec{k}	Vecteur du réseau réciproque
U_i	Fonction de Bloch qui possède la périodicité du cristal
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse en énergie inoccupée par un électron
E_{HOMO}	Energie d'HOMO
E_{LUMO}	Energie de LUMO
ΔE_{gap}	Ecart énergétique
I	Potentiel d'ionisation
A	Affinité électronique
χ	Electronégativité absolue
η	Dureté absolue
ΔN	Fraction des électrons transférés
σ	Douceur
DOS	Densité d'états
PDOS	Densité partielle d'états

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le cuivre est un métal aux multiples facettes ; c'est un oligo-élément essentiel à la vie pour tous les organismes vivants. En tant que métal, il possède de nombreuses propriétés indispensables au monde d'aujourd'hui [1–5], il est bien connu pour son excellente conduction électrique et thermique, sa ductilité et sa résistance élastique, et il est hygiénique[6]. Le cuivre est un matériau qui dispose de plusieurs propriétés qui peuvent être mises à profit dans les applications les plus variées[7–14]. Lorsque l'environnement impose des conditions extrêmes[15–22], le cuivre sait répondre aux contraintes spécifiques du milieu pour proposer une solution adaptée qu'aucun autre matériau ne saurait donner. Historiquement, le cuivre a été le premier métal utilisé par l'Homme[23], et il a accompagné les évolutions de toutes les civilisations jusqu'à nos jours. La production et l'utilisation du cuivre sont des éléments essentiels de la vie économique actuelle[24,25]. Néanmoins comme tous les métaux, le cuivre n'est pas à l'abri d'une altération de ses propriétés physiques et chimiques dans certaines conditions[15–22] ; malgré sa résistance considérable à divers réactifs chimiques, il se corrode dans certains milieux[26,27].

La corrosion c'est une réaction électrochimique (oxydo-réduction) dans laquelle interviennent des facteurs inhérents au milieu et au métal. Les facteurs pouvant influencer d'une façon importante sur les cinétiques de corrosion sont : une forte teneur en ions (chlorure, sulfate, nitrate, ammonium, carbonate...), oxygène dissous[28,29], pH[21], aération différentielle, conditions hydrodynamiques...etc. Dans cette étude nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la vulnérabilité du cuivre dans les milieux acides; tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

L'acidité est déterminée par le pH (potentiel d'hydrogène), les métaux y sont sensibles. La corrosion du cuivre intervient si le $\text{pH} < 7$ ou > 12 ; l'aluminium si le $\text{pH} < 4,5$ ou $> 8,5$, et le fer si le $\text{pH} < 9,6$. La corrosion acide est due lorsque la concentration en ion H^+ du milieu aqueux est suffisamment élevée pour permettre la réduction cathodique de l'eau en hydrogène. La corrosion acide est habituellement « généralisée » dans la mesure où les produits de corrosion sont suffisamment solubles dans le milieu acide pour qu'il n'y ait pas dépôt d'oxyde métallique. Afin de réduire la corrosion acide, une large gamme d'inhibiteurs de corrosion est utilisée[10,30,31].

Afin de prévenir la corrosion et d'éviter d'endommager le métal, un grand nombre d'inhibiteurs de corrosion potentiels ont été étudiés. Les composés organiques présentent de bonnes propriétés inhibitrices de corrosion du cuivre[32–34]. Des résultats extraordinaires ont été obtenus en utilisant le benzotriazole comme inhibiteur de la corrosion du cuivre et de ses alliages[35]. En plus de ces composés organiques, de bonnes propriétés inhibitrices ont également été exposés par d'autres molécules organiques telles que les triazoles[36,37], les tétrazoles, ainsi que des composés hétérocycliques organiques contenant le groupe mercapto[38–42]. De nombreux inhibiteurs ont également montré un bon effet inhibiteur dans les solutions acides. Cependant, les azoles sont des composés toxiques et sont considérés comme des polluants de l'environnement[18,43–50]. De nos jours, les scientifiques recherchent des inhibiteurs de corrosion non toxiques et respectueux de l'environnement, d'où la purine[51–58], l'adénine[59,60], certains dérivés d'imidazole non toxiques[56,61–65], et certains acides aminés ont été étudiés[66,67]. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de cette thèse rentrent dans cette dernière catégorie.

Cette thèse s'organise suivant 5 chapitres principaux accompagnés d'une introduction et une conclusion générales.

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion du cuivre en milieux acides et les inhibiteurs de corrosion.

Dans le second chapitre nous présentons les méthodes et procédures expérimentales de l'étude; comportant les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre.

Les trois chapitres qui suivent traitent des résultats expérimentaux obtenus et de leurs exploitations.

Dans le troisième chapitre est exposé l'effet du taux de balayage de polarisation sur le comportement à la corrosion du cuivre dans le milieu 0,5 M d'acide chlorhydrique en mesurant la polarisation potentiodynamique. La spectroscopie d'impédance a été réalisée à différents niveaux anodiques dans le but de mieux comprendre le mécanisme de formation et de diffusion de la couche CuCl adsorbée à la surface du cuivre. Les analyses par microscopie

électronique à balayage (MEB) et par la diffraction aux rayons X (DRX) ont confirmé que la porosité dans la couche de CuCl est due aux ions Cl^- présents dans la solution.

Le quatrième chapitre relate l'effet de la molécule *p*-toluènesulfonyl hydrazide (*p*-TSH) comme inhibiteur de la corrosion du cuivre dans une solution de HCl 0,5 M naturellement aérée. Des simulations de solvants ont été effectuées à la suite de calculs DFT pour explorer le mécanisme d'adsorption de *p*-TSH sur la surface de cuivre (111). Les calculs de la chimie quantique ont permis de bien comprendre l'interaction entre l'inhibiteur de *p*-TSH et la surface du métal.

Le cinquième chapitre met en évidence l'effet d'inhibition du cuivre en milieu acide nitrique, par une molécule inorganique. En premier lieu l'effet de la concentration en acide nitrique sur la dissolution du cuivre est étudié, puis l'effet de la concentration en KIO_3 dans 1M HNO_3 et l'effet de la température sur la surface du cuivre sont présentés. Enfin une corrélation des paramètres chimiques théoriques et des résultats expérimentaux a été réalisée à l'aide de méthodes DFT.

Enfin une conclusion générale clôt cette thèse.

Références

- [1] L. Jiang, Y. Lan, Y. He, Y. Li, Y. Li, J. Luo, 1,2,4-Triazole as a corrosion inhibitor in copper chemical mechanical polishing, *Thin Solid Films*. 556 (2014) 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.047>.
- [2] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1371–1378. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.013>.
- [3] M. Schütze, R. Feser, R. Bender, Corrosion resistance of copper and copper alloys : corrosive agents and their interaction with copper and copper alloys, First Edi, Dechema eV Society for Chemical Engineering and Biotechnology, 2011.
- [4] A. Tomio, M. Sagara, T. Doi, H. Amaya, N. Otsuka, T. Kudo, Role of alloyed copper on corrosion resistance of austenitic stainless steel in H₂S–Cl⁻ environment, *Corros. Sci.* 81 (2014) 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.013>.
- [5] P.K. Deshpande, R.Y. Lin, Wear resistance of WC particle reinforced copper matrix composites and the effect of porosity, *Mater. Sci. Eng. A.* 418 (2006) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.036>.
- [6] Savita, P. Mourya, N. Chaubey, V.K. Singh, M.M. Singh, Eco-Friendly Inhibitors for Copper Corrosion in Nitric Acid: Experimental and Theoretical Evaluation, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 47 (2016) 47–57. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0488-6>.
- [7] R.E. Melchers, Bi-modal trends in the long-term corrosion of copper and high copper alloys, *Corros. Sci.* 95 (2015) 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.001>.
- [8] W. Chen, S. Hong, H.B. Li, H.Q. Luo, M. Li, N.B. Li, Protection of copper corrosion in 0.5M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer, *Corros. Sci.* 61 (2012) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.023>.
- [9] Y. Wang, Z. Liu, D. Li, Y. Dong, W. Li, N. Li, The polymeric nanofilm of triazinedithiolsilane fabricated by self-assembled technique on copper surface. Part 1: Design route and corrosion resistance, *Corros. Sci.* 98 (2015) 382–390.

- <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.054>.
- [10] H. Tian, Y.F. Cheng, W. Li, B. Hou, Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions, *Corros. Sci.* 100 (2015) 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.022>.
- [11] I. Wlasny, P. Dabrowski, M. Rogala, I. Pasternak, W. Strupinski, J.M. Baranowski, Z. Klusek, Impact of electrolyte intercalation on the corrosion of graphene-coated copper, *Corros. Sci.* 92 (2015) 69–75. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.027>.
- [12] E.S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.064>.
- [13] E.M. Sherif, S.-M. Park, Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 6556–6562. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.047>.
- [14] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2778–2791. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.12.001>.
- [15] M.L. Boyer, I. Epelboin, M. Keddam, Une nouvelle méthode potentiocinétique d'étude des processus électrochimiques rapides, *Electrochim. Acta.* 11 (1966) 221–235. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(66\)80010-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)80010-5).
- [16] M. a. Fazal, a. S.M. a Haseeb, H.H. Masjuki, Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel, *Corros. Sci.* 67 (2013) 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.006>.
- [17] D.Q. Zhang, Q.R. Cai, X.M. He, L.X. Gao, G.S. Kim, The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2349–2354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.015>.
- [18] M.M. Antonijević, S.M. Milić, M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1228–1237. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026>.
- [19] A. Bousskri, A. Anejjar, M. Messali, R. Salghi, O. Benali, Y. Karzazi, S. Jodeh, M.
-

- Zougagh, E.E. Ebenso, B. Hammouti, Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media with 1-(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl)pyridazinium bromide, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 1000–1008. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.038>.
- [20] N.K. Das, T. Shoji, Early stage oxidation of Ni-Cr binary alloy (111), (110) and (100) surfaces: A combined density functional and quantum chemical molecular dynamics study, *Corros. Sci.* 73 (2013) 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.020>.
- [21] C. Taxén, M. V. Letelier, G. Lagos, Model for estimation of copper release to drinking water from copper pipes, *Corros. Sci.* 58 (2012) 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.005>.
- [22] L.Y. Ang, N.K. Othman, A. Jalar, I. Ismail, The Effect of Magnetic Field on Corrosion Inhibitor of Copper in 0.5 M HCl Solution, *Procedia Chem.* 19 (2016) 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.097>.
- [23] J.L. Doebrich, Copper — A Metal for the Ages, in: US Dep. Inter., US Geological Survey, 2009: pp. 1–4. <http://pubs.usgs.gov/fs/2009/3031/>.
- [24] K. Nakajima, I. Daigo, K. Nansai, K. Matsubae, W. Takayanagi, M. Tomita, Y. Matsuno, Global distribution of material consumption: Nickel, copper, and iron, *Resour. Conserv. Recycl.* 133 (2018) 369–374. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.029>.
- [25] S. Glöser, M. Soulier, L.A. Tercero Espinoza, Dynamic analysis of global copper flows. Global stocks, postconsumer material flows, recycling indicators, and uncertainty evaluation, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 6564–6572. <https://doi.org/10.1021/es400069b>.
- [26] G. Schmitt, Application of Inhibitors for Acid Media: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors, *Br. Corros. J.* 19 (1984) 165–176. <https://doi.org/10.1179/000705984798273100>.
- [27] E. Cano, J.L. Polo, A. La Iglesia, J.M. Bastidas, A Study on the Adsorption of Benzotriazole on Copper in Hydrochloric Acid Using the Inflection Point of the Isotherm, *Adsorption.* 10 (2004) 219–225. <https://doi.org/10.1023/B:ADSO.0000046358.35572.4c>.

- [28] K. Habib, In-situ monitoring of pitting corrosion of copper alloys by holographic interferometry, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1435–1440. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00049-3).
- [29] R. Souto, M. PEREZ SANCHEZ, M. BARRERA, S. GONZALEZ, R.C. SALVAREZZA, A. J ARVIA, Pitting corrosion of polycrystalline annealed copper in alkaline sodium perchlorate solutions containing benzotriazole, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1129–1134. <https://doi.org/10.1007/BF01297413>.
- [30] M. Finšgar, D.K. Merl, 2-Mercaptobenzoxazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution: Electrochemistry, 3D-profilometry, and XPS surface analysis, *Corros. Sci.* 80 (2014) 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.022>.
- [31] Z. Wang, Y. Gong, C. Jing, H. Huang, H. Li, S. Zhang, F. Gao, Synthesis of dibenzotriazole derivatives bearing alkylene linkers as corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution: A new thought for the design of organic inhibitors, *Corros. Sci.* 113 (2016) 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.005>.
- [32] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors . A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1–28.
- [33] H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac, Copper corrosion inhibitors in near neutral media, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 985–991. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00811-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00811-3).
- [34] G. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, E. Kálmán, New inhibitors for copper corrosion, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1861–1869. <https://doi.org/10.1351/pac200173121861>.
- [35] J.B. Cotton, I.R. Scholes, Benzotriazole and Related ' Compounds As, *Brit. Corros. J.* 2 (1967) 1–5.
- [36] S. El Issami, L. Bazzi, M. Mihit, B. Hammouti, S. Kertit, E.A. Addi, R. Salghi, Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigment Resin Technol.* 36 (2007) 161–168. <https://doi.org/10.1108/03699420710749027>.
- [37] K. Abderrahim, I. Selatnia, A. Sid, P. Mosset, 1,2-bis(4-chlorobenzylidene)Azine as new and effective corrosion inhibitor for copper in 0.1 N HCl: A combined experimental and theoretical approach, *Chem. Phys. Lett.* 707 (2018) 117–128.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.07.046>.

- [38] S. El Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi, S. Kertit, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0,5 M par les composés organiques de type triazole, *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* 27 (2002) 63–72. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)80019-8](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)80019-8).
- [39] S.U. Ofoegbu, T.L.P. Galvão, J.R.B. Gomes, J. Tedim, H.I.S. Nogueira, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Corrosion inhibition of copper in aqueous chloride solution by 1 H-1,2,3-triazole and 1,2,4-triazole and their combinations: Electrochemical, Raman and theoretical studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 6113–6129. <https://doi.org/10.1039/c7cp00241f>.
- [40] M. Mihit, R. Salghi, S. El Issami, L. Bazzi, B. Hammouti, E.A. Addi, S. Kertit, A study of tetrazoles derivatives as corrosion inhibitors of copper in nitric acid, *Pigment Resin Technol.* 35 (2006) 151–157. <https://doi.org/10.1108/03699420610665184>.
- [41] M. Mihit, L. Bazzi, R. Salghi, B. Hammouti, S. El Issami, E.A. Addi, M. Mihit, Some Tetrazolic Compounds As Corrosion Inhibitors for Copper in Nitric Acid Medium, *Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol.* 6 (2008) 173–182. http://isjaee.hydrogen.ru/pdf/pdf/06-08/Mihit_173.pdf.
- [42] A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Mokhlisse, S. Kertit, K. Elkacemi, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution, *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* 25 (2000) 437–446. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(00\)80019-7](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(00)80019-7).
- [43] a. Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari, Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.003>.
- [44] O. Hollander, R.C. May, Chemistry of Azole Copper Corrosion Inhibitors in Cooling Water., *Corrosion.* 41 (1985) 39–45. <https://doi.org/10.5006/1.3581967>.
- [45] H. Huang, F. Bu, Correlations between the inhibition performances and the inhibitor structures of some azoles on the galvanic corrosion of copper coupled with silver in artificial seawater, *Corros. Sci.* 165 (2020) 108413. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108413>.

- [46] N. Kovačević, A. Kokalj, The relation between adsorption bonding and corrosion inhibition ofazole molecules on copper, *Corros. Sci.* 73 (2013) 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.016>.
- [47] G.K. Gomma, Effect ofazole compounds on corrosion of copper in acid medium, *Mater. Chem. Phys.* 56 (1998) 27–34. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00086-8).
- [48] T. Ma, B. Tan, Y. Xu, D. Yin, G. Liu, N. Zeng, G. Song, Z. Kao, Y. Liu, Corrosion control of copper wiring by barrier CMP slurry containingazole inhibitor: Combination of simulation and experiment, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 599 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124872>.
- [49] F. Altaf, R. Qureshi, S. Ahmed, Surface protection of copper by azoles in borate buffers-voltammetric and impedance analysis, *J. Electroanal. Chem.* 659 (2011) 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.013>.
- [50] D. Gustinčič, A. Kokalj, DFT study ofazole corrosion inhibitors on Cu₂O model of oxidized copper surfaces: I. Molecule-surface and Cl-surface bonding, *Metals (Basel)*. 8 (2018) 1–27. <https://doi.org/10.3390/met8050310>.
- [51] M. Scendo, The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 373–390. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.022>.
- [52] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3953–3968. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.037>.
- [53] M. Scendo, Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, 49 (2007) 2985–3000. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.002>.
- [54] M.B. Petrović Mihajlović, M.B. Radovanović, A.T. Simonović, Ž.Z. Tasić, M.M. Antonijević, Evaluation of purine based compounds as the inhibitors of copper corrosion in simulated body fluid, *Results Phys.* 14 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102357>.
- [55] M. Levin, P. Wiklund, C. Leygraf, Bioorganic compounds as copper corrosion inhibitors in hydrocarbon media, *Corros. Sci.* 58 (2012) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.009>.
- [56] M.B. Petrović Mihajlović, M.B. Radovanović, Ž.Z. Tasić, M.M. Antonijević,

- Imidazole based compounds as copper corrosion inhibitors in seawater, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.038>.
- [57] M.B. Petrović Mihajlović, M.M. Antonijević, Copper corrosion inhibitors. Period 2008-2014. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1027–1053.
- [58] C. Alonso, E. Casero, E. Román, S.F.P. Campos, M.F.L. De Mele, Effective inhibition of the early copper ion burst release by purine adsorption in simulated uterine fluids, *Electrochim. Acta.* 189 (2016) 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.093>.
- [59] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 620–634. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.021>.
- [60] G.N. Mu, T.P. Zhao, M. Liu, T. Gu, Effect of Metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel, *Mater. Und Org.* 52 (1996) 853–856.
- [61] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4189–4194. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00436-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00436-X).
- [62] R. Gašparac, C.R. Martin, E. Stupnišek-Lisac, In Situ Studies of Imidazole and Its Derivatives as Copper Corrosion Inhibitors. I. Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 548. <https://doi.org/10.1149/1.1393230>.
- [63] T. Yan, S. Zhang, L. Feng, Y. Qiang, L. Lu, D. Fu, Y. Wen, J. Chen, W. Li, B. Tan, Investigation of imidazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in sulfuric acid: Combination of experimental and theoretical researches, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 106 (2020) 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.10.014>.
- [64] D. Kumar, V. Jain, B. Rai, Imidazole derivatives as corrosion inhibitors for copper: A DFT and reactive force field study, Elsevier Ltd., 2020. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108724>.
- [65] H. Otmacic, E. Stupnisek-lisac, H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.* 52 (2010) 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.026>.

- [66] E. Stupnišæ, A. Brnada, A.D. Mance, Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media, *Corros. Sci.* 42 (2000) 243–257.
- [67] D.Q. Zhang, Q.R. Cai, X.M. He, L.X. Gao, G.D. Zhou, Inhibition effect of some amino acids on copper corrosion in HCl solution, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.060>.

CHAPITRE I
MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Introduction

Le cuivre est parmi les métaux les plus utilisés sur la croûte terrestre : l'or, l'argent, le cuivre, le fer, le zinc, sous forme pure ou alliée. Il est très apprécié et largement utilisé dans les industries, et dans la production de fils, de feuilles et de pipelines dans les industries électroniques, les industries marines, les centrales électriques, les échangeurs de chaleur et les tuyaux de refroidissement [1,2] ; en raison de certaines propriétés favorables telles que : la bonne résistance à la corrosion, la conductivité électrique et thermique élevée, la ouvrabilité mécanique et la malléabilité [3,4]. Le cuivre est connu comme un métal noble qui offre une résistance à la corrosion appropriée dans l'atmosphère et dans certains environnements chimiques en raison de la formation d'un film protecteur passif (oxyde) ou d'une couche non conductrice de produits de corrosion sur sa surface [5,6].

Cependant, sous les conditions environnementales, et en présence de l'oxygène et de certains anions agressifs tels que les ions chlorure, sulfate et nitrate; la corrosion peut se produire [7,8]. La corrosion du cuivre et la formation de produits de corrosion sur la surface du métal ont un effet négatif sur les performances d'un système construit à partir de cuivre, et peuvent réduire son efficacité [9]. Selon l'utilisation répandue de ce métal dans différentes industries, la question de la corrosion et de la protection contre la corrosion du cuivre a attiré beaucoup d'attention, et de nombreuses études ont été menées à ce jour sur cette question et sont toujours en cours [10–13]. Une illustration schématique de différentes industries à base de cuivre souffrant d'attaques de corrosion est présentée sur la **Figure.I.1**.

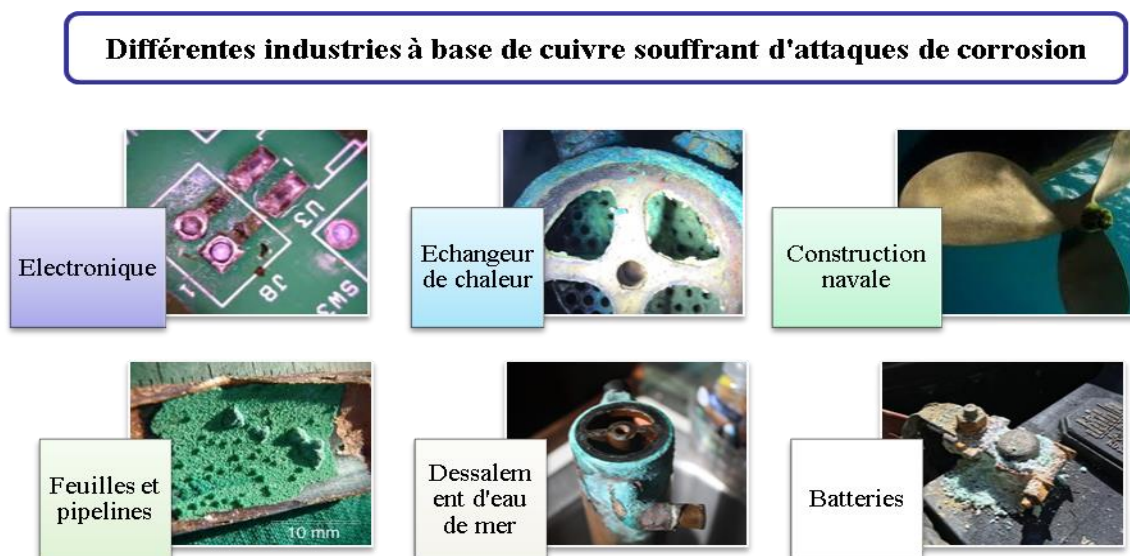


Figure.I.1 : Différentes industries à base de cuivre souffrant d'attaques de corrosion.

Les systèmes métalliques construits en cuivre (tels que les échangeurs de chaleur et les tableaux et circuits électriques) exposent généralement à des environnements agressifs tels que l'eau saline dans les systèmes de dessalement et les liquides corrosifs dans les pipelines de pétrole ([14–18]). De plus, les raz de marée ou les vagues de la mer qui font des cycles secs et humides accélèrent la corrosion du cuivre, en raison d'une diminution de la qualité de la couche passive et / ou empêchent la formation de cette couche passive dans de telles conditions [4,19–21].

Malgré ses propriétés résistantes à la corrosion, le cuivre en tant que métal stratégique dans le domaine industriel souffre de corrosion aqueuse par de nombreux ions agressifs. La protection contre la corrosion du cuivre est donc une question très importante et difficile. À cet égard, les chercheurs ont utilisé une large gamme d'inhibiteurs de corrosion pendant plusieurs décennies pour minimiser les dommages survenant dans des environnements corrosifs [22,23].

Cependant, ce chapitre illustre et se concentre uniquement sur une mise en recherche sur les inhibiteurs de corrosion dans les électrolytes acides.

Par conséquent, il a été tenté de collecter des principes, des théories sur la corrosion du cuivre et des résultats expérimentaux de recherches sur l'inhibition de la corrosion du cuivre dans différents environnements corrosifs, afin de présenter un aperçu complet pour les chercheurs des catégories appropriées et de fournir des orientations pour les futures recherches dans ce domaine.

I. 2. Comportement du cuivre dans les environnements acides

Selon la littérature, de nombreuses études ont été menées sur la corrosion du cuivre dans les milieux acides. Les inhibiteurs de corrosion dans les environnements acides (acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide phosphorique) sont couramment utilisés pour réduire les attaques de corrosion dans les processus de nettoyage et de détartrage [24]. Les produits de corrosion (précipités) ont un effet atténuateur sur les performances des systèmes (tels que les échangeurs de chaleur) et diminuent leur efficacité. Pour surmonter ces problèmes, les précipités sont retirés du métal de surface en utilisant un procédé de décapage acide avec des solutions de HCl ou de H₂SO₄. Le décapage à l'acide est utilisé dans divers processus tels que le nettoyage à l'acide des métaux et l'élimination du tartre de la surface du métal, et l'acidification des puits de pétrole [25].

Le processus de nettoyage à l'acide est couramment utilisé pour éliminer les précipités et les oxydes de la surface des métaux, mais certains des autres processus tels que la galvanisation, la coloration, la galvanoplastie et le laminage à froid peuvent également être utilisés à cet effet [26].

L'absence des agents dépolarisants (tels que l'oxygène) dans les acides non oxydants diminue la vitesse de corrosion du cuivre. Par conséquent, le taux de corrosion du cuivre dans HCl (en particulier à concentration modérée) est supérieur à celui en milieu H₂SO₄, ce qui est dû à la formation de composés solubles tels que CuCl₂. En revanche, les acides oxydants tels que l'acide nitrique et l'acide chromique augmentent le taux de corrosion du cuivre. La présence d'oxygène dans la solution acide provoque une augmentation des attaques de corrosion sur la surface du cuivre. Dans ce cas, la réaction de corrosion totale du cuivre est la suivante:



Cependant, le taux de corrosion du cuivre n'augmente pas linéairement avec une augmentation de la teneur en oxygène, probablement en raison de la formation d'une couche protectrice à la surface du cuivre [27].

I. 3. Lutte contre la corrosion par inhibiteurs

Pour protéger les matériaux contre la corrosion, plusieurs procédés peuvent être utilisés dépend de plusieurs paramètres tels que : le choix approprié du matériau, le design convenable à l'application imposée par les contraintes de service, la modification de la surface du matériau, en fonction de son environnement, par des traitements thermochimiques, des revêtements, de la peinture..., ou par utilisation des inhibiteurs de corrosion. Ce qui fait l'objet de notre étude.

I.3.1. Définition de l'inhibiteur de corrosion

L'inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui augmentent la résistance à la corrosion lorsqu'il est ajouté en faible quantité à une solution [28].

I.3.2. Propriété et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion

La proportion d'inhibiteur varie généralement entre 0.1 et 2% en volume de solution d'acide selon les facteurs en jeu et ce pour une protection de l'ordre 95 à 99% [29].

Les inhibiteurs de corrosion diminuent ou empêchent les réactions électrochimiques du métal avec son environnement par leur action à l'interface métal/solution. L'augmentation de la résistance à la corrosion peut être mesurée par divers paramètres. Dans la corrosion uniforme, la densité (vitesse) de corrosion diminue à partir de j_0 valeur (sans inhibiteurs) à une valeur j inhibée, et l'efficacité inhibitrice (% EI) est donnée par l'équation (I.2) [28]:

$$\% \text{ EI} = \frac{j_0 - j}{j_0} \times 100 \quad (\text{I.2})$$

I.3.3. Facteurs affectant l'efficacité de l'inhibiteur

a) Le milieu : acide

- ✓ Selon le type d'acide utilisé et sa concentration.

b) Substance inhibitrice

- ✓ Une forte solubilité risque d'entraîner une protection réduite alors qu'une solubilité faible exige une dispersion élevée pour obtenir une protection efficace.
- ✓ La protection peut être renforcée en augmentant la concentration de l'inhibiteur par contre, cela risque de provoquer des difficultés dans la formation (mouillabilité à l'huile).
- ✓ La compatibilité pose problème avec les solvants mutuels, additifs très courants. Cela conduit à des ajustement, en fonction des différents facteurs mis en jeu ; température, solution d'acide, etc.

c) Autres facteurs : La température, la pression , l'écoulement...etc

d) Le temps de contact accroît les difficultés de protection s'il devient important et ce d'autant plus que la température est élevée.

- ✓ Nature du métal à protéger [29].

I.3.4. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion ; Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application [30], de la nature des molécules d'inhibitrice (organique, minérale) [31], de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte) [30], ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [30]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à

fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement. Le schéma ci-dessous (Fig.I.2) regroupe les différents classements utilisés généralement.

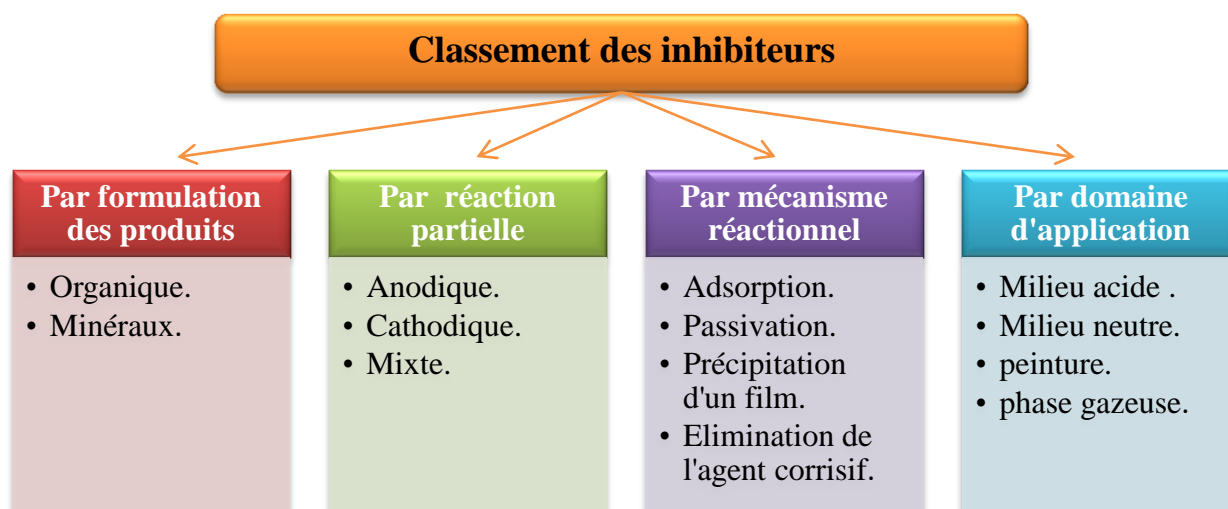


Figure.I.2: Classement des inhibiteurs [30].

I.3.4.1. Nature de la molécule d'inhibiteur

➤ **Inhibiteurs organiques :**

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est l'une des méthodes pratiques pour empêcher la dissolution du métal, en particulier en milieu acide. Les propriétés inhibitrices des molécules organiques sur la corrosion des métaux sont souvent associées à leur structure moléculaire. Ainsi, il a été démontré que les composés organiques contenant des hétéroatomes à forte densité électronique (c'est à dire azote, de soufre et d'oxygène) ou ceux contenant des liaisons multiples qui sont considérés comme des centres d'adsorption sont des inhibiteurs de corrosion efficaces pour le cuivre et ses alliages [32], D'après D. Landolt [30] les groupes fonctionnels les plus utilisées sont :

- ✓ Amine (-NH₂).
- ✓ Mercapto (-SH).
- ✓ Hydroxyle (-OH).
- ✓ Carboxyle (-COOH).

L'action inhibitrice de ces composés est attribuée à leurs interactions avec la surface métallique par adsorption. Il a été montré que certaines molécules contenant à la fois de

l'azote et des atomes de soufre dans leur structure fournissent une meilleure efficacité inhibitrice par rapport à différents inhibiteurs organiques ne contenant que le soufre ou l'azote seul [32].

➤ **Inhibiteurs minéraux :**

L'utilisation d'inhibiteurs inorganiques est basée sur la possibilité de dégradation des composés organiques avec le temps et la température. D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins, et plus rarement en milieu acide. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule [30]. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ✓ Les chromates (CrO_4^{2-}).
- ✓ Les nitrites (NO_2^-).
- ✓ Les molybdates (MoO_4^{2-}).
- ✓ Les nitrates (NO_3^-).

I.3.4.2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques, on distingue trois types d'inhibiteurs.

Inhibiteurs cathodiques : Ils agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ceci se produit par la précipitation des espèces insolubles sur les sites cathodiques. Des ions du cuivre sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sur les sites cathodiques [30].

Inhibiteurs anodiques : Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour

restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'orthophosphate, les nitrites et les silicates [30].

Inhibiteurs mixtes : Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, par la combinaison d'agent oxydant (ex :les nitrates ou les chromates) et non oxydant qui précipitent tels que les ortho-phosphates ou les silicates.

Quelle que soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est jamais dangereux, même en grande quantité. En revanche, dans le cas de contrôle de corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûres. [30].

La figure.I.3 illustre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation.

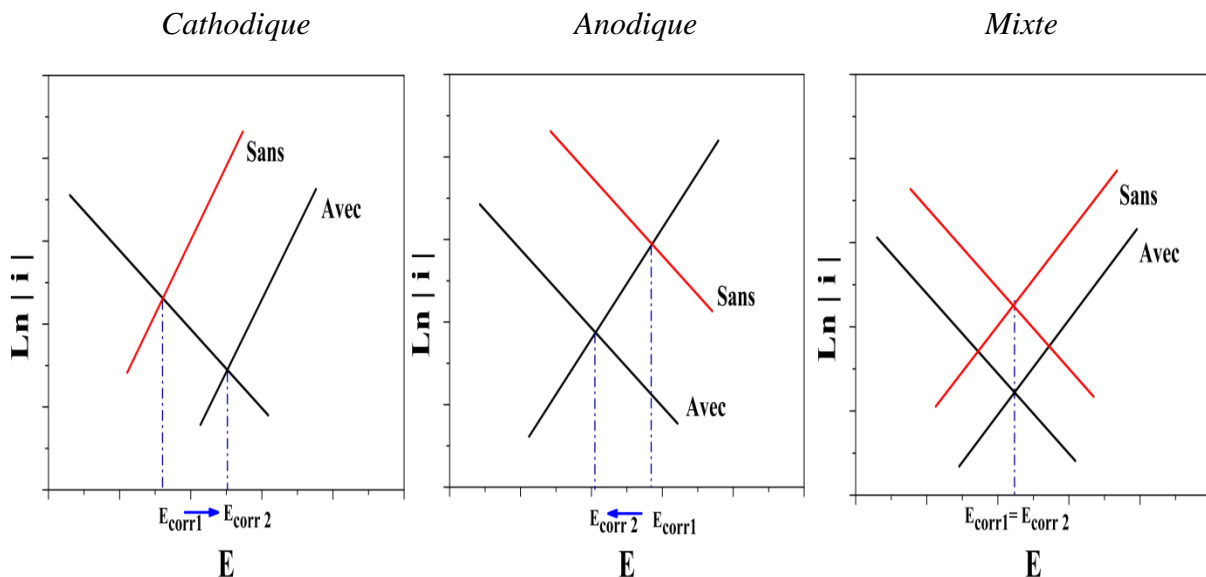


Figure.I.3 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [30].

I.3.4.3. Mécanisme d'inhibition

La corrosion peut ralentir suite à l'**adsorption** d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide. Certaines inhibiteurs oxydants provoquent **une passivation** spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique de telle manière pour garder le pH constant, peuvent aussi favoriser la passivation

dans certains cas. D'autres inhibiteurs provoquent la formation de film superficiels par **précipitation** de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

L'inhibition par **élimination de l'agent corrosif** n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermique. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [30].

I.3.4.4. Domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application [30].

a) En milieu aqueux

- Les inhibiteurs pour milieux acides : sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique du métal. Exemples : l'attaque de l'acier lors du décapage [30].
- Les inhibiteurs pour milieux neutres : servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement [30].

b) En milieu organique

De grandes quantité d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

- Les inhibiteur pour peintures : tels les pigments inorganiques ou les tannins jouent également un rôle important [30].

c) En milieu atmosphérique

- Les inhibiteurs en phases gazeuses : sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur

élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [30].

I. 4. Simulation de l'efficacité inhibitrice par la DFT (Density Functional Theory)

L'ensemble des méthodes expérimentales utilisées permettent l'étude des efficacités des inhibiteurs de corrosion. Cependant, elles sont insuffisantes pour fournir des informations à l'échelle atomique pour comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion des métaux par ces molécules organiques. Les propriétés inhibitrices sont reliées au mécanisme d'interaction et aux phénomènes d'adsorption de ces molécules sur les surfaces des substrats. Leurs efficacités sont fortement corrélées à la structure électronique des molécules inhibitrices et des substrats. Les méthodes théoriques de physico-chimie quantiques sont idéales pour l'étude de ces paramètres. Elles sont largement utilisées pour l'étude de la réactivité des molécules à l'état gazeux [33,34] et l'étude de la topologie et de la structure électronique des systèmes molécule/substrat [35] pour définir les modes d'adsorption et qualifier les types d'interactions à l'interface molécule/surface, dans le but d'analyser et de mieux contrôler leurs propriétés physico-chimiques.

La DFT consiste à déterminer à partir de la densité électronique les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'électrons en interaction avec des noyaux fixes. Elle repose sur les deux théorèmes suivants :

– Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est déterminé uniquement à une constante additive près par la densité $\rho_0(\vec{r})$ du système dans son état fondamental.

Ce théorème permet de compléter le cycle ci-dessous, ce qui signifie que toutes les propriétés du système peuvent être déterminées, si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc} V_{\text{ext}}(\vec{r}) & \Leftarrow & \rho_0(\vec{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \psi_i(\vec{r}) & \rightarrow & \psi(\vec{r}) \end{array} \quad (\text{I. 3})$$

Avec ψ : fonction d'onde totale du système

L'énergie du système s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (I.4)$$

$$F_{HF}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (I.5)$$

Où \vec{r} : coordonnées spatiales des électrons, E est l'énergie totale du système, F_{HF} est la fonctionnelle universelle qui ne dépend pas des systèmes et contient toutes les contributions électroniques, T_e : Energies cinétiques des électrons, V_{e-e} : potentiels électrostatiques répulsifs électrons-électrons.

– L'énergie de l'état fondamental du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Pour chaque V_{ext} , l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise $E[\rho(\vec{r})]$. La densité électronique associée est $\rho_0(\vec{r})$ (équation I.6).

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (I.6)$$

I.4.1. Equations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham proposent une résolution de cette équation. L'idée consiste à remplacer le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel [36], le système réel et le système fictif possédant la même densité électronique. Il devient alors possible de réduire la résolution du problème à n électrons à celui d'un système de n équations monoélectroniques couplées.

L'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham est alors défini comme dans l'équation I.7.

$$H_{KS} = \frac{1}{2}\nabla_i^2 + \underbrace{V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})}_{V_{eff}(\vec{r})} \quad (I.7)$$

Avec H : hamiltonien du système, V_{eff} : potentiel effectif qui contient plusieurs termes :

Le potentiel externe V_{ext} (équation I.8)

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(\vec{r})} = - \sum_i^N \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (I.8)$$

Avec R : coordonnées spatiales des noyaux.

Le potentiel de Hartree V_H (équation I.9)

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{I. 9})$$

Le potentiel d'échange et corrélation V_{xc} donné dans l'équation I.10 en fonction de l'énergie d'échange corrélation.

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 10})$$

Lorsque le spin de l'électron est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation devient $E_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)$ et pour chaque valeur σ (up, down) de spin le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^\sigma[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 11})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre de manière auto-cohérente un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon\psi_i \quad (\text{I. 12})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I. 13})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i|^2 \quad (\text{I. 14})$$

Dans l'équation I.15, ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale de Kohn-Sham ψ_i . Ces dernières respectent la relation d'orthonormalisation suivante :

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (\text{I. 15})$$

L'énergie totale du système s'exprime alors en unités atomiques de la manière suivante (équation I.16) :

$$E_{KS}^{tot} = \underbrace{\int \psi_i^* \left(\frac{-\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\vec{r}}_{E_c} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'}_{E_H} - \underbrace{\int \rho(\vec{r}) \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} d\vec{r}}_{E_{ext}} - \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I. 16})$$

I.4.2. Energie d'échange et corrélation

A ce stade, tous les termes associés au calcul de l'énergie totale (équation I.16) peuvent être évalués, excepté le terme d'échange et corrélation. Ce terme contient d'une part les aspects électroniques des interactions électron-électron : i) terme d'échange qui résulte du caractère antisymétrique de la fonction d'onde totale ψ (découle du spin), ii) terme de corrélation de coulomb répulsif entre électrons (découle de la charge), iii) terme de correction de la self interaction qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde électroniques ψ_i indépendantes. Ce terme d'échange-corrélation comprend également la correction du terme de l'énergie cinétique. En effet même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée pour le système d'électrons sans interaction est différente de l'énergie cinétique du système réel. L'expression explicite du terme d'échange-corrélation reste à ce jour inconnue, ce qui constitue l'une des limites de la DFT. Il existe cependant plusieurs fonctionnelles permettant une évaluation de ce terme d'échange et corrélation.

I.4.3. Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA) consiste à tenir compte des variations locales de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. L'inhomogénéité de la densité électronique est ainsi prise en compte. Le terme d'échange et corrélation est alors exprimé par l'équation (I.3).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] d\vec{r} \quad (\text{I.17})$$

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation peut être basée sur une procédure semi-empirique, qui donne des résultats remarquables pour de petites molécules mais de moins bons résultats pour les systèmes où les électrons sont délocalisés (cas des métaux). Elle peut également être fondée sur des principes mathématiques de mécanique quantique. On peut citer comme étant les plus utilisées les fonctionnelles BLYP [37,38], PW91 [39], PBE [40–42].

I.4.4. Application de la DFT aux systèmes périodiques

Un système périodique est par définition infini et les atomes sont disposés sur un réseau périodique. Une maille élémentaire peut être définie et reproduite à l'infini par les conditions

aux limites dites de Born Van Karman. Les propriétés du système présenteront la même périodicité que le réseau direct. Le potentiel de Kohn-Sham pour les systèmes périodiques est alors défini par l'équation I.18

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{KS}(\vec{r} + \vec{L}) \quad (\text{I.18})$$

avec \vec{L} vecteur de translation du réseau direct qui connecte les points équivalents dans les différentes cellules. Ceci permet d'exprimer les orbitales de Kohn-Sham sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction (théorème de Bloch, 1928). Les fonctions d'onde ont ainsi la forme suivante :

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = U_i(\vec{r}, \vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

Avec \vec{k} un vecteur du réseau réciproque et $U_i(\vec{r}, \vec{k})$ une fonction de Bloch qui possède la périodicité du cristal.

$$U_i(\vec{r}, \vec{k}) = U_i(\vec{r} + \vec{L}, \vec{k}) \quad (\text{I.20})$$

De plus, quel que soit \vec{G} vecteur du réseau réciproque, les fonctions d'onde $\psi_{i,\vec{k}}$ et $\psi_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ sont équivalentes, donc la complexité du système est transférée de l'espace réel vers l'espace réciproque et permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unitaire du cristal.

I. 5. Inhibiteurs utilisés en milieu acide chlorhydrique

L'un des milieux les plus agressifs est l'acide chlorhydrique, utilisé dans le procédé de décapage acide du cuivre (microgravure ou préparation des surface « électrodéposition et galvanisation »). La protection de ce metal contre la corrosion est donc importante.

Dans cette section, le comportement de différents composés vis-à-vis de la protection du cuivre contre la solution acide HCl sera examiné. Selon la littérature, de nombreux efforts ont été faits pour utiliser des inhibiteurs verts de corrosion comme alternative aux produits syhnthétiques, peu écologiques; cependant, le maintien de leur composant actif (dans l'environnement) est un problème auquel est confrontée l'utilisation de ces composés. À cet égard, les chercheurs ont évalué l'effet de différents paramètres tels que la concentration de l'inhibiteur, la température et le pH sur l'efficacité inhibitrice. Par exemple **Shabani-**

Nooshabadi et al., (2014b)[43] ont évalué le comportement de l'extrait de *Calligonum comosum* (CC) (Figure.I.4) sur la corrosion du cuivre dans HCl 2M, ils ont été révélés que la présence de l'inhibiteur (CC) dans la solution a fortement ralenti les attaques des ions corrosives, et l'efficacité maximale atteinte est de 80,06% à une concentration de 0,8 g / L après 1600s d'immersion. De plus, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur a réduit les pores sur la surface du métal [43] .



Figure.I.4 : Plante de *Calligonum comosum* (CC).

De même, Pratihari et al. (2015)[44] ont étudié le comportement d'inhibition de la corrosion de l'extrait éthanolique des graines de *Capparis decidua* (EECd) (Figure.I.5) sur la corrosion du cuivre dans 0,5M à 303±1 °K. Il a été constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et du temps d'immersion ($IE_{max} = 94,6\%$ à une concentration de 1,042 g / L après 72h d'immersion) . Le processus d'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La nature d'inhibition de ce composé est attribuée à sa structure chimique qui contient des hétéroatomes tels que N et O. Ces atomes améliorent la tendance de l'inhibiteur à l'adsorption sur la surface du cuivre [44].



Figure.I.5 : Plante de *Capparis decidua* (Cd).

Mo et al. (2015)[45] ont utilisé le *4-octylphénol (OP)* (**Figure.I.6**) un film auto-assemblé sur une surface en cuivre a été révélé. Ils ont étudié l'efficacité de cette couche pour la corrosion du cuivre dans HCl 0,5M. Selon les résultats de polarisation, ce composé se comporte comme un inhibiteur cathodique. L'efficacité inhibitrice maximale atteinte est de 91,7% à une concentration de 1mM après 24 h d'immersion. Les mesures gravimétriques ont également révélé que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion puis diminue après 24 h d'immersion. La comparaison de l'angle de contact de la solution avec la surface du cuivre en présence et en l'absence d'inhibiteur a révélé que la présence d'OP conduit à l'augmentation de l'angle de contact sur la surface, ainsi l'hydrophobicité est atteinte [45].

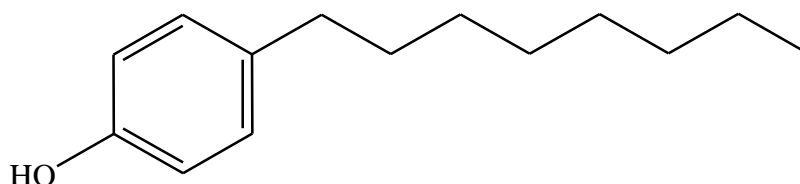


Figure.I.6 : Structure moléculaire de 4-octylphénol (OP).

Sudheer et Quraishi (2015) [46] ont étudié l'effet inhibitrice des trois dérivés de l'aryl pyrazole pyridine, dont le *3-méthyl-6-oxo-4,5,6,7-tétrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile (APP I)*, *3-méthyl-6-oxo-4-(3-phénoxyphényle)-4,5,6,7-tétrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile (APP II)* et *3-méthyl-6-oxo-4-(thiophène-2-yl)-4,5,6,7-tétrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile (APP III)* (**Figure.I.7**) sur la corrosion du cuivre dans HCl 0.5M.

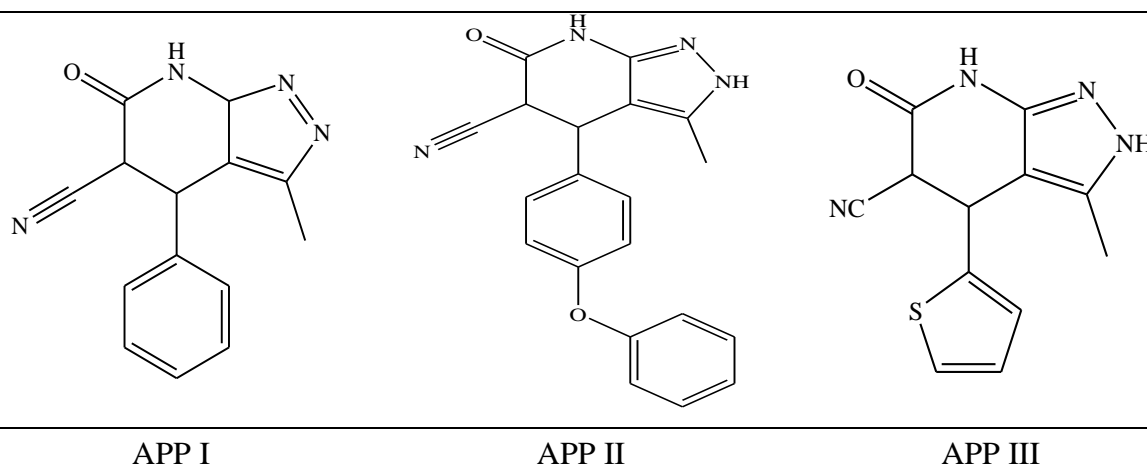


Figure.I.7 : Structure moléculaire de trois dérivés d'Aryl pyrazole pyridine [43].

Ils ont rapporté que l'APP I agit comme un inhibiteur cathodique et fournit une efficacité inhibitrice maximale de 92,3% à une concentration de 1,59mM après 2h d'immersion. Ils ont conclu que l'utilisation de ces composés réduit les attaques de corrosion, par la diminution des pores et des fissures sur la surface du cuivre [46].

I. 6. Inhibiteurs utilisés en acide nitrique

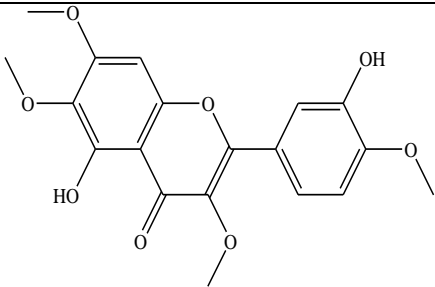
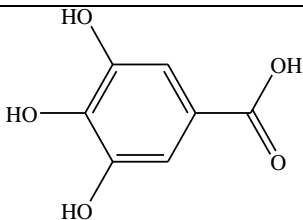
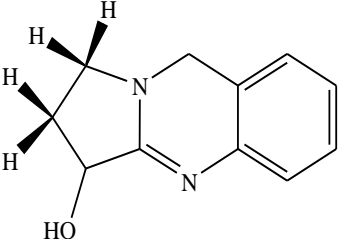
La corrosion du cuivre dans l'acide nitrique entraîne la génération d'ions Cu^{2+} qui migrent à la surface du cuivre vers le sein de la solution. Les produits de corrosion et les précipités ne peuvent pas former une couche protectrice sur la surface du cuivre dans certains milieux agressifs comme l'acide nitrique, ils sont prévus juste la réaction de dissolution du cuivre par une réaction électrochimique dominante.

Comme le pouvoir oxydant de l'acide nitrique est plus élevé que l'acide sulfurique, la vitesse de dissolution du cuivre et la concentration des ions Cu (II) dans l'acide nitrique est plus élevée.

Le cuivre a une forte tendance à se corroder dans les acides oxydants tels que le HNO_3 . La résistance à la corrosion du cuivre diminue en augmentant la corrosivité de la solution. Les inhibiteurs organiques et inorganiques, tels que l'azole et ses dérivés, les bases de Schiff, les produits naturels comme les inhibiteurs verts et les médicaments pharmaceutiques sont utilisés comme des inhibiteurs de corrosion pour la protection du cuivre dans la solution de HNO_3 .

Savita et al. (2016) [47] ont étudié l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles du *Vitex negundo* (VN) (famille des Verbenaceae), de *Adhatoda vasica* (AV) (famille des Acanthaceae) et de *Saraka asoca* (SA) (famille des Caesalpiniaceae) pour la corrosion du cuivre dans une solution de HNO_3 3M. La structure moléculaire et les propriétés de ces inhibiteurs de corrosion sont présentées dans le **tableau.I.1**. L'évaluation des courbes I-E a révélé que ces inhibiteurs sont de type mixte avec une prédominance cathodique. Aussi il est rapporté que l'adsorption de ces composés est spontanée et suit l'isotherme d'adsorption de type Langmuir. L'effet de la température sur le comportement des inhibiteurs a également été évalué, et les résultats obtenus après 4h avec une concentration de 0,1 g / L d'inhibiteurs indiquent que l'efficacité inhibitrice de la corrosion diminue avec l'augmentation de la température de 35 à 55 C [47].

Taleau.I.1 : Structure moléculaire et abréviation des principaux composants présents dans les extraits de feuilles [47].

Extrait de feuille	Composant majeur	Structure	Abréviation	EI %
VN	5-Hydroxy-2- (3-hydroxy-4-méthoxyphényl) - 3,6,7-triméthoxychromène -4-one		HMPMC	98
SA	3,4,5 Acide trihydroxy benzoïque		HBA	91
AV	1,2,3,9-tétrahydropyrrolo [2,1-b] quinazolin-3-ol		THPQ	78

Abdallah et Shalabi (2015) [48] ont étudié le comportement de l'extrait d'*Euphorbia helioscopia linn* (EHE) (**Figure.I.8**) sur la corrosion du cuivre dans une solution HNO_3 1M, en utilisant la polarisation et les méthodes EIS. Les résultats extraits des courbes de polarisation ont révélé que cet inhibiteur se comporte comme un inhibiteur de type mixte; malgré que la réaction cathodique est la plus influencée.



Figure.I.8 : Feuilles d'*Euphorbia helioscopia* Linn.

Ils ont également rapporté que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion (jusqu'à la concentration optimale 500 ppm) conduit à l'augmentation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion ($IE_{max} = 91,0\%$ après 30min d'immersion), tandis que l'augmentation de la température diminue l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Ils ont affirmé que l'adsorption de cet inhibiteur de corrosion sur la surface du cuivre obéit à l'isotherme de Langmuir [48].

Des composés pharmaceutiques sont également utilisés par **Thanapackiam et al., 2016** [49] comme inhibiteurs de corrosion pour le cuivre. L'évaluation du comportement de l'inhibiteur « *Ciprofloxacin* » (**Figure.I.9**) sur la corrosion du cuivre dans HNO_3 1M a montré que ce composé est de type mixte (à tendance cathodique) et son adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de type Langmuir. De plus, il est rapporté que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, et que l'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 77% à une concentration de 1 mM après 45 min d'immersion [49].

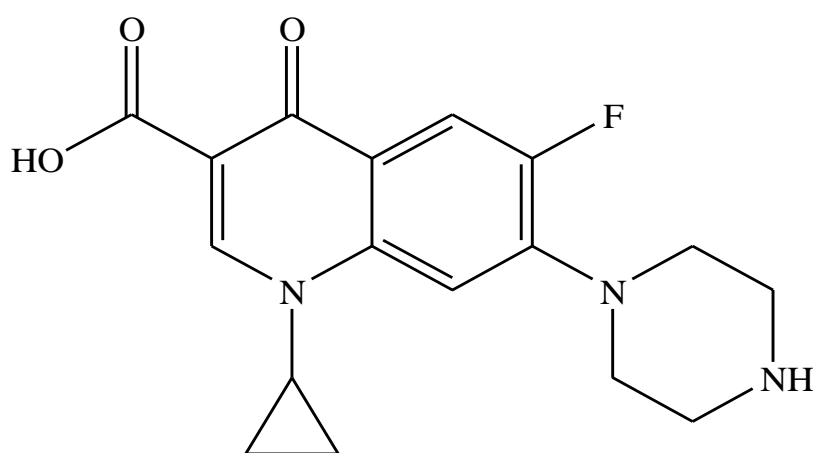
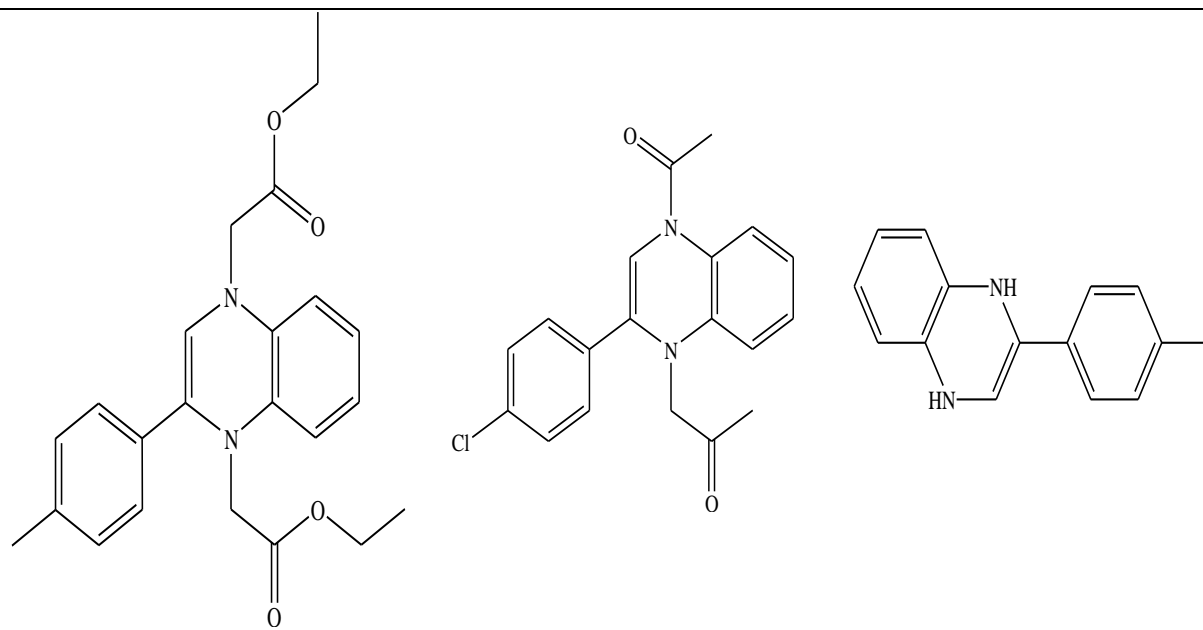


Figure.I.9 : Structure moléculaire de Ciprofloxacin [49].

Zarrouk et al., 2014 [50] a étudié le comportement de trois composés de quinoxalines (Q1, Q2, Q3) sur la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique HNO_3 . comme il est indiqué sur la **figure.I.10**. La présence d'hétéroatomes tels que O et N dans la structure des quinoxalines facilite le processus d'adsorption de ces composés sur les surfaces métalliques. Ces composés sont non toxiques, peu coûteux, biodégradables, accessibles, peuvent être synthétisés facilement et ils sont également similaires aux tétrazoles de type mélange. L'augmentation de la concentration des composés dans la solution (jusqu'à la concentration optimale) augmente leur efficacité selon l'ordre suivant: $Q3 < Q2 < Q1$. De plus, l'efficacité d'inhibitrice maximale atteinte est de 96,98% à une concentration de 1 mM de Q1 après 1h d'immersion.



acétate d'éthyle 2- (4- (2-
éthoxy-2-oxoéthyl) - 2-p-
tolylquinoxaline-1 (4H) - yl)
(Q1)

1- [4-acétyl-2- (4-
chlorophényl) quinoxaline-1
(4H) -yl] acétone **(Q2)**

2- (4-méthylphényl) -1,4-
dihydroquinoxaline **(Q3)**

Figure.I.10 : Structures moléculaires des composés inhibiteurs étudiés par **Zarrouk** [50].

Parfois, l'adsorption des inhibiteurs sur la surface des métaux est faible, donc elles ont besoin d'une concentration spécifique pour agir comme inhibiteur approprié. Les mécanismes d'adsorption peuvent être déterminés par des méthodes chimiques quantiques. Cette méthode permet de déterminer la relation entre les propriétés moléculaires (l'énergie orbitale, la densité de charge, l'énergie combinée, etc.) de l'inhibiteur et de son efficacité. La structure, l'activité et les propriétés de divers composés peuvent être facilement reliées les unes aux autres à l'aide de la méthodes de calcul et de certaines équations mathématiques qui peuvent décrire exactement les phénomènes chimiques étudiés.

Les structures de Q1 et Q2 (qui ont des structures similaires) ont été évaluées en utilisant les calculs chimiques quantiques, avec la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats des calculs ont révélé que l'énergie des orbitales moléculaires les plus occupées de l'inhibiteur Q1 ($E_{\text{HOMO}} = 4.8 \text{ eV}$) est supérieure à celle de l'inhibiteur Q2 ($E_{\text{HOMO}} = 5,06 \text{ eV}$). Ce fait décrit l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur Q1 est plus élevée que l'inhibiteur Q2 (voir **Figure.I.11**).

Le paramètre de l'écart énergétique (ΔE_{gap}) est un critère de stabilité du complexe formé (Inhibiteur-Cu) sur la surface du cuivre, et il n'y a pas de relation spécifique entre les valeurs ΔE et l'efficacité d'inhibition, selon les résultats théoriques, La valeur de ΔE_{gap} pour Q1 était supérieure à Q2, ce qui signifie que les électrons de Q1 sont supérieures à ceux de Q2. Le moment dipolaire de la molécule est utilisé pour la discussion de la polarité, c'est un critère qui détermine la polarité des liaisons covalentes polaires. L'efficacité inhibitrice du composé est directement proportionnelle à la polarité des liaisons covalentes. Le moment dipolaire des inhibiteurs étudiés peut être classé dans l'ordre suivant: Q3 < Q2 < Q1 [50].

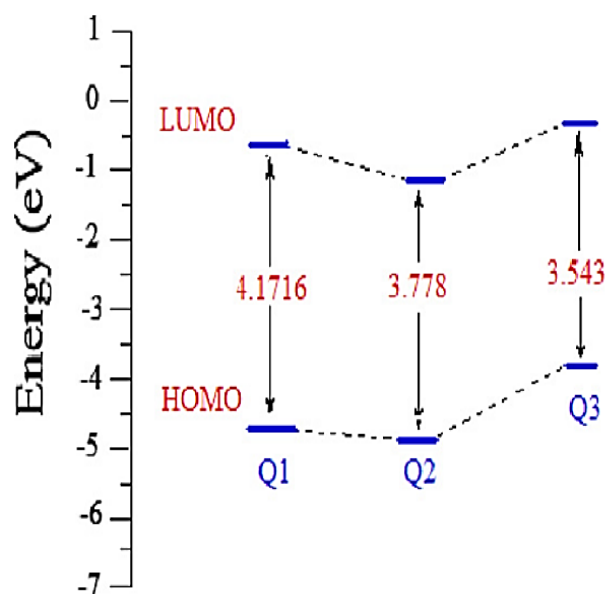


Figure.I.11 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires pour les inhibiteurs étudiés par **Zarrouk** [50].

I. 7. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons rappelé dans ce chapitre les étapes de la corrosion du cuivre et les méthodes d'inhibition dans les environnements acides. Les méthodes quantiques sont des méthodes de choix pour résoudre le problème de la corrosion. Elles sont idéales pour l'étude des modes d'adsorption, des structures électroniques et la détermination de la nature des interactions à l'interface molécule/métal.

Dans un second temps, nous avons réalisé une synthèse bibliographique de travaux expérimentaux antérieurs sur des inhibiteurs de corrosion inorganiques et organiques, utilisées dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique.

Références

- [1] B. Duran, G. Bereket, M. Duran, Electrochemical synthesis and characterization of poly(m-phenylenediamine) films on copper for corrosion protection, *Prog. Org. Coatings*. 73 (2012) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.008>.
- [2] E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *J. Colloid Interface Sci.* 306 (2007) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.029>.
- [3] M.A. Amin, K.F. Khaled, Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1194–1204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.035>.
- [4] J. R. Davis(Eds), *ASM Speciality Handbook, Copper and Copper Alloys*, ASM International, 2001.
- [5] S.. Adeloju, H.. Hughes, The corrosion of copper pipes in high chloride-low carbonate mains water, *Corros. Sci.* 26 (1986) 851–870. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90068-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90068-5).
- [6] T. Suter, E.M. Moser, H. Böhni, The characterization of the tarnishing of Cu-15Ni-8Sn and Cu-5Al-5Sn alloys, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1111–1122. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90292-O](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90292-O).
- [7] K. Habib, In-situ monitoring of pitting corrosion of copper alloys by holographic interferometry, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1435–1440. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00049-3).
- [8] R. Souto, M. PEREZ SANCHEZ, M. BARRERA, S. GONZALEZ, R.C. SALVAREZZA, A. J ARVIA, Pitting corrosion of polycrystalline annealed copper in alkaline sodium perchlorate solutions containing benzotriazole, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1129–1134. <https://doi.org/10.1007/BF01297413>.
- [9] A.A. Attia, E.M. Elmelegy, M. El-Batouti, A.-M.M. Ahmed, Anodic Corrosion Inhibition in Presence of Protic Solvents, *Asian J. Chem.* 28 (2016) 267–272. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.18978>.

- [10] J. Izquierdo, A. Eifert, C. Kranz, R.M. Souto, In situ investigation of copper corrosion in acidic chloride solution using atomic force—scanning electrochemical microscopy, *Electrochim. Acta.* 247 (2017) 588–599. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.042>.
- [11] P. Zhou, M.J. Hutchison, J.R. Scully, K. Ogle, The anodic dissolution of copper alloys: Pure copper in synthetic tap water, *Electrochim. Acta.* 191 (2016) 548–557. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.093>.
- [12] R. Juškna, D. Avižinis, P. Kalinauskas, A. Selskis, R. Giraitis, V. Pakštas, V. Karpavičien, S. Kanapeckait, Z. Mockus, R. Kondrotas, XRD, SEM and photoelectrochemical characterization of ZnSe electrodeposited on Cu and Cu-Sn substrates, *Electrochim. Acta.* 70 (2012) 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.103>.
- [13] Y. Wan, M. Chen, W. Liu, X. Shen, Y. Min, Q. Xu, The research on preparation of superhydrophobic surfaces of pure copper by hydrothermal method and its corrosion resistance, *Electrochim. Acta.* 270 (2018) 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.060>.
- [14] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution, *Desalination.* 278 (2011) 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.048>.
- [15] L. Feng, H. Yang, F. Wang, Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution, *Electrochim. Acta.* 58 (2011) 427–436. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.063>.
- [16] Y. Tan, Y. Fwu, K. Bhardwaj, Electrochemical evaluation of under-deposit corrosion and its inhibition using the wire beam electrode method, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1254–1261. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.015>.
- [17] Z.L. Wang, J. Zhang, Z.M. Wang, L. Zhou, X. Han, Q.F. Li, S. Gao, Emulsification reducing the corrosion risk of mild steel in oil–brine mixtures, *Corros. Sci.* 86 (2014) 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.009>.

- [18] F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, F. Zucchi, Stress corrosion cracking of LDX 2101® duplex stainless steel in chloride solutions in the presence of thiosulphate, *Corros. Sci.* 80 (2014) 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.028>.
- [19] G.A. EL-Mahdy, K.B. Kim, AC impedance study on the atmospheric corrosion of aluminum under periodic wet–dry conditions, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1937–1948. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.022>.
- [20] Y. Shi, Z. Zhang, J. Su, F. Cao, J. Zhang, Electrochemical noise study on 2024-T3 Aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet–dry condition, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4977–4986. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.050>.
- [21] J.. Park, G.. Lee, H. Ooshige, A. Nishikata, T. Tsuru, Monitoring of water uptake in organic coatings under cyclic wet–dry condition, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1881–1894. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00024-6).
- [22] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors . A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1–28.
- [23] M.P. Mihajlovic, Copper Corrosion Inhibitors . Period 2008-2014 . A Review, 2015.
- [24] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arab. J. Chem.* 13 (2017) 481–544. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.
- [25] R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran, Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 1171–1176. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-1702-4>.
- [26] W. Deng, P. Lin, Q. Li, G. Mo, Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions, *Corros. Sci.* 74 (2013) 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.007>.
- [27] S. Sathiyarayanan, S.P. Manoharan, G. Rajagopal, K. Balakrishnan, Characterisation of passive films on copper, *Br. Corros. J.* 27 (1992) 72–74. <https://doi.org/10.1179/000705992798268855>.

- [28] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Spring New, 2010. <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=g9oXcE-gQKUC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Introduction+to+Corrosion+science&ots=6REkBZZrEe&sig=ehb85-Y3fB1ei7Qjsqw3zmthHgQ> (accessed February 18, 2015).
- [29] D. Veillon, La liaison couche-trou, Editions TECHNIP, 2001. <https://books.google.com/books?id=LnADvFhcT4UC&pgis=1> (accessed February 19, 2015).
- [30] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses polytechniques, 2003. <https://books.google.com/books?id=O-OYFePi2YwC&pgis=1> (accessed February 18, 2015).
- [31] S.L. Chawla, Materials Selection for Corrosion Control, ASM International, 1993. https://books.google.com/books?id=_NXyRgHnnqkC&pgis=1 (accessed February 19, 2015).
- [32] R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, L.M. Mureșan, Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution, Corros. Sci. 63 (2012) 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.010>.
- [33] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, Corros. Sci. 50 (2008) 2981–2992. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>.
- [34] G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, Corros. Sci. 53 (2011) 3873–3898. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.006>.
- [35] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev, A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution, Electrochim. Acta. 53 (2008) 8287–8297. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.061>.
- [36] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [37] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A. 38 (1988) 3098–3100.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [38] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [39] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [40] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, Comparison shopping for a gradient-corrected density functional, *Int. J. Quantum Chem.* 57 (1996) 309–319. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1).
- [42] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [43] M. Shabani-Nooshabadi, F.S. Hoseiny, Y. Jafari, Green Approach to Corrosion Inhibition of Copper by the Extract of *Calligonum comosum* in Strong Acidic Medium, *Metall. Mater. Trans. A.* 46 (2015) 293–299. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2634-1>.
- [44] P.S. Pratihari, Monika, P.S. Verma, A. Sharma, Capparis decidua seeds: Potential green inhibitor to combat acid corrosion of copper, *Rasayan J. Chem.* 8 (2015) 411–421.
- [45] S. Mo, T.T. Qin, H.Q. Luo, N.B. Li, Insights into the corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solution by self-assembled films of 4-octylphenol, *RSC Adv.* 5 (2015) 90542–90549. <https://doi.org/10.1039/C5RA13074C>.
- [46] S. Sudheer, M.A. Quraishi, The corrosion inhibition effect of aryl pyrazolo pyridines on copper in hydrochloric acid system: computational and electrochemical studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 41923–41933. <https://doi.org/10.1039/C5RA03966E>.

- [47] Savita, P. Mourya, N. Chaubey, V.K. Singh, M.M. Singh, Eco-Friendly Inhibitors for Copper Corrosion in Nitric Acid: Experimental and Theoretical Evaluation, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 47 (2016) 47–57. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0488-6>.
- [48] Y.M. Abdallah, K. Shalabi, Comprehensive study of the behavior of copper inhibition in 1 M HNO₃ by Euphorbia Helioscopia linn. extract as green inhibitor, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 51 (2015) 275–284. <https://doi.org/10.1134/S2070205115020021>.
- [49] P. Thanapackiam, S. Rameshkumar, S.S. Subramanian, K. Mallaiya, Electrochemical evaluation of inhibition efficiency of ciprofloxacin on the corrosion of copper in acid media, *Mater. Chem. Phys.* 174 (2016) 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.059>.
- [50] A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali, M. Bouachrine, H. Zarrok, S. Boukhris, S.S. Al-Deyab, A theoretical study on the inhibition efficiencies of some quinoxalines as corrosion inhibitors of copper in nitric acid, *J. Saudi Chem. Soc.* 18 (2014) 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.09.011>.

CHAPITRE II
CONDITIONS ET TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

II. 1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Ce chapitre présente le dispositif expérimentale utilisé au cour de notre travail pour étudier le comportement des inhibiteurs testés en milieux corrosifs avec des techniques électrochimiques et les technique de caractérisation.

II. 2. Matériau et électrolytes

II.3.1. Matériau utilisé

Les essais de corrosion ont été effectués avec des échantillons de cuivre, et préparées à partir des plaques cuivre laminé avec une pureté élevée (99.99%). Les plaques sont taitées thermiquement à 850°C pendant 2h dans un four pour homogéner la struture de cuivre (éliminer les défauts structurale).

II.3.2. Solutions électrolytiques d'étude

Deux solutions d'électrolyte différentes ont été utilisées: l'acide chlorhydrique 0.5M « HCl » et l'acide nitrique 1M « HNO_3 », pour un inhibiteur organique et inorganique successivement.

Les solutions électrolytiques ont a été est préparée à partir des solutions commerciales d'acide chlorhydrique (Fluka, 32%) et d'acide nitrique (Rectapur 52.5%) avec l'eau distillée.

II.3.3. Inhibiteurs testés

Dans notre travail nous avons utilisé deux inhibiteurs, et chaque inhibiteur est testé dans un électrolyte différent que l'autre en milieu naturellement aérée:

a) Inhibiteurs organique

Le p-toluènesulfonyl hydrazide (Fluka Compagnie) est le premier inhibiteur testé dans cette étude. C'est un composé organique. La gamme des concentrations utilisées est:

0,1, 0,5, 1 et 5 mM dans 0.5M HCl. sa structure moléculaire est illustrée sur la figure II.1 :

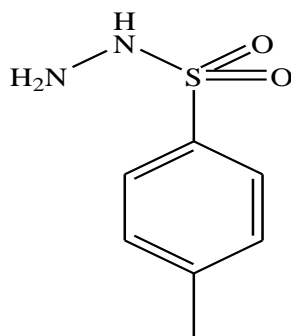


Figure.II.1 : Structure chimique de p-toluenesulfonylhydrazide “p-TSH”

b) Inhibiteurs inorganique

L'iodate de potassium KIO_3 (Sigma-Aldrich 99%) a été utilisé à différentes concentrations: 1 μ M, 2,5 μ M, 5 μ M, 10 μ M dans HNO_3 1 M. L'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de KIO_3 a également été étudié à : 298K, 308K, 318K, 328K et 338K. La structure de l'inhibiteur d'iodate de potassium KIO_3 étudié est illustrée à la Figure.II.2 :

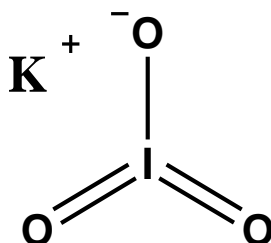


Figure.II.2 : Structure chimique de l'iodate de potassium KIO_3 .

II. 3. Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.3.1. Cellule électrochimique

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre pyrex à trois électrodes d'une contenance de 100 ml, Elle est munie d'une double parois pour conserver la température. Les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un biologic SP-150 potentiostat, piloté par un ordinateur permettant l'acquisition des données. Ces derniers sont traités grâce au logiciel EC-Lab. La figure suivante représente le dispositif électrochimique :



Figure.II.3: Dispositif électrochimique.

II.3.2. Préparation de l'électrode de travail

Les électrodes de travail fabriquées sont caractérisés par une surface effective de 1.21 cm^2 , ils sont coupés par une trancenneuse (Presi Mecatome T180) et soudés à des fils conducteurs, puis ils sont enrobés par une résine époxy. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 30 min pour solidifier la résine.

Avant chaque manipe les électrodes sont soumis à un polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse (Presi Minitch 233) , au cours de notre travail nous avons utilisé le papier abrasif en carbure de silicium de de granulométrie de plus en plus fine : 800, 1200 et 2000.

Après chaque polissage nous avons passé nos échantillons par 3 étapes : rinçage par l'eau distillée, dégraissage par l'acétone et enfin rinçage par l'eau distillée.

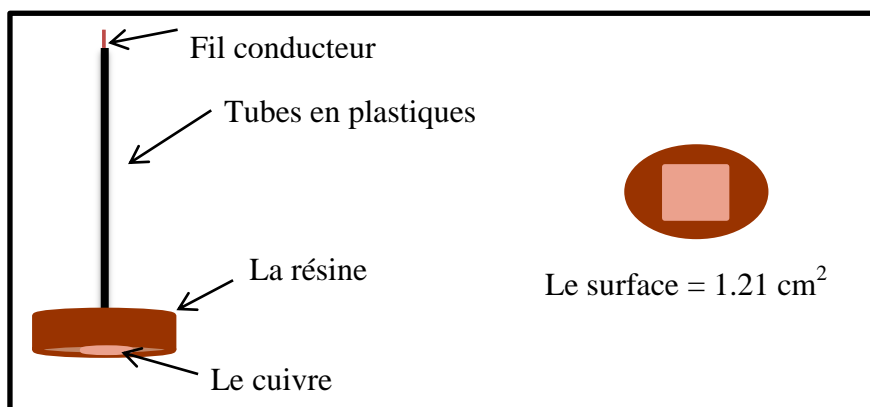


Figure.II.4 : Shéma représent l'électrode de travail.

II.3.3. Electrode de référence et contre-électrode

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) Radiometer analytical, schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$. La contre-électrode ou l'électrode d'auxiliaire est constituée d'une grille de platine, sa surface est 1 cm^2 .

II. 4. Mesure de la conductance

La conductivité électrique est un paramètre d'analyse important, largement utilisé aujourd'hui. Sa fiabilité exceptionnelle, sa sensibilité élevée, sa rapidité et le coût relativement faible des équipements font de la mesure de conductivité un outil de contrôle qualité précieux et simple d'utilisation. La conductivité électrique est un paramètre de sommation non spécifique de toutes les espèces ioniques dissoutes (sels, acides, bases et substances organiques) dans une solution. Cela signifie que cette technique n'est pas en mesure de faire la différence entre différents types d'ions. La mesure est proportionnelle à l'effet combiné de tous les ions présents dans l'échantillon.

La conductance G d'une portion de solution peut être mesurée grâce à une cellule de conductimétrie, constituée généralement de deux électrodes planes et parallèles, reliée à une source de tension et à un système de mesure. L'ensemble du dispositif est appelé conductimètre.

Lorsqu'un courant continu (CC) est appliqué aux électrodes, les ions chargés positivement (cations) migrent vers l'électrode chargée négativement (cathode). Parallèlement, les ions chargés négativement (anions) se déplacent en sens inverse vers l'électrode chargée positivement (anode) (La figure.II.5.a). Cela peut conduire à une accumulation d'ions à proximité de la surface de l'électrode et à des réactions chimiques. Cette électrolyse influe sur la composition de la solution et par conséquent aussi sur la conductivité. Pour éviter les réactions d'électrolyse indésirables, un courant alternatif (CA) est utilisé pour mesurer la conductivité. Avec le courant alternatif, les ions ne migrent pas dans un sens, ils oscillent autour de leurs positions au rythme de la fréquence appliquée (figure.II.5.b).

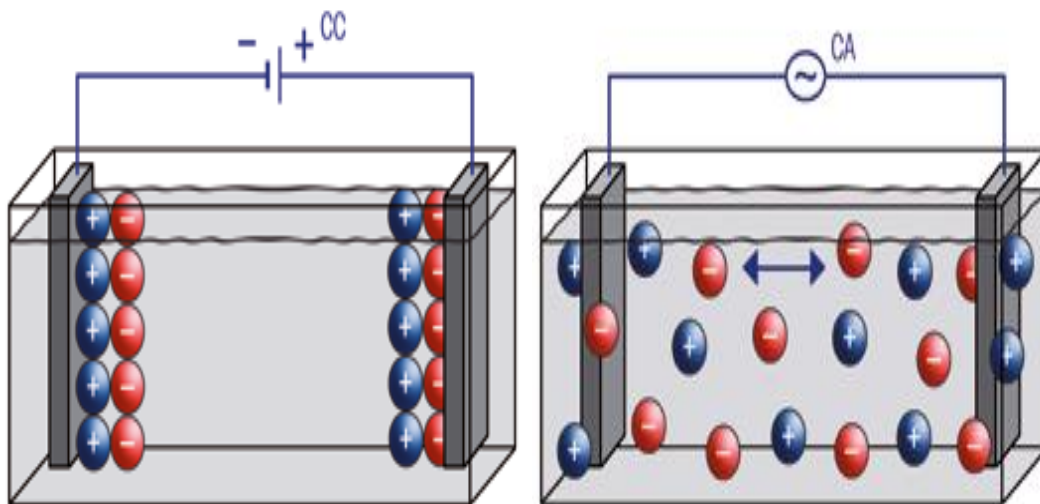


Figure.II.5 : Migration différente des ions lorsqu'un courant continu (a) ou alternatif (b) est appliqué à la cellule de mesure.

La mesure dépend de la géométrie de la cellule, qui est décrite par la constante de cellule (K). C'est le rapport de la distance (l) et de la surface (A) des pôles :

$$K = \frac{l}{A} \quad (\text{II. 1})$$

Ou K : est la constante de cellule (cm^{-1}), l : est la distance entre les électrodes (cm), A : est la surface effective de contact des électrodes avec l'électrolyte (cm^2).

L'étalonnage sert à déterminer la constante de cellule, qui est nécessaire pour convertir la valeur de conductance d'un échantillon en conductivité.

II. 5. Gravimétrie

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion des métaux, les essais gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse, c'est une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse Δm subies par un échantillon de surface (A), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive à température constante.

➤ Conditions opératoire

Les mesures gravimétriques sont réalisées sur des échantillons de cuivre de forme rectangulaire (9,75 x 9,75 x 1,5 mm). Ces échantillons ont été nettoyés et pesés à l'aide d'une balance analytique électronique (OHAUS) avec une précision de $\pm 0,1$ mg, puis ils sont immergés dans 10 mL de l'électrolyte sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur pendant une durée du temps t à 25 ± 1 °C.

A la fin du test, les échantillons sont retirés de l'électrolyte, rincés avec de l'eau distillée et de l'acétone respectivement, et enfin séchés et repesés. Quatre mesures ont été effectuées pour chaque cas et la valeur moyenne de la perte de poids a été rapportée. La vitesse de corrosion (w) et l'efficacité inhibitrice ($EI_w\%$) ont été déterminés selon les équations (II.2) et (II.3) dans cet ordre.

$$w = \frac{\Delta m}{A t} \quad (\text{II. 2})$$

$$EI_w\% = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (\text{II. 3})$$

Où Δm est la perte de poids moyenne (mg dans l'équation (II.2) et g dans l'équation (II.3)), A est l'aire de la surface de l'échantillon (cm^2), ρ est la densité du cuivre (8.96 g cm^3), t est le temps d'exposition (h). w_0 et w sont les pertes de poids en l'absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

II. 6. Mesures de l'oxygène dissous (OD)

En pratique, tout liquide contient plus ou moins d'oxygène dissous. L'eau par exemple, à température de 20 °C et pression atmosphérique de 1013 mbar contient à l'état saturé environ 9 mg/l d'oxygène. Dans l'éthanol il peut s'en trouver 40 mg/l et dans la glycérine seulement 2 mg/l. Chaque liquide absorbe autant d'oxygène que nécessaire pour que la pression partielle d'oxygène dans le liquide et l'air ou la phase gazeuse en contact avec lui soient en équilibre. La concentration réelle en oxygène dépend en outre d'un certain nombre de facteurs comme la température, la pression de l'air.

On utilisait autrefois une titration selon l'appareil de mesure du pH / mV / Cond / DO de SX736 pour déterminer la concentration en oxygène. Aujourd'hui, la mesure électrochimique

est la méthode reconnue par les différentes normes. Une sonde à oxygène comporte dans le cas le plus simple une électrode de travail et une contre-électrode. Ces deux électrodes se trouvent dans un système électrolytique séparé de l'échantillon par une membrane perméable au gaz. L'électrode de travail réduit les molécules d'oxygène en ions hydroxydes. Lors de cette réaction électrochimique, un courant passe dans la sonde, partant de la contre-électrode en direction de l'électrode de travail. Plus la solution mesurée contient d'oxygène, plus ce courant signalétique est fort. A partir de ce signal, l'oxymètre calcule à l'aide d'une fonction de dissolution la concentration en oxygène de la solution mesurée.

➤ Conditions opératoire

La concentration d'oxygène dissout a été mesurée à l'aide d'un appareil de mesure du pH / mV / Cond / DO de SX736 (Shanghai San-Xin Instrumentation Inc.). Dans la première expérience, les coupons nettoyés (12 × 12 × 3,5 mm) ont été immergés dans des flacons contenant 100 ml d'HCl 0,5 M, sans et avec 5 mM de p-TSH, pendant 30 min (temps fixé), et Le test de concentration d'oxygène dissout « OD » a été réalisé à différentes températures. Dans la deuxième expérience, température a été maintenue à 25 ± 1 ° C et temps variée. La solution a été agitée à vitesse constante avec un agitateur magnétique. Il fallait attendre quelques minutes pour prendre des mesures. Les déterminations répétées dans chaque solution testée ont donné une précision de $\pm 5,8\%$.

II. 7. Potentiel d'abandon « ou libre »

Les réactions de corrosion étant, dans la plupart des cas, de nature électrochimique, les mesure électrochimiques sont idoines pour en déterminer les grandeurs. La mesure la plus immédiate consiste en un suivi dans le temps du potentiel d'abandon (OCP : Open Circuit Potential) pour l'électrode de travail (l'échantillon comparé) à une électrode de référence ou de comparaison. L'allure peut ainsi révéler une passivation, une déspassivation, ou une combinaison successive des deux phénomènes[1]. Dans notre cas la courbe de potentiel libre du cuivre qui présente dans la figure.II.6 montre qu'il y a une déspassivation.

Après immersion pendant 30 min au potentiel du circuit ouvert, l'état quasi stationnaire est essentiellement atteint.

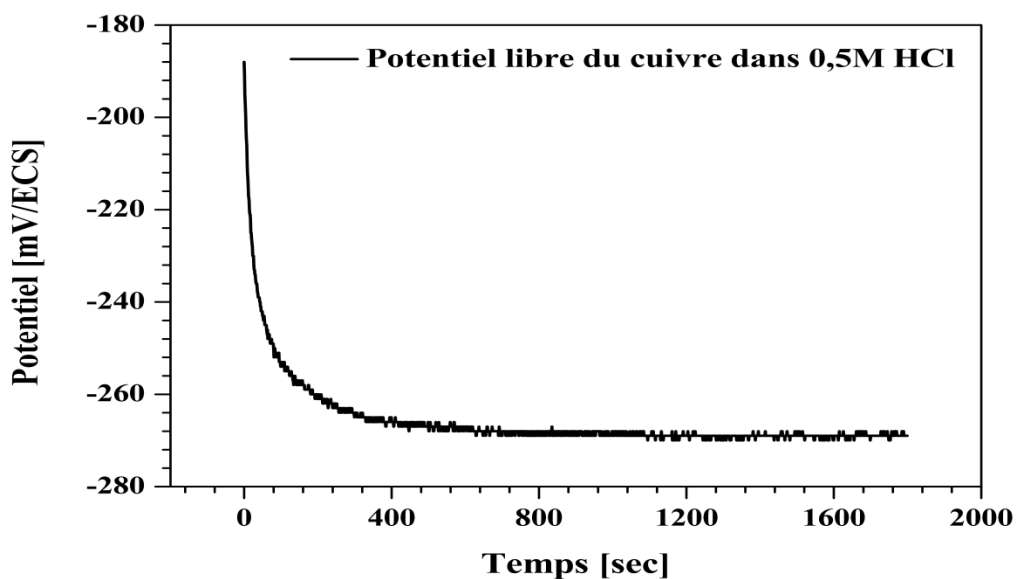


Figure.II.6 : Courbe de potentiel libre du cuivre dans 0.5 M de HCl obtenue à 25°C.

II. 8. Polarisation électrochimique

Une électrode en équilibre avec une solution contenant une espèce réactive acquiert le potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ par rapport à une électrode de référence. Dès que le potentiel appliqué diffère de $E_{\text{éq}}$, le courant passe, et le système se trouve hors équilibre. La relation courant-tension est régie par les lois de la cinétique qui décrivent les processus irréversibles.

On appelle **surtension** la différence :

$$\eta = E - E_{\text{éq}} \quad (\text{II. 4})$$

La relation $i = f(\eta)$ est présentée de manière algébrique. Par définition, un courant de réduction (produit par des électrons) est négatif, un courant d'oxydation est positif. La surtension η a le même signe que le courant.

En fin, dans la présentation du diagramme $i = f(\eta)$, l'axe des ordonnées est affecté au courant [2].

II.8.1. Principe

La méthode la plus classique d'étude de la cinétique d'une réaction consiste à construire la courbe courant-tension correspondant à l'état stationnaire. La variation de tension est

suffisamment lent pour le courant atteigne une valeur stable pour chacun des potentiels d'électrodes. La cellule qui contient la solution étudiée comporte une électrode de travail ET de petite dimension, une contre-électrode CE en général de grande surface, et une électrode de référence ER, le plus souvent un électrode au calomel saturé avec jonction KCl [2]. Le courant passe entre les électrode ET et CE, et le potentiel est enregistré entre ET et ER. L'une de difficultés de la mesure précise de η est d'éliminer la chute ohmique qui se produit au voisinage immédiat de l'électrode en raison précisément de sa faible surface [2]. Pour cela, on utilise souvent un « capillaire de Luggin », fin capillaire rempli de KCl, relié à l'électrode de référence et qui débouche au voisinage immédiat de l'électrode de travail [2].

II.8.2. Equation de Butler-Volmer et les approximations de Tafel

L'expression de la vitesse de Butler-Volmer peut être simplifié pour les petites et les grandes surface de surtensions, elle peut être réécrit sous la forme ci-dessous [3] :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{II. 5})$$

où :

i : l'intensité du courant qui traverse l'électrode.

η : représente la différence $(E - E_{\text{éq}})$ entre le potentiel E imposé à l'électrode et son d'équilibre $E_{\text{éq}}$.

α : est le coefficient de charge (anodique/cathodique) compris entre 0 et 1.

i_0 : est l'intensité du courant d'échange.

II.8.2.a Approximation de Tafel dans un grand domaine

Tafel montre que l' approximation la plus facile à utiliser peut être résumer comme suite :

- Si la polarisation anodique $\eta \gg 0$ V, l'équation devient [4]:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right] \quad (\text{II. 6})$$

α et n sont constants à une température donnée (généralement la température ambiante). Cette équation peut être réarrangée comme suit [4]:

$$\eta_{\text{anodique}} = b \log i_0 + b \log i_{\text{anodique}} \quad (\text{II. 7})$$

Par un raisonnement, si la polarisation est cathodique avec $\eta \ll 0$ V, i est insignifiant, et le rapprochement est facile de montrer [4]:

$$\eta_{\text{cathodique}} = b \log i_0 + b \log i_{\text{cathodique}} \quad (\text{II. 8})$$

Les équations (7) et (8) sont généralement combinés en une seule expression :

$$\eta = b \log i_0 \pm b \log i \quad (\text{II. 9})$$

l'équation précédé a été développée empiriquement en 1905 par Tafel, par cette raison elle connu comme l'équation de Tafel. La constante b est la pente de Tafel, où [4]:

$$b = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (\text{II. 10})$$

II.8.2.b Approximation dans un petit domaine

Lorsque la polarisation est très faible au voisinage de zéro, l'équation (II.5) devient [4]:

$$i = 2i_0 \sinh\left(\frac{nF\eta}{2RT}\right) \approx \frac{i_0 nF\eta}{RT} = \frac{\eta}{R_p} \quad (\text{II. 11})$$

ceci est le rapprochement de petit domaine pour l'équation de Butler-Volmer [4].

II.8.3. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation figurent le courant (ou la densité de courant) en fonction du potentiel, pour des valeurs croissantes à partir du potentiel d'abandon. Elles sont réalisées pour de très faibles vitesses de balayage pour se trouver à l'état quasi stationnaire. Usuellement le tracé permet de déterminer l'existence (ou non), dans des conditions opératoires données, des domaines d'activité, de passivité et de transpassivité. Les grandeurs accessibles sont alors les potentiels d'abandon (E_{ab}), d'activité (E_a), de transpassivité (E_{trans}), ainsi que les courants d'activité (i_a) [1]. Elle indique aussi le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le

sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

II.8.4. Droits de Tafel

Les courbes de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon (polarisation : Π) dans un repère $\text{Log } j = f(\Pi)$ ou $\text{Log } i = f(\Pi)$. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}) [1].

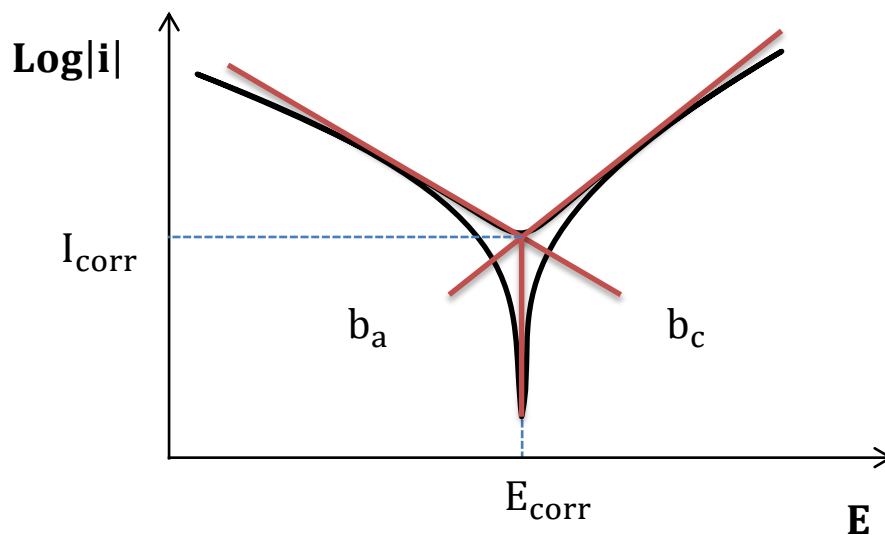


Figure.II.7 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [3].

➤ Conditions opératoire

Les courbes de polarisation ont été tracées à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. Cette valeur nous permet la réalisation des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Les branches cathodique et anodique des courbes sont déterminées séparément, après stabilisation du potentiel de l'électrode de cuivre à son potentiel de corrosion. L'efficacité d'inhibition a été calculée à partir de l'équation suivante (II. 12):

$$EI\% = \frac{j_{\text{corr}}^{\circ} - j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100 \quad (\text{II. 12})$$

Où j_{corr}° et j_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

II. 9. Spectrométrie d'impédance électrochimique

Le concept de d'impédance électrochimique a été introduit par Oliver Heaviside dans les années 1880, pour être par la suite rapidement interprété en termes diagramme vectoriels et de nombre complexes. De nos jours, la spectroscopie de l'impédance électrochimique (SIE) est une méthode puissante pour caractériser un grand nombre des propriétés électriques des matériaux [5]. Elle est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des métaux non revetus ou pour mesurer le pouvoir protecteur de revêtements organique [6].

II.9.1. Principe

Cette technique consiste à surimposer à la tension de polarisation continue une tension sinusoïdale de faible amplitude ΔE (typiquement de 5 à 10 mV) entre l'échantillon et l'électrode de référence, puis à analyser la réponse en courant [7]. Si les deux fonction ont la même fréquence, le courant peut être déphasé par rapport au potentiel. Ainsi, d'une façon simple, on peut écrire:

$$E = E_c + \Delta E \sin \omega t \quad (\text{II. 13})$$

Et

$$I = I_c + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II. 14})$$

Où ω représente la vitesse angulaire appelée aussi pulsation et φ le déphasage entre les deux signaux [8].

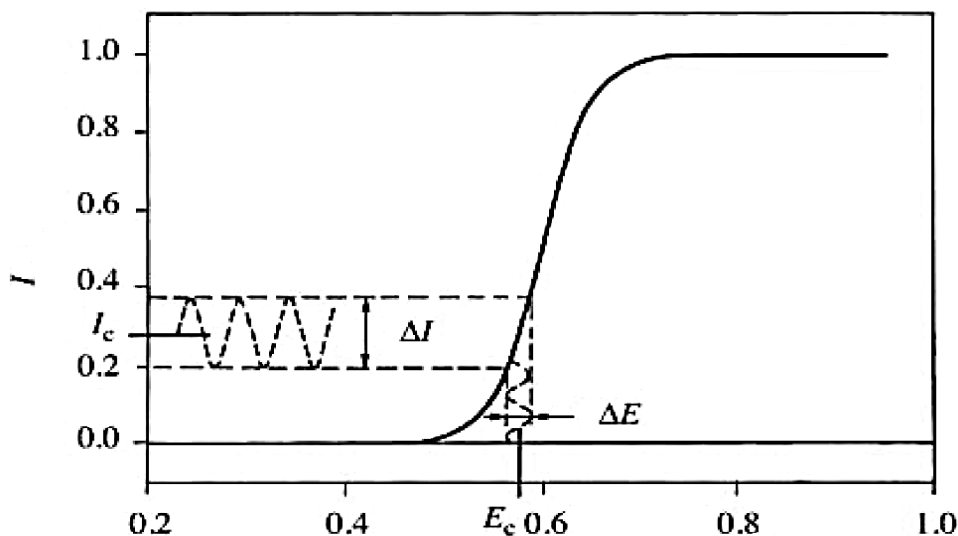


Figure.II.8. : Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire E_c [8].

En faisant varier la fréquence, la réponse obtenue à hautes fréquence ne rend compte que des phénomènes rapides et celle à basses, voire très basses fréquences, de l'ensemble du processus (phénomènes rapides et lents). Il est ainsi possible de séparer les diverses contributions d'un mécanisme réactionnel par leur cinétique : étapes de transfert de charges, de diffusion, d'adsorption, de désorption [7].

II.9.2. Diagramme de Nyquist

La fonction de transfert dans le domaine de fréquence étant un nombre complexe, il est utile de la représenter en traçant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle

$$Z(\omega) = \text{Re}Z(\omega) + j \text{Im}Z(\omega) \quad (\text{II.15})$$

En fait en électrochimie, il est coutume de tracer plutôt $-\text{Im}Z(\omega)$ en fonction de $\text{Re}Z(\omega)$. Le graphe ainsi obtenu s'appelle « un diagramme de Nyquist » [8], par exemple le cas d'un régime de transfert de charge et le régime diffusionnel représentés dans la figure suivante.

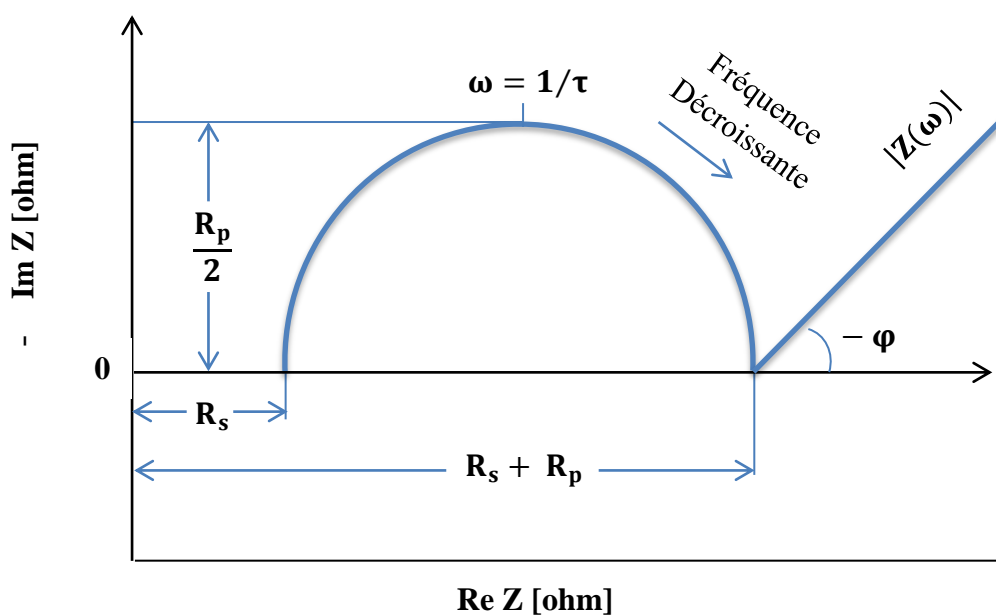


Figure.II.9 : Représente diagramme de Nyquist [8,9].

II.9.3. Diagramme de Bode

Une autre façon de représenter un nombre complexe est de tracer le module en fonction de la fréquence. En électrochimie, il est aussi de coutume de tracer $\log|Z(\omega)|$ en fonction de $\log \omega$ et le graphe ainsi obtenu s'appelle « un diagramme de Bode ».[8].

II.9.4. Impédance d'un circuit électrique

Pour un courant alternatif. L'impédance électrique joue un rôle similaire que la résistance ohmique d'un courant continu. L'impédance d'un circuit électrique composé à partir des éléments passifs connectés en série ou en parallèle dans le circuit électrique. Trois éléments passifs sont normalement présents dans un circuit électrique [10]:

- La résistance R;
- La capacité C;
- L'inductance L.

Tableau.II.1 : Forme complexe pour les trois éléments passifs [10].

Elément	Z_{Re}	Z_{Im}
Résistance	R	0
Capacité	0	$-\frac{j}{\omega C}$
inductance	0	$j\omega L$

II.9.5. Circuit équivalent d'un système électrochimique

L'interprétation théorique pour mesurer l'impédance électrochimique doit être construite par un modèle. Avec les équations du modèle, il est alors possible de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison entre la théorie et l'expérimentale sera alors conduire à la confirmation ou le rejet du modèle. Dans de nombreux cas, il est utile de décrire l'impédance d'un système électrochimique en fonction d'un circuit électrique équivalent constitué des éléments passifs. Un circuit équivalent, bien sûr, ne peut pas remplacer un modèle physique, mais il se révèle être un outil pratique qui nous permet de comprendre la réponse électrique d'une électrode.

Dans le cas le plus simple, le circuit équivalent constitué d'une capacité C et une résistance R_t connectée en parallèle qui peut décrire le comportement électrique de l'interface électrode-solution. Quand un courant circule, une résistance ohmique R_Ω doit être ajoutée en série pour tenir compte de la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de travail de l'électrode de référence [10].

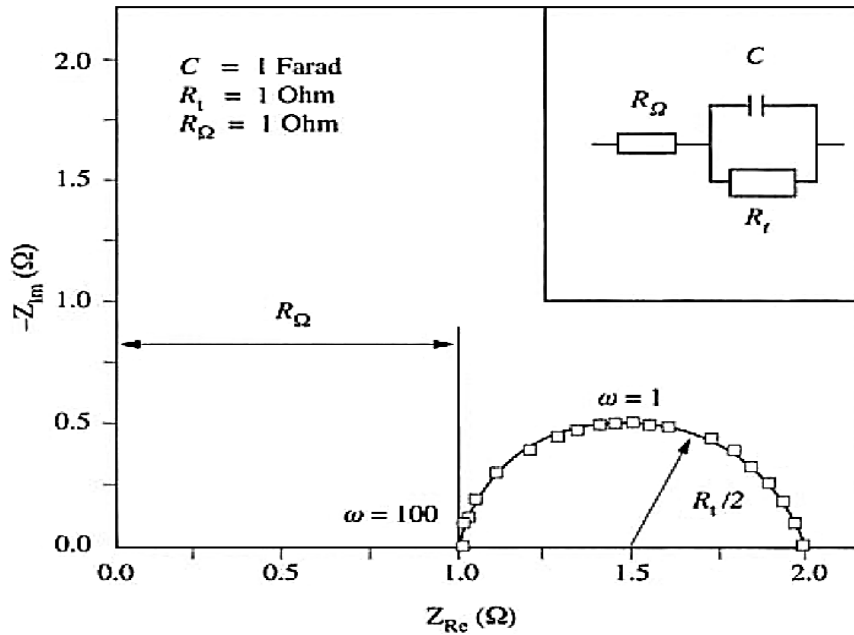


Figure.II.10 : Diagramme de Nyquist d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte [10].

➤ *Conditions opératoire*

Les mesures d'impédance ont été obtenues dans une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz à une amplitude de 10 mV avec 10 points par décade. Les circuits équivalents ont été équipés de ZFit du logiciel EC-Lab V10.40 [SP-150] en utilisant un mode d'ajustement «Randomize + Simplex» pour tous les cycles avec un nombre maximum d'itérations défini à 10 000. L'efficacité d'inhibition $\eta\%$ a été estimée à l'aide de l'équation suivante:

$$\eta\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \times 100 \quad (\text{II. 16})$$

Où R_{ct} et R_{ct}° sont respectivement les résistances inhibées et non inhibées.

II. 10. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage une technique très utile, permettant d'obtenir une image fortement agrandie de la surface d'échantillons épais, son principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'exploitation des signaux liés aux interactions entre les électrons primaires de fortes énergies et le matériau. Un faisceau d'électrons d'énergie E_0 émis par un canon thermo-ionique (filament de tungstate W) frappe la surface du matériau à

observer. Cette dernière, sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux. Une détection synchrone entre le balayage du faisceau et les électrons émis par le matériau permet de reconstituer un signal observable sur un écran vidéo.

Il en résulte que le contraste des images observées par MEB est un contraste d'émission d'électrons : pour un matériau conducteur, les parties claires sur l'image correspondent à des zones de fortes émissions et inversement pour les zones sombres. Dans le cas d'une image en électrons secondaires, une forte émission d'électrons est la conséquence combinée d'un effet de relief (contraste topographique), du numéro atomique moyen élevé possédant un grand nombre d'électrons périphériques (contraste chimique) ou d'un effet de conduction électronique (contraste de charge). Pour une image en électrons rétrodiffusés, le contraste est essentiellement d'ordre chimique.

➤ *Conditions opératoire*

La morphologie de surface des spécimens a été caractérisée par un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6360LV.

II. 11. Diffraction aux rayons X

Principe cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité). Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction aux Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 \AA (rayons X durs) et 50 \AA (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence θ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera

non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée (II.17) :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.17})$$

Avec λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X, d_{hkl} : La distance inter-réticulaire,

θ_{hkl} : L'angle d'incidence des rayons X, n : L'ordre de diffraction.

La figure.II.11 illustre le principe de la Loi de Bragg

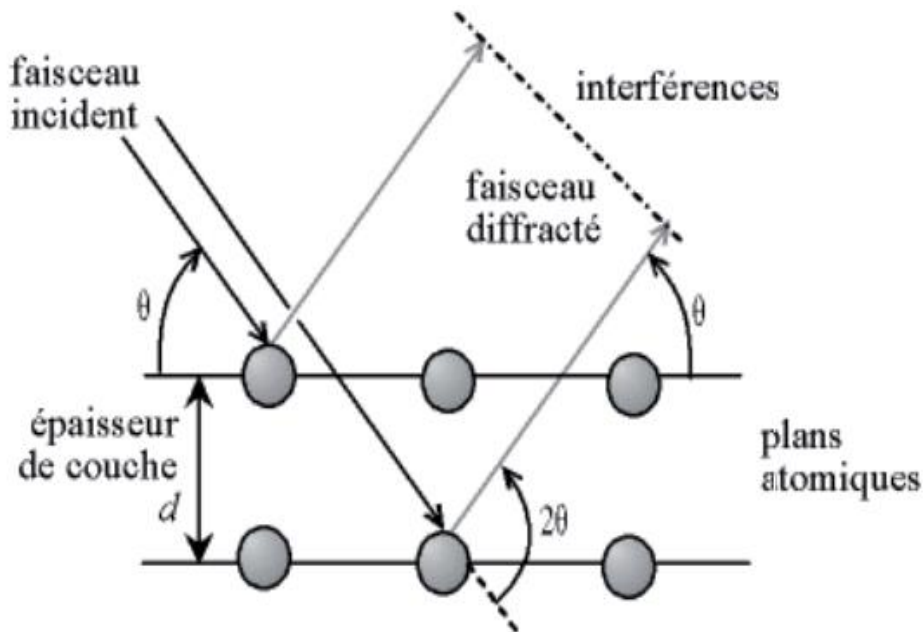


Figure.II.11 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

➤ *Conditions opératoire*

Les microstructures des produits de corrosion des échantillons de cuivre immergés dans une solution d'HCl 0,5 M pendant 4 mois à température ambiante ont été observées en utilisant le microscope JEOL JSM-7401F à des tensions d'accélération de 15 kV.

Les mesures de diffraction aux rayons X (XRD) ont été effectuées par le diffractomètre Seifert PTS 3003 en utilisant une anode Cu, avec un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ de 1,5406 Å, à une tension d'accélération de 40 kV et à un courant d'accélération de 40 mA. Les motifs XRD ont été scannés dans la plage 2θ de 20 à 90 ° avec un scan par pas de 0,02 °, durée de comptage 5 s.

II. 12. Etude théorique par DFT

La chimie quantique et en particulier les calculs théoriques par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité « Density Functional Theory» (DFT), utilisés dans le domaine de la chimie, renseignent sur la réactivité des composés. Elle permet d'étudier et de simuler les géométries des structures moléculaires et de visualiser les zones de distribution électroniques. Ceci est réalisé afin de limiter les sites électrophiles et nucléophiles intervenant lors d'interactions chimiques entre deux espèces réactives ou une espèce chimique et un substrat métallique. Les simulations de la dynamique moléculaire viennent compléter les calculs quantiques par DFT afin de voir l'interaction directe de l'inhibiteur avec le cuivre et cela par modélisation.

➤ Conditions opératoire

Tous les calculs de chimie quantique ainsi que les différentes représentations schématiques ont été réalisés à l'aide du Material Studio Dmol3 version 6.0 (disponible auprès de Accelrys Inc) [13–16]. La fonction de corrélation d'échange a été calculée par l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBE) [17,18] avec un ensemble de bases polarisées double numérique (DNP-4.4) [13,19]. Les seuils de convergence de : l'énergie, la force et du déplacement sont : 10^{-6} Ha , $2 \times 10^{-5} \text{Å}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{Å}$ respectivement. Tous les calculs ont été effectués sous forme de spin non restreint, métallique et symétrisé. La surface de Cu (111) a été modélisée par trois couches atomiques, chacune contenant 24 atomes de cuivre représentant une cellule (6×4), et une région de vide de 30Å entre deux couches adjacentes pour assurer le découplage des brames répétées.

La molécule de l'inhibiteur a été autorisée à interagir librement avec la surface de cuivre. L'effet du modèle de solvation sélectionné est du type conducteur (COntinuum Solvation MOdel « COSMO ») [19,20], le modèle de solvation du continuum « COSMO » [21] a joué un rôle important en rendant la molécule de soluté capable de former une cavité dans le continuum diélectrique de permittivité « ϵ » qui représente le solvant. Dans ce travail, la solution de HCl et HNO₃ a été modélisée par le diélectrique constant ($\epsilon = 5$ pour HCl et $\epsilon = 19$ pour HNO₃ à 298 K).

II. 13. Isothermes d'adsorption

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes.

• Langmuir

Les constantes de vitesse chimiques des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ . Il n'y a pas d'interaction entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme est :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad (\text{II. 18})$$

Ou

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \quad (\text{II. 19})$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption et C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur, θ taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

• Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$\frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad (\text{II. 20})$$

Où : a est une constante d'interaction entre particules adsorbées. Dans ce cas, $0.2 \leq \theta \leq 0.8$

On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement. L'enthalpie standard d'adsorption est présentée dans l'équation (II.21) [11]:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \times \text{Ln}(55.5 \times K_{\text{ads}}) \quad (\text{II. 21})$$

Où 55,5 mol / l est la concentration molaire en eau de la solution [12].

La ligne droite représentée sur la figure.IV.7 est tracée à partir de la relation entre C_{inh}/θ et C_{inh} .

II. 14. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu le processus de fabrication des électrodes de travail, le dispositif utilisé, les méthodes électrochimiques et les techniques de caractérisation, et le dispositif utilisé. Ces derniers sont présentes une introduction pour le troisième chapitre (III).

Références

- [1] V. Ghetta, J. Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009. <https://books.google.com/books?id=nVm9uoV6pbMC&pgis=1> (accessed February 19, 2015).
- [2] G. M.L.Dumas, R. I.Ben-Aim, L'indispensable en Electrochimie, Isabelle I, Editions Bréal, 2001. <https://books.google.com/books?id=CoyZ-PGOEEYC&pgis=1> (accessed March 26, 2015).
- [3] Albright's Chemical Engineering Handbook, CRC Press, 2008. https://books.google.com/books?id=HYB3Udjx_FYC&pgis=1 (accessed April 28, 2015).
- [4] D.E.J. Talbot, J.D.R. Talbot, Corrosion Science and Technology, CRC Press, 2010. <https://books.google.com/books?id=lwLer72nHR0C&pgis=1> (accessed April 28, 2015).
- [5] Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, John Wiley & Sons, 2005. https://books.google.com/books?id=8hNkOWO_DLwC&pgis=1 (accessed May 2, 2015).
- [6] B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique, PPUR presses polytechniques, 2004. <https://books.google.com/books?id=wBTT4uUyJIUC&pgis=1> (accessed February 19, 2015).
- [7] S. Audisio, G. Béranger, F. Derrien, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, PPUR Presses polytechniques, 2010. https://books.google.com/books?id=cxs_QNojG8AC&pgis=1 (accessed February 22, 2015).
- [8] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, 2007. https://books.google.com/books?id=kr_34MuuprgC&pgis=1 (accessed February 19, 2015).
- [9] B.D. Craig, Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science, Springer Science & Business Media, 1991. <https://books.google.com/books?id=W2kgF0DfcnAC&pgis=1> (accessed May 2, 2015).
- [10] D. Landolt, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, CRC Press, 2007. http://books.google.com/books?id=f8CcZ_KjDoEC&pgis=1 (accessed May 2, 2015).
- [11] F.M. Donahue, K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear

- free energy relationships, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 886. <https://doi.org/10.1149/1.2423723>.
- [12] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 420–426. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.033>.
- [13] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508–517. <https://doi.org/10.1063/1.458452>.
- [14] B. Delley, Fast Calculation of Electrostatics in Crystals and Large Molecules, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6107–6110. <https://doi.org/10.1021/jp952713n>.
- [15] B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756–7764. <https://doi.org/10.1063/1.1316015>.
- [16] S. Sun, Y. Geng, L. Tian, S. Chen, Y. Yan, S. Hu, Density functional theory study of imidazole, benzimidazole and 2-mercaptobenzimidazole adsorption onto clean Cu(111) surface, *Corros. Sci.* 63 (2012) 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.024>.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- [18] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift Für Krist. -Crystalline Mater.* 220 (2005) 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [19] B. Delley, Ground-State Enthalpies: Evaluation of Electronic Structure Approaches with Emphasis on the Density Functional Method, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 13632–13639. <https://doi.org/10.1021/jp0653611>.
- [20] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* (1993) 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.
- [21] J. Tomasi, M. Persico, Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027–2094. <https://doi.org/10.1021/cr00031a013>.

CHAPITRE III

**ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE
CUIVRE EN MILIEU ACIDE
CHLORHYDRIQUE 0.5 M**

III.1. Introduction

Le cuivre est un excellent conducteur électrique et thermique, ductile et résistant, hygiénique, le cuivre est un matériau qui dispose de multiples propriétés qui peuvent être mises à profit dans les applications les plus variées. Lorsque l'environnement impose des conditions extrêmes, le cuivre répond par des produit de corrosion, qui ont un effet négatif sur le transfert de chaleur sur l'échangeur de chaleur à base de cuivre, ce qui peut être réduit par un nettoyage périodique dans les solutions de décapage d'acide chlorhydrique dans plusieurs procédés industriels. D'où la nécessité de prendre en considération la corrosion du cuivre en milieux acides.

En revanche, la connaissance de la nature et de la structure des couches d'oxydes superficielles, naturelles ou artificielles, fournit des aides précieuses pour la conservation de la « santé » du métal ainsi que pour sa longévité.

La première partie de ce chapitre a pour but d'étudier l'effet de la présence des chlorures vis à vis de la dégradation du cuivre.

Ce travail a été réalisé par différentes méthodes physico-chimique d'analyse : la gravimétrie, mesure de l'absorbance, la conductance et le pH de la solution, et par des méthodes électrochimiques tel que : la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique. La caractérisation de surface a été effectuée par la microscopie électronique à balayage et la diffraction aux rayons X.

III.2. Etude physico-chimique

III.2.1 Gravimétrie

Une série de mesures de perte de masse est effectuée dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 0.5 M à différentes durées d'immersion : « 1, 2, 4, 6, 7, 13, 14 et 15 jour » à température ambiante. La figure III.1 représente la variation de masse ' Δm ' en fonction du temps.

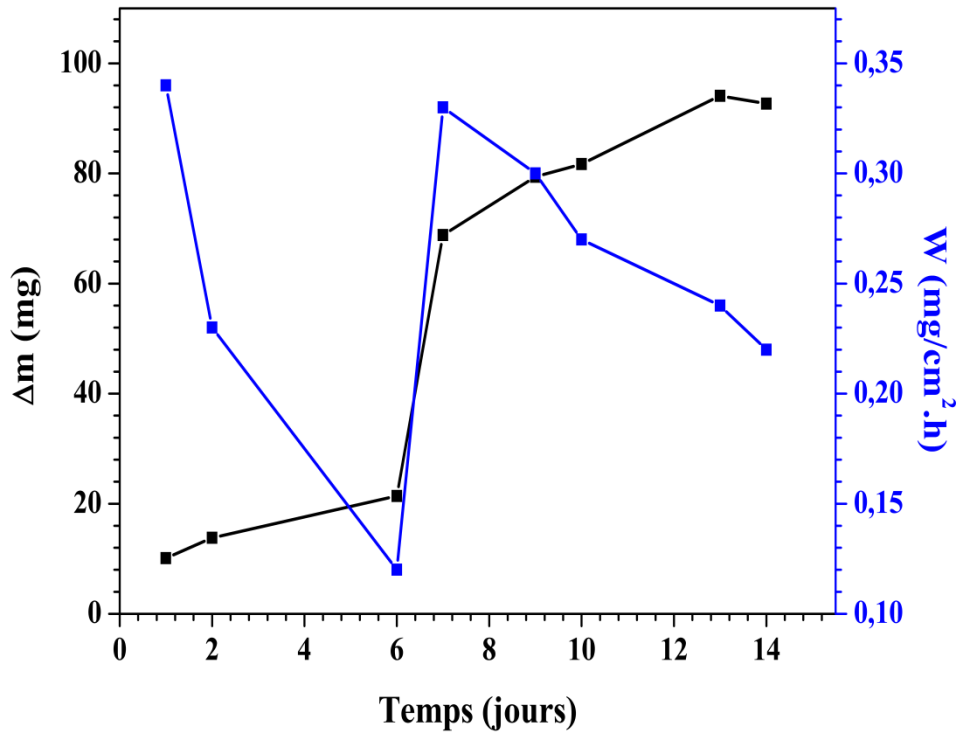


Figure.III.1 : Perte de masse en fonction du temps du métal cuivre plongé dans la solution HCl 0.5M.

Le tableau.III.1 présente la vitesse de corrosion ‘W’ calculée à partir de la gravimétrie, à différents temps d’immersion selon l’équation (II. 2) :

$$w = \frac{\Delta m}{A t} \quad (\text{II. 2})$$

Tableau.III.1 : Vitesse de corrosion en fonction du temps

Temps (j)	Δm (mg)	W (mg/cm ² . h)
1	10.1	0,34
2	13.8	0,23
6	21.4	0,12
7	68.8	0,33
9	79.4	0,30
10	81.7	0,27
13	94.1	0,24
14	92.7	0,22

L'analyse des résultats du tableau.III.1 et de la figure.III.1 montre clairement qu'avec l'augmentation du temps d'immersion, la perte de masse de cuivre dans 0.5M d'HCl augmente tandis que la vitesse de corrosion (W) diminue. Ceci est dû à la dissolution continue du métal dans le milieu corrosif.

III.2.2 Mesure de la conductance

Les mesures de la conductance sont effectuées simultanément et sur les mêmes échantillons utilisés pour la gravimétrie ; aux durées d'immersion de : 1, 2, 4, 6, 7, 13, 14, 15 jour. Cette étude nous a permis de corroborer nos résultats.

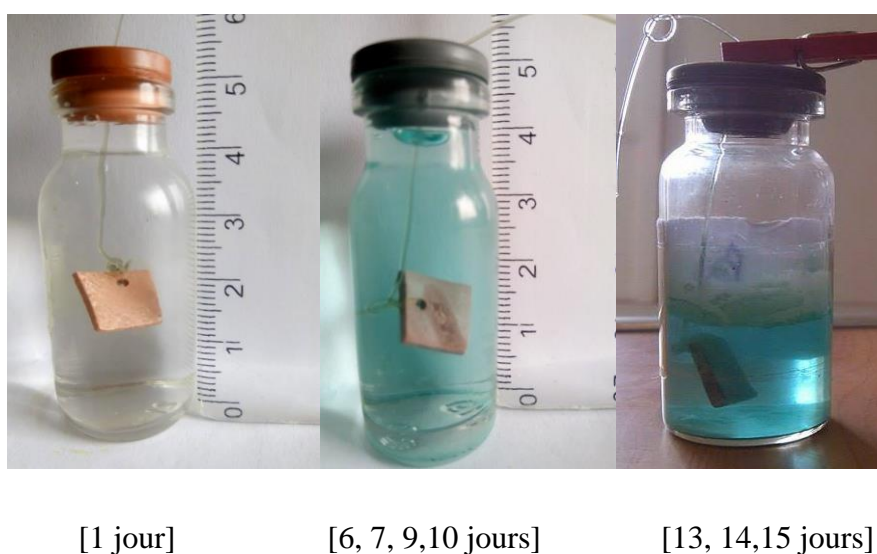


Figure.III.2 : Plaque du cuivre immergée à différents temps.

Tableau.III.2 : Évolution de la conductance en fonction du temps.

Temps (jour)	Conductance (mS)
1	115.2
2	110.5
6	108.7
7	76.61
9	27.2
13	25.1
14	24.2
15	23.6

Les résultats obtenus montrent globalement que la conductance diminue avec le temps d'immersion.

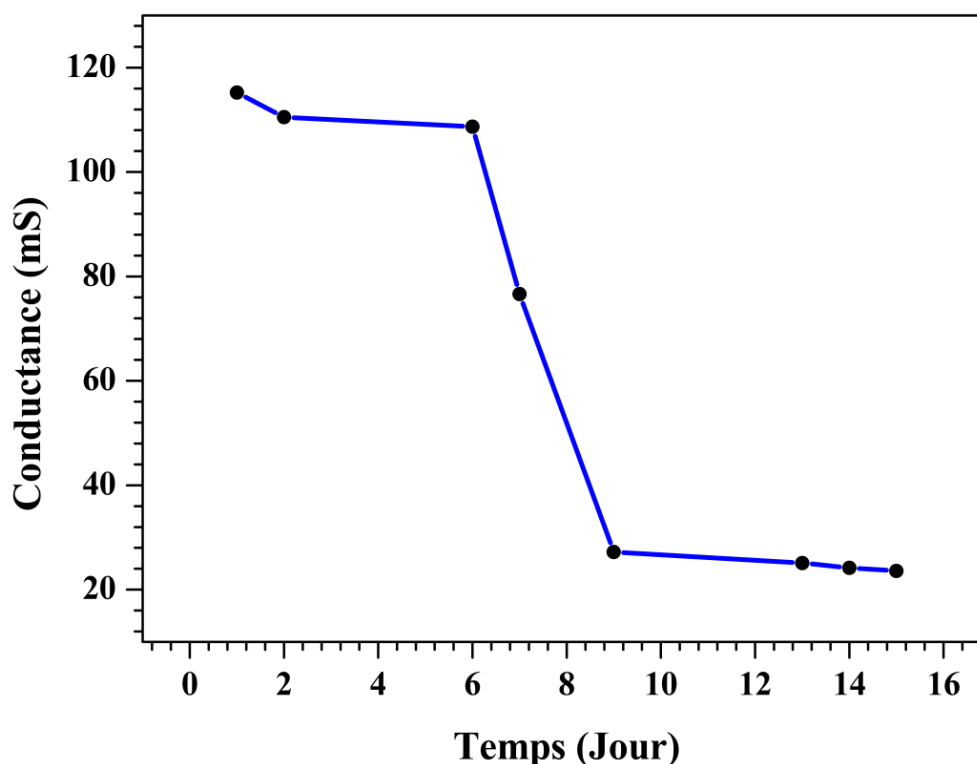


Figure.III.3 : Variation de la conductance de cuivre dans la solution 0.5M HCl en fonction du temps d'immersion.

Aux premiers jours [1 – 5j], on constate que la conductance décroît légèrement, et la solution prend une coloration bleu verte, cela témoigne de la présence d'ions cuivriques dans la solution.

Du 6^{ème} au 9^{ème} jour, on constate une diminution drastique de la conductance, et la coloration de la solution vire au bleu. Nous expliquons ce phénomène par l'augmentation de la concentration des ions cuivriques dans la solution, mais reste insuffisants pour pouvoir précipité la totalité des ions l'hydroxyde, le précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2$ reste en solution :



A partir du 9^{ème} jour et jusqu'au 14^{ème} jour, la conductivité diminue lentement ; ceci est probablement due à une diminution des ions (OH^- , Cu^{2+}) dans la solution, et la précipitation complète de l'hydroxyde de cuivre (La condition de précipitation étant atteinte ($K_i = K_S$)) :



III.2.3 Mesure de l'absorbance

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon. Elle sert davantage à déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbées dans ce domaine spectral et rapide. Cette spectroscopie est largement ré pondue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique. Pour effectuer les mesures de l'absorbance ; des solutions sont préparées par dilution (10 fois) puis des mesures d'absorbance sont effectuées.

Courbe d'étalonnage :

Avant d'effectuer nos mesures d'absorbance sur les solutions corrosives ; une courbe d'étalonnage est nécessaire afin de déterminer avec la plus grande précision la relation linéaire entre la concentration des ions Cu^{2+} et l'absorbance. Pour cela une solution mère contenant des ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a été préparée au laboratoire ; puis des solutions filles sont préparées par dilution. L'absorbance a été donc mesurée à différentes concentrations C_i . Pour une solution ionique peu concentrée, la loi de Beer- Lambert peut s'écrire :

$$A = \epsilon_{\lambda} \times l \times C \quad (\text{III. 3})$$

Tel que :

- **A**: absorbance .
- ϵ_{λ} : coefficient d'extinction molaire, exprimée en $(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$. il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- **I**: longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée en (cm).
- **C**: concentration molaire de la solution en $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$.

La figure.III.4 représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration ; $A = f(C)$:

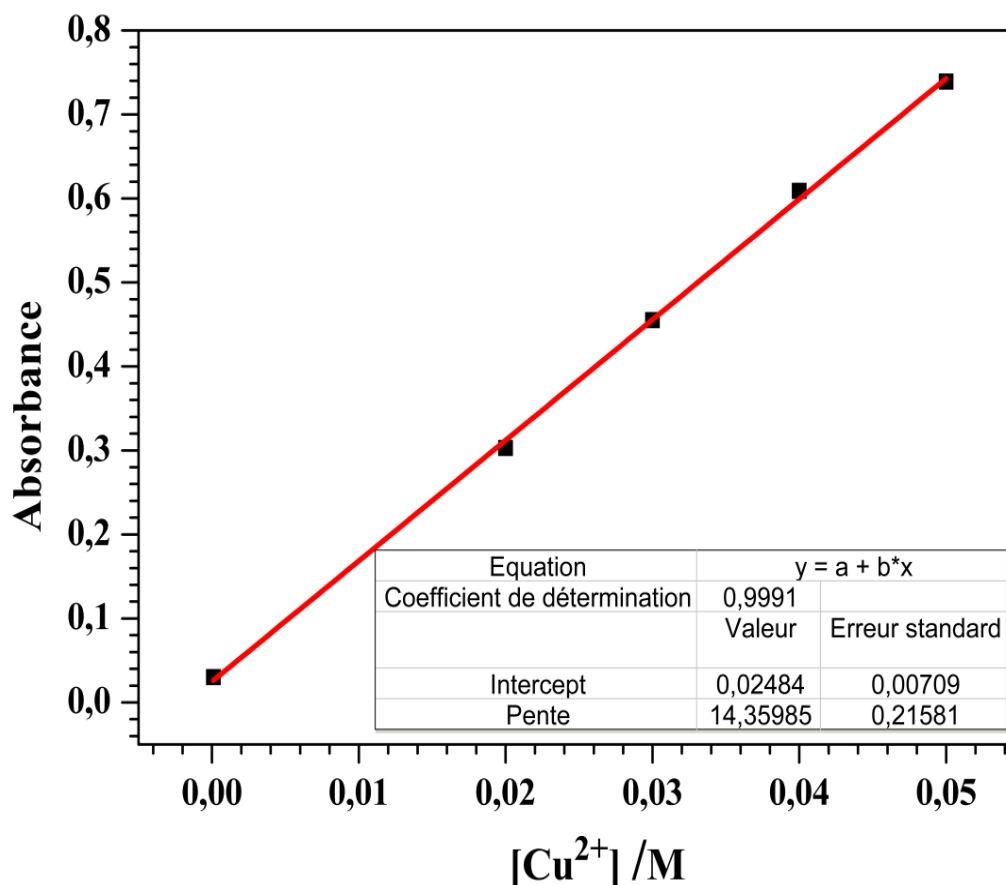


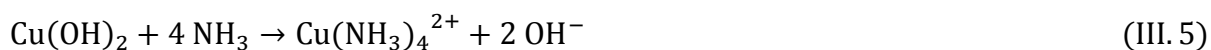
Figure.III.4 : Courbe d'étalonnage d'absorbance en fonction de la [Cu²⁺].

Test de l'absorbance :

La solution de la gravimétrie (0.5M HCl) a été utilisée pour mesurer la concentration des ions cuivriques Cu²⁺ par l'absorbance. Pour cela nous avons constaté la précipitation du Cu(OH)₂ de couleur bleue. Avant la préparation des solutions filles, quelques gouttes d'ammoniaque sont additionnées à la solution pour précipiter la totalité des ions cuivriques (II), pendant la dilution la solution se décolore peu à peu, la réaction chimique suivante a lieu :



Un excès d'ammoniaque rend la solution bleu céleste, ceci est dû à la formation de l'ion complexe cupritétrammine selon la réaction :



Les absorbances à λ_{\max} , de nos échantillons, sont déterminées ; et par conséquent la concentration des ions Cu^{2+} est calculée selon la relation suivante déduite de la courbe d'étalonnage :

$$A = 0.026 C + 14.36 \quad (\text{III. 6})$$

Le tableau.III.3 regroupe les résultats obtenus.

Tableau.III.3 : Valeurs de la concentration des ions cuivriques dans la solution 0.5M HCl en fonction du temps.

Temps (jour)	$[\text{Cu}^{2+}]$ (mol/l)
1	0.0528
2	0.0601
6	0.099
7	0.1881
9	0.2312
13	0.2054
14	0.2552

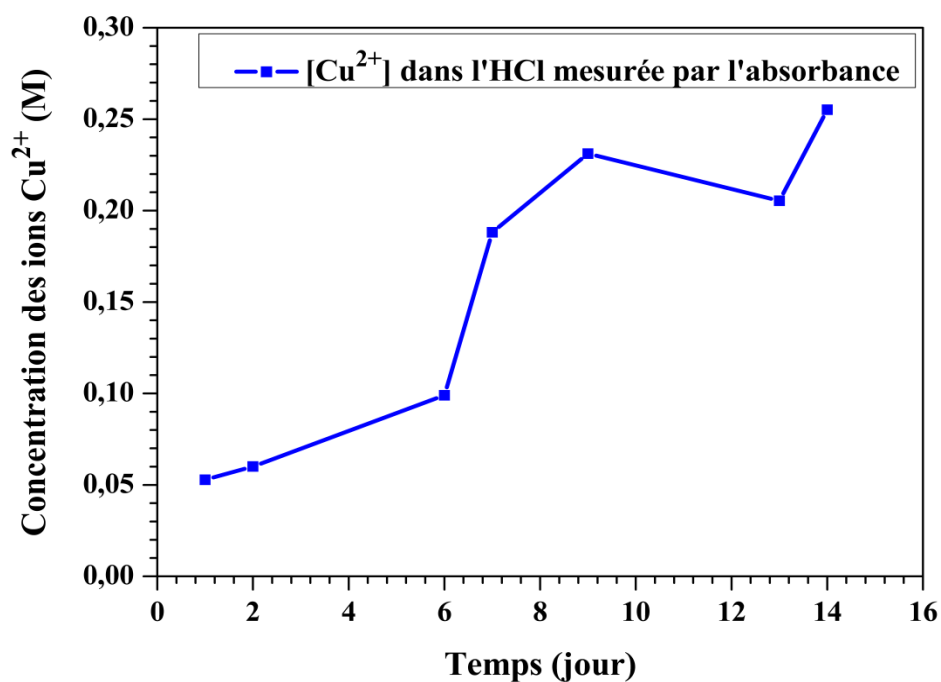


Figure.III.5: Courbe de la $[\text{Cu}^{2+}]$ en fonction du temps.

Les résultats obtenus montrent que la concentration des ions Cu^{2+} augmente avec le temps ; cette augmentation signifie que le cuivre métallique passe en solution, on assiste donc à une forte corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5M.

III.2.4 Mesure le pH

Le pH des solutions est mesuré après étalonnage de l'appareil. Le pH des solutions traitées a été mesuré. Les valeurs du pH mesurés sont regroupées dans le tableau.III.4

Tableau.III.4 : Evaluation du pH en fonction du temps.

Temps (j)	1	2	6	7	9	13	14
pH	0.38	0.49	0.55	1.04	3.07	3.80	3.86

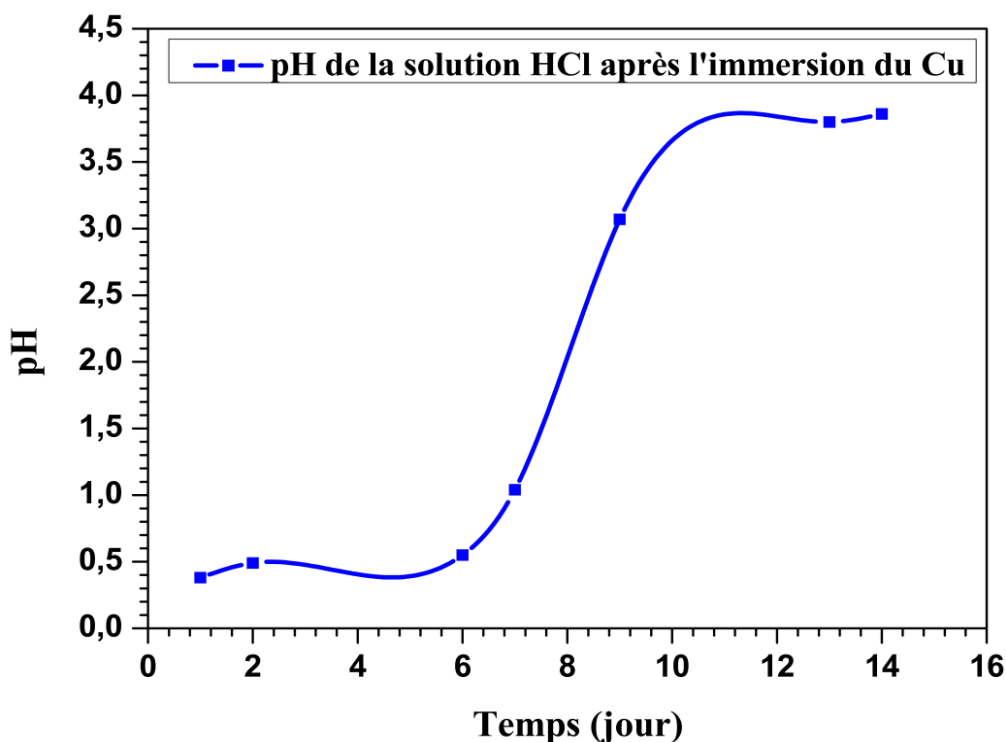


Figure.III.6 : Variation du pH en fonction du temps.

Les valeurs de pH augmentent avec l'augmentation de temps, cette augmentation indique la disparition des ions H^+ au milieu due à leurs réductions selon la réaction suivante :



III.3. Etude électrochimique

III.3.1 Effet de la vitesse de balayage

Une série d'expériences potentiodynamiques, à différentes vitesses de balayage est effectuée sur l'électrodissolution du cuivre dans 0.5 M d'HCl. La figure.III.7 met en évidence trois régions dans la branche anodique répertoriées comme suit :

- La première région «I» : indique que la vitesse de balayage influe et déplace le potentiel de corrosion E_{corr} vers les valeurs les plus électronégatives.
- La deuxième région «II» : montre que toutes branches anodiques sont confondues ce qui explique que le mécanisme de l'électrodissolution du cuivre n'est pas influencé par la vitesse de balayage V_b dans cette région.
- La troisième région «III» : Le balayage à grandes vitesses masque l'effet des ions chlorures du milieu sur la plaque du cuivre. On en déduit donc que les vitesses élevées ne sont pas adéquates pour étudier un système de corrosion.

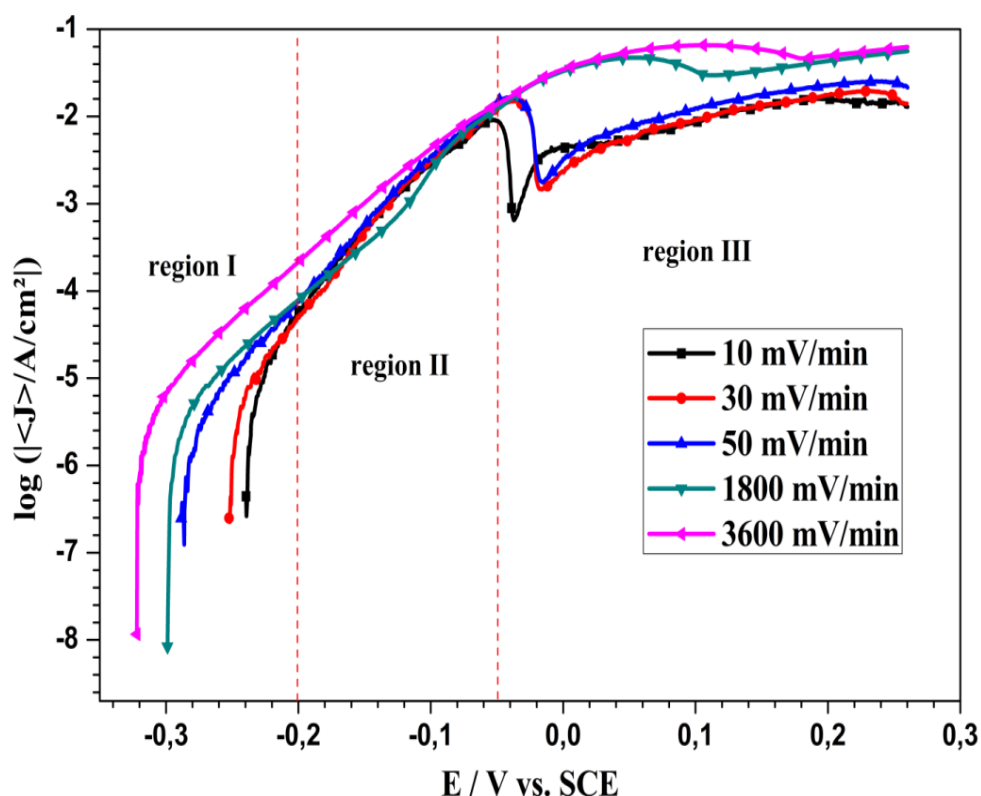


Figure.III.7: Courbes de polarisation anodique du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différentes vitesses de balayage.

Les résultats obtenus à partir du tableau.III.5 révèlent que la densité de corrosion j_{corr} diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage V_b , puis il se stabilise aux vitesses élevées. Les valeurs des pentes anodiques de Tafel β_a obtenus à partir de la dissolution du cuivre dans HCl 0.5 M sont exploré dans l'intervalle de 60 à 75 mV par décade, ce qui est en accord avec d'autres travaux [1–5] .

D'autre part, nous constatons qu'à faibles vitesses de balayage, le système est lent et permet par conséquent aux réactions chimiques (lentes comme rapides) d'avoir lieu, ce qui conduit à la formation des produits de corrosion sur la surface métallique en rendant le potentiel plus noble ; déplacement vers des potentiels les plus électropositifs.

Cependant, aux vitesses de balayage élevées et aux potentiels très anodiques, le film n'a pas le temps nécessaire pour se former et n'est pas consistant, et par conséquent le potentiel à courant nul devient de plus en plus moins noble.

Cette étude nous a permis de retenir la vitesse de 30 mV/min ; celle-ci permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier (effet des ions des chlorures), le système est ainsi considéré dans un état quasi-stationnaire [6–8]. Les grandeurs électrochimiques calculées à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III.5

TableauIII.5 : Paramètres électrochimiques relatifs à différentes vitesses de balayage à la température ambiante.

Vitesse (mV/min)	E_{corr} (mV vs. SCE)	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)
10	-239	20.21	64
30	-252	10.83	63
50	-288	3.6	61
1800	-299	5.25	75
3600	-324	5.637	76

III.3.2 Spectres d'impédances électrochimiques aux potentiels cathodiques

Afin d'assurer une bonne reproductibilité de nos spectres d'impédance ; à chaque essai la solution est maintenue pendant une durée d'une heure au potentiel à circuit ouvert (OCP). Les SIE sont tracés aux potentiels indiqués sur la figure.III.8.

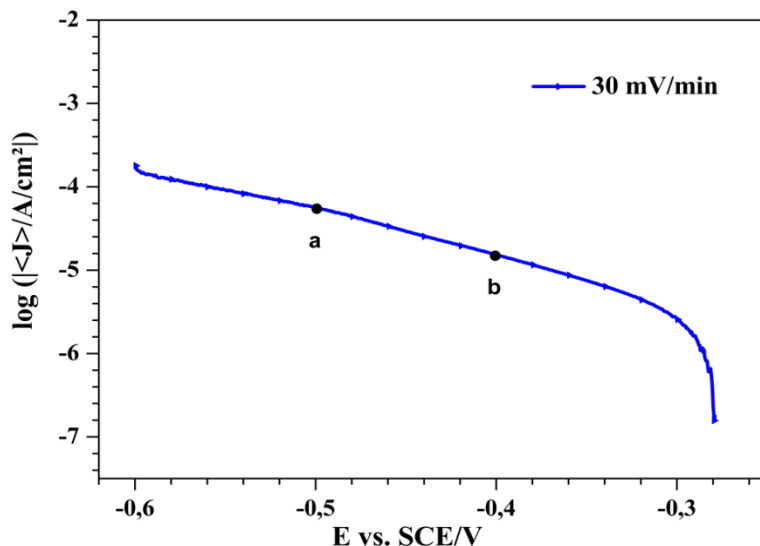


Figure.III.8 : Courbe de polarisation cathodique du cuivre dans le milieu 0,5 M HCl.

Les spectres SIE de la Figure.III.9 sont tracés aux potentiels cathodiques : -0.5 et -0.4 V/ ECS, ils se caractérisent par une seule boucle capacitive bien définie attribuée au transfert de charge.

Le processus cathodique du cuivre dans la solution d'acide chlorhydrique pourrait être décrit par les réactions suivantes [9–11]:

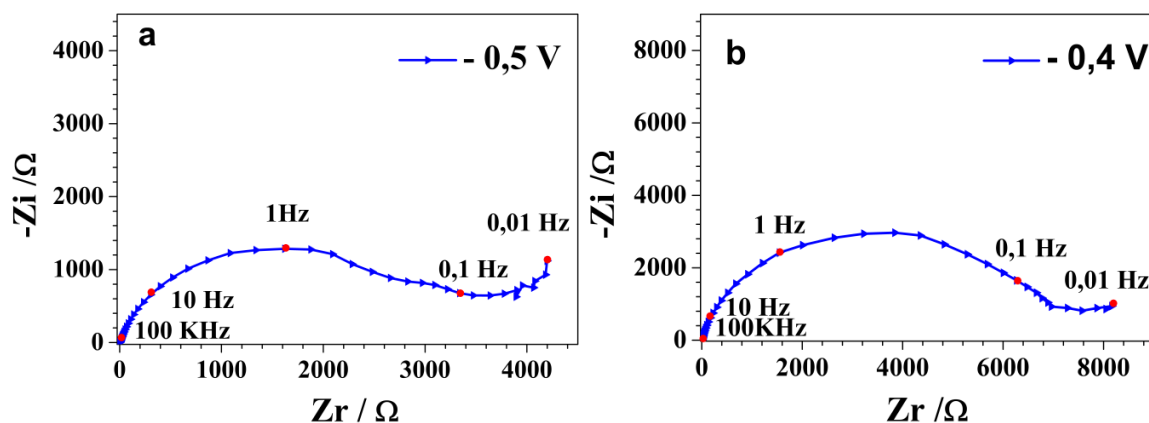


Figure.III.9 : Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl pour deux surtensions cathodiques : a) -0.5 V vs. ECS, b) -0.4 V vs. ECS, à 25°C.

III.3.3 Spectres d'impédances électrochimiques aux potentiels anodiques

De la même manière la courbe de polarisation anodique du cuivre dans 0.5 M de HCl a été réalisée après un temps d'immersion d'une heure. Afin de distinguer les contributions possibles de la région active, des spectres d'impédance électrochimique ont été tracés à différents surtensions anodiques indiqués sur la figure.III.10. Les spectres SIE obtenus sont illustrés par la figure.III.11.

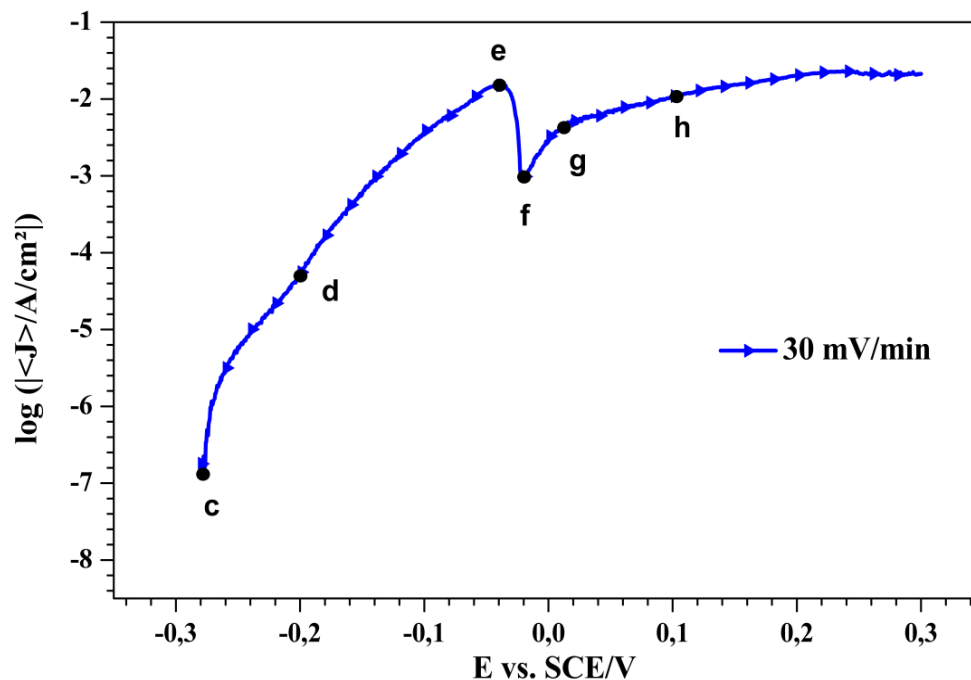


Figure.III.10: Courbe de polarisation anodique du cuivre dans le milieu 0,5 M HCl.

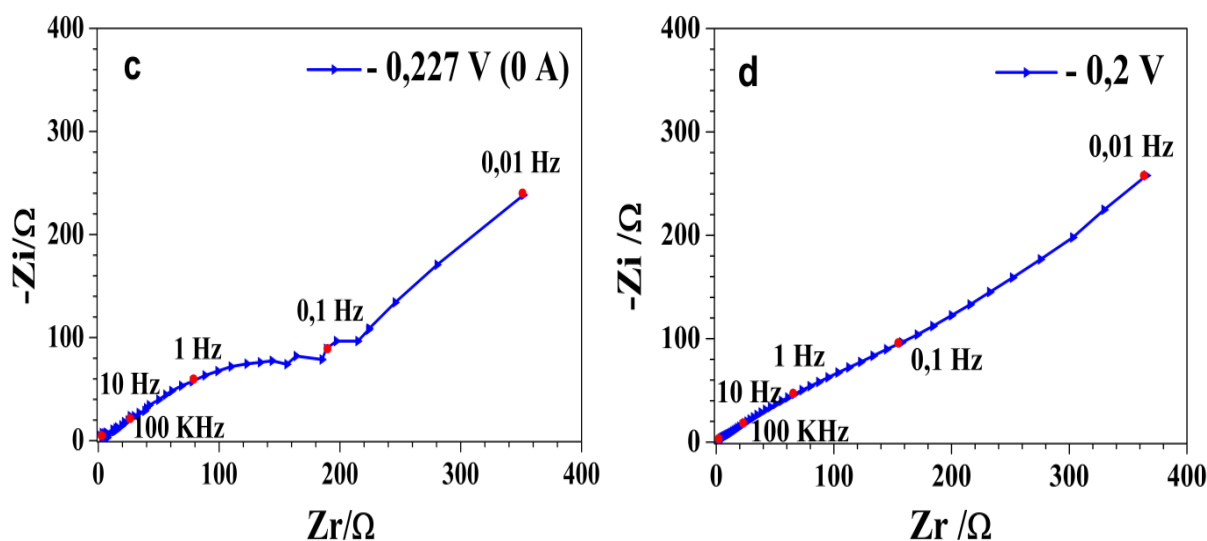


Figure.III.11: Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différents surtensions anodiques: c) 0 A, d) -0.2 V, à 25°C.

Sur la figure.III.11 c apparaissent deux constantes de temps, une boucle capacitive aux hautes fréquences (HF) attribuée au phénomène de transfert de charge, et une résistance de Warburg aux basses fréquences (BF) attribuée au phénomène de diffusion des ions cuivre.

Par contre, la figures.III.11 d montre une seule constante de temps, une résistance de Warburg, témoignant du processus de diffusion des ions. La réaction exprimant le transfert de charge entre le cuivre métallique et la solution corrosive est la suivante [12]:

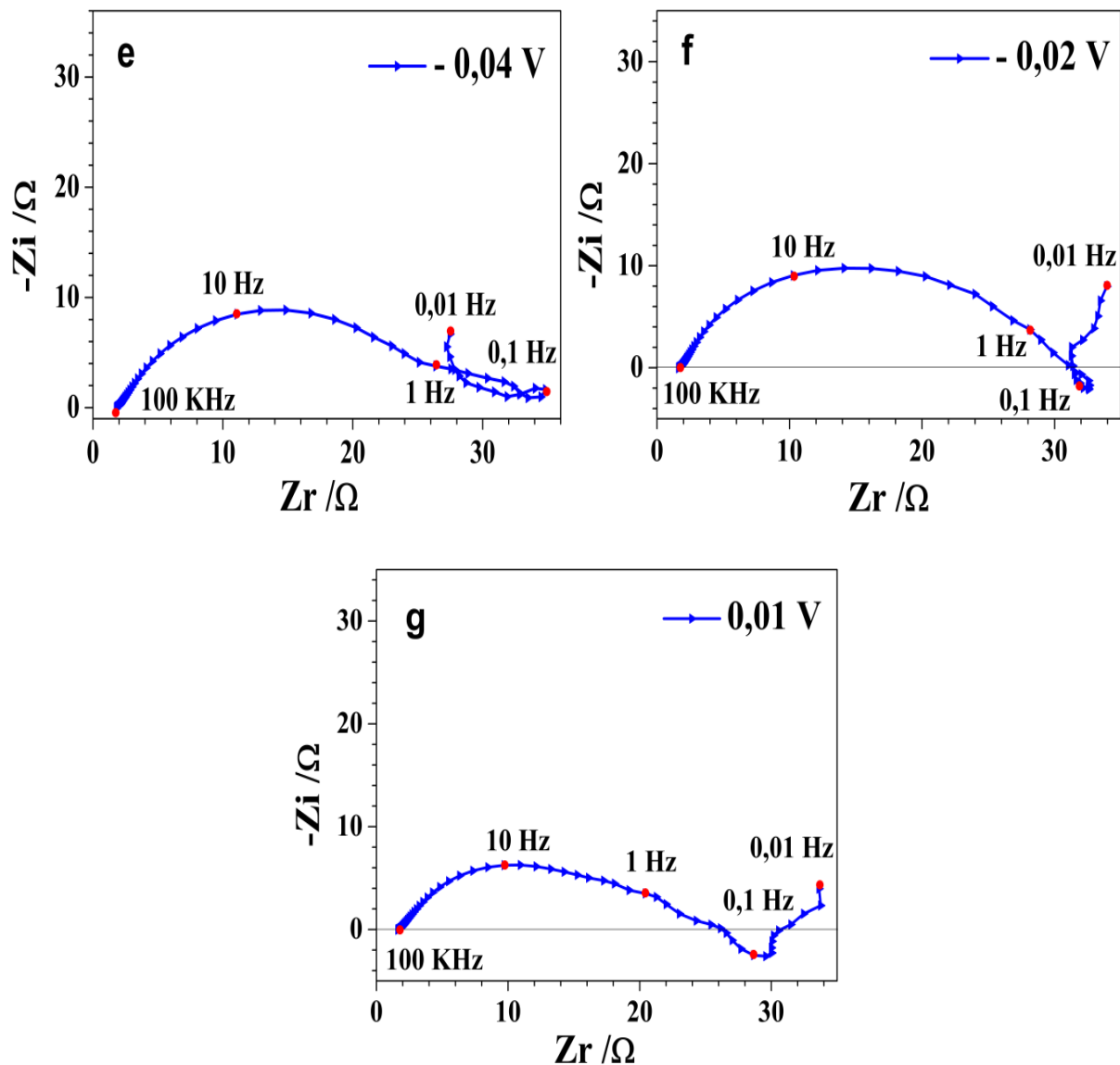


Figure.III.12 : Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différentes surtensions anodiques. e) -0.04 V, f) -0.02 V, g) 0.01 V, à 25°C.

Les diagrammes de Nyquist de la figure.III.12 e, f, g montrent une boucle capacitive aux hautes fréquences, et une boucle inductive aux basses fréquences figure.III.12 e, f. Ce résultat suggère la formation de la couche de CuCl insoluble selon la réaction (III. 11), conséquence d'une accumulation des ions Cl^- au niveau de la surface de cuivre.



La figure.III.12 g présente un demi-cercle dépressif centré sous l'axe des réel « boucle Inductive négative », ce comportement caractérise les électrodes solides qui souvent désigné par la dispersion de fréquence attribué à différents phénomènes physiques tels que la rugosité, les inhomogénéités des surfaces solides, les impuretés, les limites des grains et la distribution des sites actifs en surface. Une partie apparente d'une autre boucle capacitive à basse fréquence dans les trois diagrammes mais elle n'a pas été finie en raison de la formation d'une barrière instable des ions chlorure, L'augmentation de la concentration des ions chlorures dans la solution 0.5 M HCl conduit à l'attaque de la couche de CuCl insoluble, qui se transforme en un complexe $\text{CuCl}_2^-_{\text{ads}}$ soluble [9,10,12–15]:

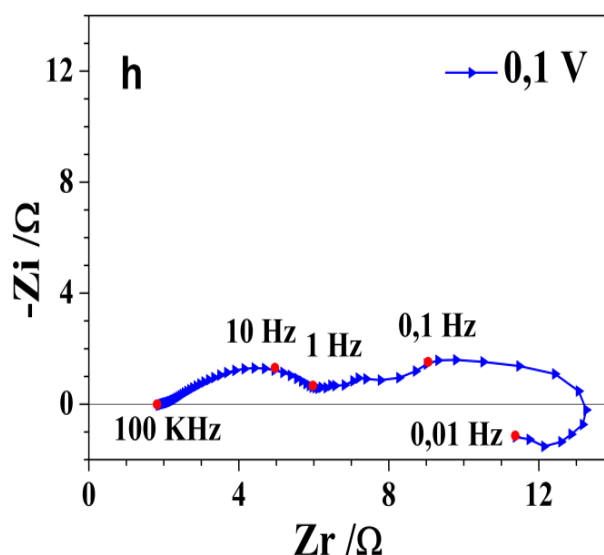


Figure.III.13: Diagrammes d'impédance de Nyquist du cuivre en milieu 0.5 M HCl à différents surtensions anodiques : H) 0.1 V vs. ECS, à 25°C.

La Figure.III.13 h montre deux boucles capacitives à hautes et à moyennes fréquences, et une boucle inductive à basses fréquences ; ce qui signifie que le processus anodique est régi par

un phénomène de diffusion des espèces dissoutes du cuivre ; El-Sayed M. Sherif et d'autres chercheurs [9–11,16,17] ont mentionné qu'une fois le CuCl_2^- est formé sur la surface de l'électrode de cuivre, il diffuse rapidement dans la solution selon la réaction suivante :



III.4. Caractérisation des produits de corrosion

III.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer la morphologies des produits de corrosion sur la surface métallique, les photos MEB ont été prises après une immersion de 4 mois dans l'acide chlorhydrique 0.5 M dans un système fermé et à une température ambiante.

Les micrographies MEB obtenues de la figure.III.14 montrent la dégradation de la surface caractéristique de la dissolution du cuivre, et la formation d'une couche poreuse des produits de corrosion contenant du chlore et recouvre la totalité de la surface. La présence de pores dans la couche témoigne de l'attaque des ions Cl^- .

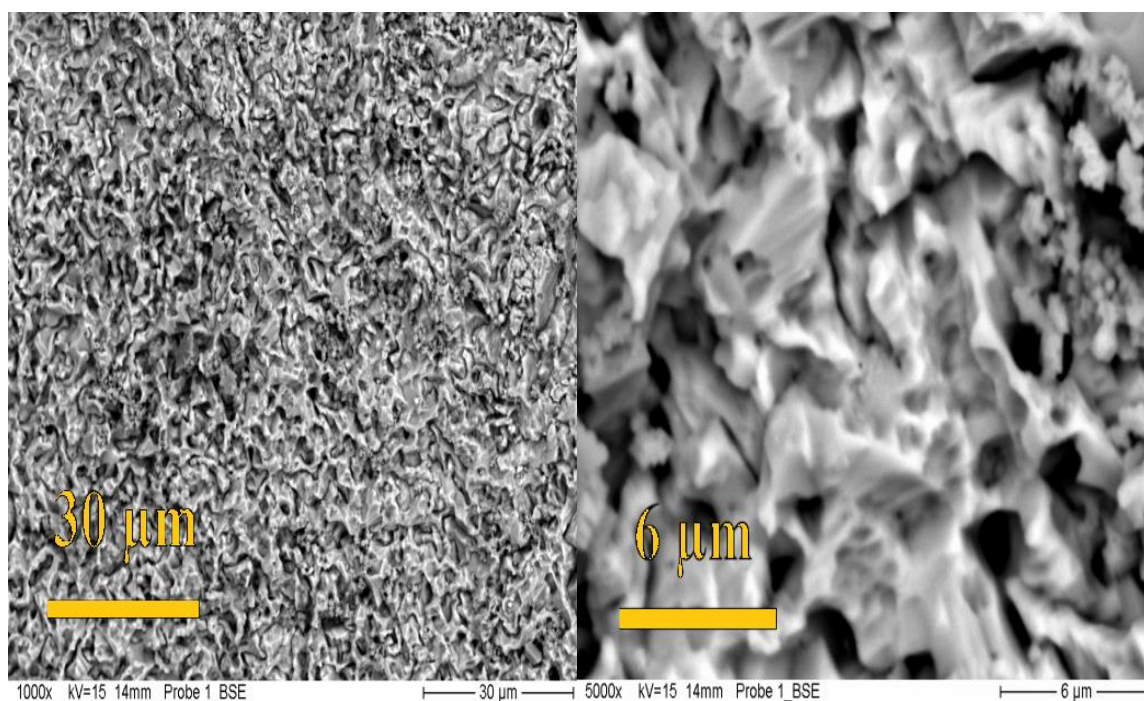


Figure.III.14: Micrographies MEB réalisées après 4 mois d'immersion dans 0.5 M de l'HCl pour le cuivre dans un système fermé et à une température ambiante.

III.4.2. Diffraction aux rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer les phases et la nature des produits de corrosion des échantillons de cuivre avant et après immersion dans une solution de HCl 0,5 M pendant 4 mois.

Les diffractogrammes des RX des échantillons traitées de cuivre corrodés et non corrodés sont présentées par la figure.III.15. Les pics noirs sont apparus dans les échantillons non corrodés (cuivre pur) à $2\theta = 43,29^\circ$ et $50,43^\circ$ correspondent aux plans (1 1 1) et (2 0 0) cuivre [22]. Ces pics n'apparaissent pas dans le diffractogramme corrodé. Egalement, pour les pics communs à $2\theta = 74,13^\circ$ et $89,93^\circ$ correspondent respectivement aux plans (2 2 0) et (3 1 1) du cuivre [22]. Les pics bleu de diffraction à $2\theta = 28,52^\circ$, $32,85^\circ$, $47,44^\circ$, $56,29^\circ$, $76,62^\circ$ et $88,33^\circ$ sont attribués aux plans (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 3 1), (3 1 1) et (4 2 2), caractéristiques de l'espèce CuCl [23].

Les résultats montrent que le seul constituant formé est le chlorure cuivreux CuCl, mais la présence des pics de cuivre dans les échantillons corrodés confirme que la couche du CuCl est poreuse.

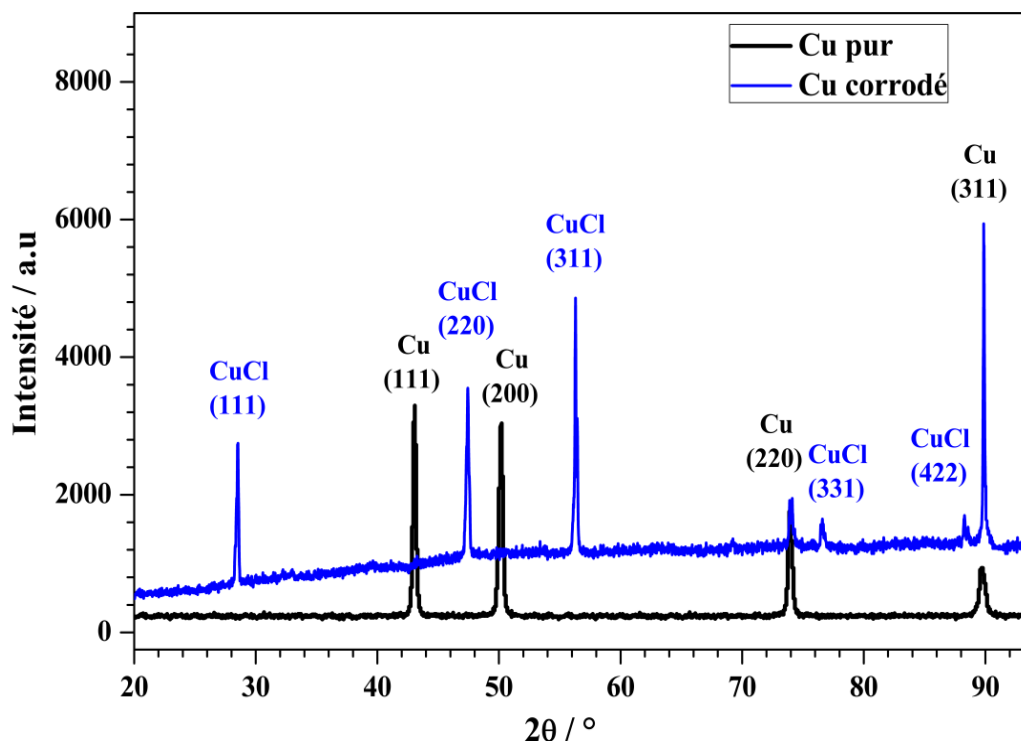


Figure.III.15: Diagramme XRD des échantillons de cuivre non corrodés et corrodés dans une solution de HCl 0,5 M pendant 4 mois, dans un système fermé, à température ambiante.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude systématique sur le comportement électrochimique du cuivre dans 0.5M HCl est présentée. L'utilisation de la gravimétrie, la conductance et l'absorbance montrent qu'il y a une dissolution continue du métal dans le milieu et la formation des produits de corrosion sur la surface. Pour identifier la nature de ces produits, les essais électrochimiques (tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique) nous ont permis d'identifier la présence d'une couche CuCl formée sur le cuivre.

L'analyse de surface par (microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction aux rayons X (DRX)) a mis en évidence la présence d'une couche CuCl poreuse ; celle-ci favorise la diffusion des ions Cu^{2+} dans la solution.

Références

- [1] A. Bakkar, S. Ataya, Corrosion behaviour of stainless steel fibre-reinforced copper metal matrix composite with reference to electrochemical response of its constituents, *Corros. Sci.* 85 (2014) 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.037>.
- [2] T.T. Qin, J. Li, H.Q. Luo, M. Li, N.B. Li, Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1072–1078. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.002>.
- [3] E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3439–3445. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.002>.
- [4] K.F. Khaled, Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 4345–4352. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.002>.
- [5] E.M. Sherif, S.M. Park, Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4665–4673. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.007>.
- [6] K.F. Khaled, N. Hackerman, Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 485–495. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.005>.
- [7] H. Otmacic, E. Stupnisek-lisac, H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.* 52 (2010) 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.026>.
- [8] Y. Yu, D. Zhang, H. Zeng, B. Xie, L. Gao, T. Lin, Synergistic effects of sodium lauroyl sarcosinate and glutamic acid in inhibition assembly against copper corrosion in acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1229–1237. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.034>.
- [9] Y. Yu, D. Zhang, H. Zeng, B. Xie, L. Gao, T. Lin, Synergistic effects of sodium lauroyl sarcosinate and glutamic acid in inhibition assembly against copper corrosion in acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1229–1237.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.034>.
- [10] H. Tian, W. Li, B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3435–3445. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.025>.
- [11] Y. Liu, S. Li, J. Zhang, J. Liu, Z. Han, L. Ren, Corrosion inhibition of biomimetic super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate, *Corros. Sci.* 94 (2015) 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.009>.
- [12] E.S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.064>.
- [13] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M.M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 374–383. <https://doi.org/10.1007/BF01093751>.
- [14] M.M. Antonijević, S.M. Milić, M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1228–1237. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026>.
- [15] D.Q. Zhang, Q.R. Cai, X.M. He, L.X. Gao, G.S. Kim, The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2349–2354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.015>.
- [16] E.M. Sherif, Inhibition of Copper Corrosion Reactions in Neutral and Acidic Chloride Solutions by 5-Ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine as a Corrosion Inhibitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2832–2845.
- [17] H.P. Lee, K. Nobe, Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035–2043. <https://doi.org/10.1149/1.2108335>.
- [18] S. Li, M.T. Teague, G.L. Doll, E.J. Schindelholz, H. Cong, Interfacial corrosion of copper in concentrated chloride solution and the formation of copper hydroxychloride, *Corros. Sci.* 141 (2018) 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.037>.
- [19] Y. Wang, Z. Liu, D. Li, Y. Dong, W. Li, N. Li, The polymeric nanofilm of

- triazinedithiolsilane fabricated by self-assembled technique on copper surface. Part 1: Design route and corrosion resistance, *Corros. Sci.* 98 (2015) 382–390. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.054>.
- [20] E. Repo, E. Ahlberg, L. Murtomäki, K. Kontturi, D.J. Schiffrin, Electrochemistry of surface grafted copper(II) benzoate complexes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6584–6593. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.019>.
- [21] K.M. Ismail, A.M. Fathi, W. a. Badawy, Electrochemical behavior of copper–nickel alloys in acidic chloride solutions, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1912–1925. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.07.004>.
- [22] Y. Wan, M. Chen, W. Liu, X. Shen, Y. Min, Q. Xu, The research on preparation of superhydrophobic surfaces of pure copper by hydrothermal method and its corrosion resistance, *Electrochim. Acta.* 270 (2018) 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.060>.
- [23] a. Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari, Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.003>.

CHAPITRE IV

**ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA
CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU
ACIDE CHLORHDRIQUE 0.5 M PAR LE
p-TOLUENESULFONYLHYDRAZIDE**

IV.1. Introduction

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier à ce problème, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la molécule *p*-toluènesulfonyl hydrazide (*p*-TSH) contre la corrosion du cuivre dans une solution HCl 0,5 M naturellement aérée ; les techniques utilisées sont : la gravimétrie, la mesure de l'oxygène dissous (OD), les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, et enfin le MEB. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée aussi comme une méthode quantique pour étudier les propriétés structurales de la molécule inhibitrice.

IV.2. Etude expérimentale

IV.2.1. Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice de *p*-TSH sur la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5 M par gravimétrie est effectuée à 25°C pour une durée d'immersion de 30 min. Le tableau.IV.1 regroupe les valeurs de vitesse de corrosion (w), l'épaisseur (v) et les valeurs d'efficacité inhibitrice ($IE_w\%$) calculées par mesure des pertes de poids pour différentes concentrations de la molécule.

Tableau.IV.1: Paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte de poids du cuivre dans 0,5 M HCl contenant diverses concentrations de *p*-TSH à 25°C.

$C(p\text{-TSH})$ (mM)	w ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	v (mm A^{-1})	IE_w %
0	2.13	20.83	-
0.1	0.83	8.10	61.09
0.5	0.65	6.34	69.55
1	0.50	4.87	76.61
5	0.20	1.95	90.64

D'après le tableau.IV.1, nous constatons que la vitesse de corrosion ainsi que l'épaisseur de la perte diminuent ce qui traduit l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration en inhibiteur. Une valeur maximale atteinte de l'efficacité est de 90.64 % en présence de 5 mM de *p*-TSH. Ce qui explique à l'échelle microscopique que la molécule *p*-TSH est adsorbée sur la surface, et limite la dissolution du cuivre par blocage des sites actifs. Ces résultats montrent que le *p*-TSH peut être considéré comme un excellent inhibiteur du cuivre en milieu chlorhydrique.

IV.2.2. Effet de la concentration de l'oxygène dissous

Dans l'objectif de voir l'influence de l'oxygène dissous sur le mode d'action de cette molécule; nous avons mesuré la concentration de l'Oxygène dissous (OD) dans la solution corrosive HCl en présence du cuivre; sans et avec l'addition de 5mM de *p*-TSH les paramètres mesurés sont la température (T) et le temps (t).

Dans la première expérience, le temps d'immersion est fixé à 30 min et la température modifiée (Figure.IV.1 a); et pour la deuxième expérience, la température est fixé à $25 \pm 1^\circ$ et le temps d'immersion modifié (Figure.IV.1 b).

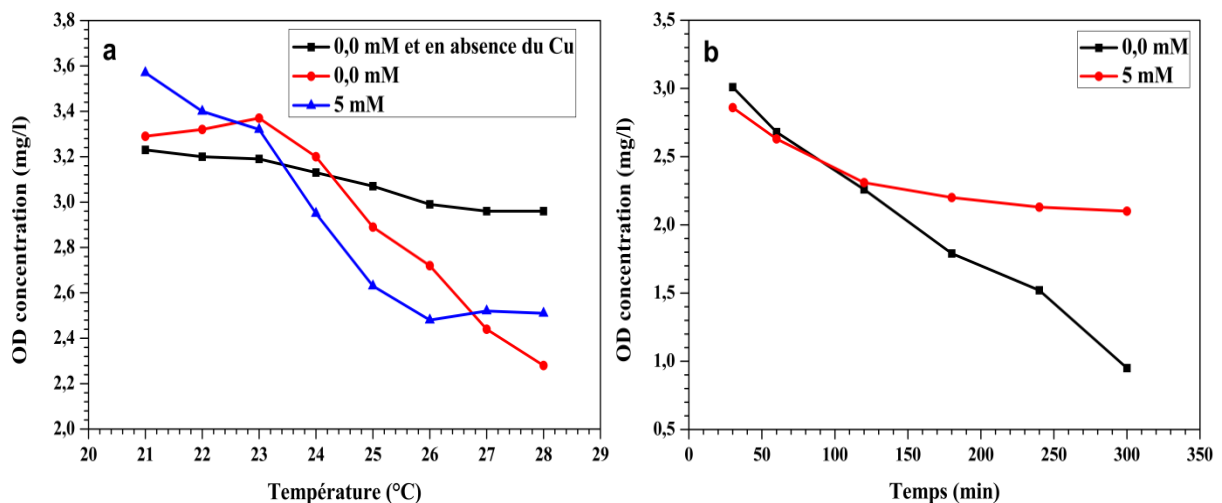


Figure.IV.1: Evolution de la concentration de l'oxygène dissout pour le cuivre dans HCl 0.5 M sans et avec l'addition de 5 mM de *p*-TSH à: (a) différentes températures après 30 min d'immersion; (b) différents temps d'exposition à 25°C

D'après la « Figure.IV.1 a », nous pouvons remarquer que la concentration de l'oxygène dissous « OD » en absence du métal Cu et de l'inhibiteur varie très peu dans le milieu HCl 0.5

M lorsque la température augmente, ce qui explique qu'il n'y a pas de réduction de l'oxygène (voir courbe noire).

D'autre part, « les figure.IV.1 a et b » révèlent que la concentration en OD de la solution diminue progressivement avec l'augmentation de la température et du temps, ce qui indique que le processus cathodique est accéléré. Cependant, en présence de *p*-TSH 5 mM ; la concentration en OD diminue avec le temps et avec l'augmentation de la température ; jusqu'à stabilisation au-delà de 200 min et une température au-dessus de à 26 ° C, ce qui suggère que les molécules de *p*-TSH bloquent les sites cathodiques et inhibent la réduction de l'oxygène sur la surface de cuivre à des températures proche de la température ambiante.

IV.2.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre en milieu HCl 0,5M naturellement aérées à 25 ± 1 ° C, en absence et en présence diverses concentrations de l'inhibiteur *p*-TSH, sont présentées sur la figure.IV.2. Les courbes de polarisation sont tracées après 30 min d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte pour atteindre l'état quasi-stationnaire.

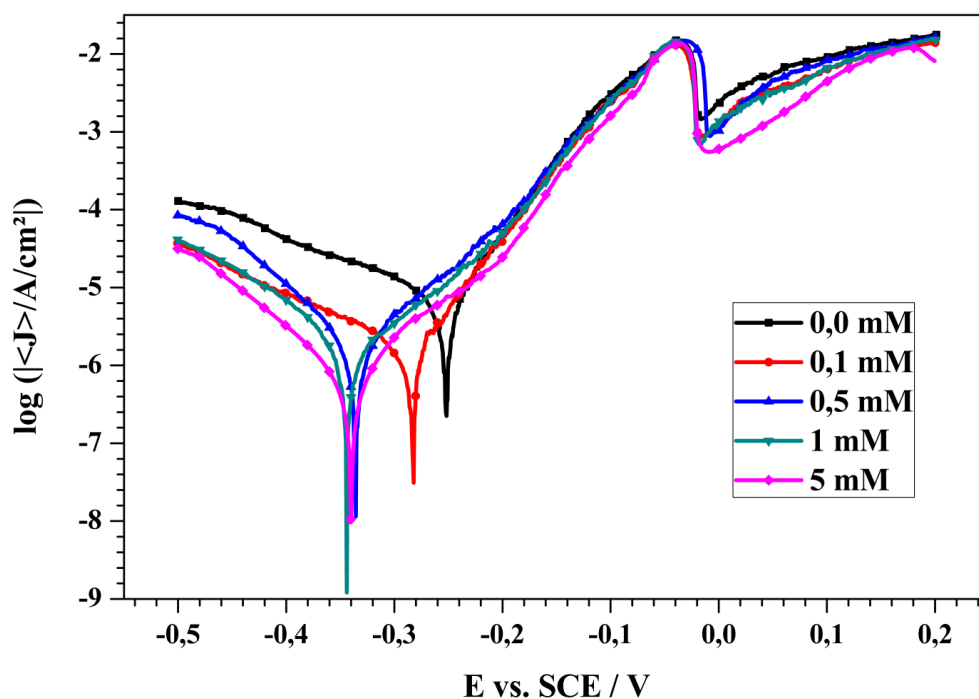


Figure.IV.2: Courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre dans HCl 0.5M en présence et en absence de différentes concentrations de *p*-TSH à 25°C.

En absence de l'inhibiteur, nous remarquons que dans le domaine cathodique, la courbe de polarisation présente un palier de diffusion, cela est dû probablement au transfert d'oxygène de la solution vers l'interface du métal, ce qui conduit ainsi à la réduction de l'oxygène dissous. La réaction cathodique qui traduit la corrosion du cuivre dans la solution acide HCl naturellement aérée, a été décrite par de nombreux auteurs [1–6] comme suit:



Dans le domaine anodique, la courbe révèle que le courant anodique augmente rapidement avec l'augmentation du potentiel appliqué, en raison de la dissolution continue des ions cuivre induite par les attaques des ions chlorures [7]. La dissolution anodique du cuivre dans la solution d'acide chlorhydrique a été également étudiée de manière approfondie [8–12].

En revanche, l'addition de *p*-TSH favorise la formation d'un film protecteur sur la surface du cuivre, ainsi la corrosion est inhibée ; D'autre part les densités de courant cathodiques sont faibles en présence de l'inhibiteur de *p*-TSH, ce qui suggère que la réaction cathodique peut être retardée par la protonation des molécules de *p*-TSH (figure.IV.3) en milieu acide [13]. Ce phénomène est illustré par la Figure.IV.3.

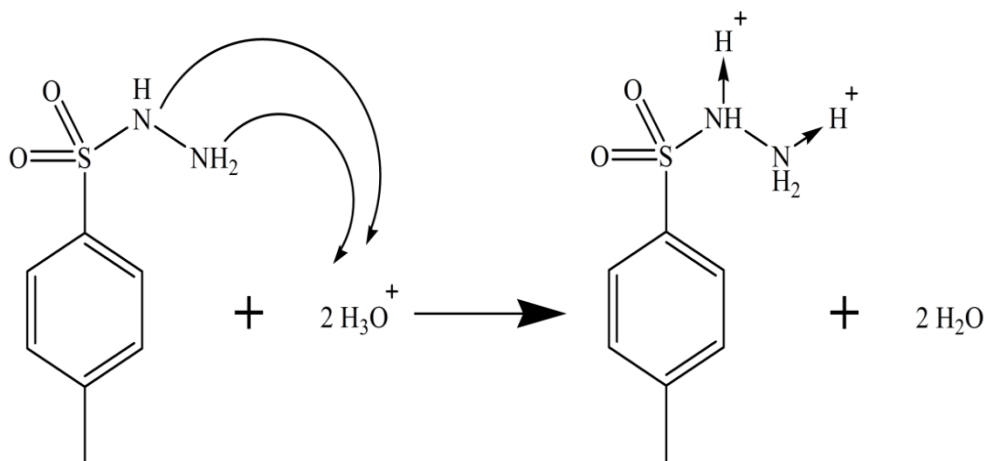


Figure.IV.3: Mécanisme de protonation de la molécule de *p*-TSH en solution acide.

L'adsorption de molécules inhibitrices pourrait être décrite par deux processus [14]. En premier l'adsorption de *p*-TSH via la paire d'électrons non liante de l'atome d'azote [15,16] avec la lacune de l'atome Cu, conséquence la diffusion des ions cuivre est bloqué. Le second processus implique la formation d'un complexe le CuCl_2^- adsorbé sur la surface du cuivre [17]. La fig.IV.4 schématise les mécanismes d'adsorption.

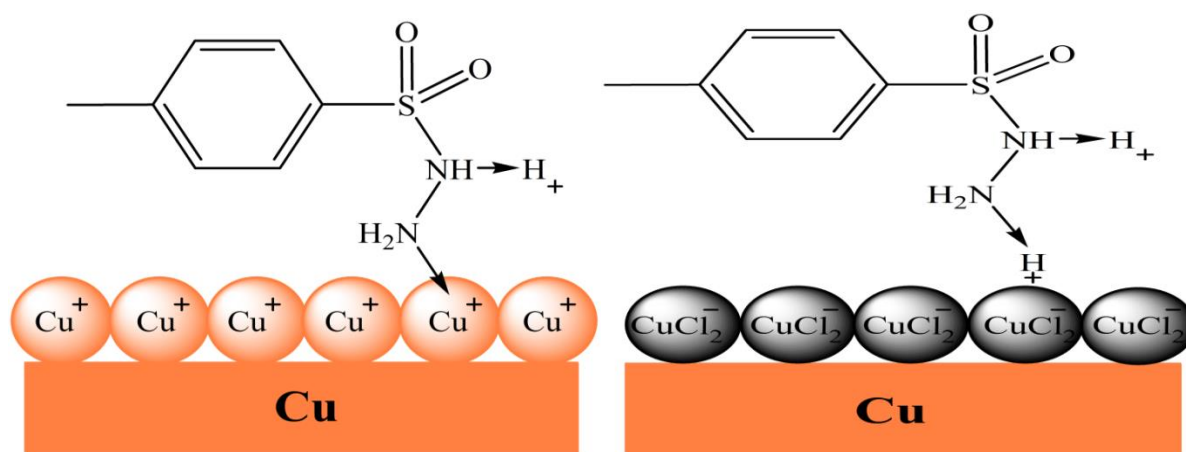


Figure.IV.4: Types de mécanismes d'adsorption anodique.

L'efficacité inhibitrice (IE) et les paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (j_{corr}), et les pentes cathodiques et anodiques de Tafel (β_c , β_a) sont répertoriés dans le tableau.IV.2.

Tableau.IV.2: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans HCl 0,5 M sans et avec différentes concentrations de *p*-TSH à 25°C.

$C(p\text{-TSH})$ (mM)	E_{corr} (mV vs. SCE)	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV dec $^{-1}$)	β_a (mV dec $^{-1}$)	IE (%)
0	-252	10.68	211	62	-
0.1	-283	2.31	177	59	78.37
0.5	-336	2.07	98	77	80.62
1	-344	1.32	98	78	87.64
5	-340	0.74	91	74	93.07

L'examen du tableau.IV.2 montre que la densité de courant de corrosion j_{corr} diminue tandis que la pente cathodique β_c croît avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. D'autre part le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs électrochimiques négatives. Selon la littérature [18–20], si le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur se déplace d'une valeur supérieure à 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur anodique ou cathodique. Dans notre cas, la variation du potentiel est 92 mV. Ce résultat nous amène à dire que le *p*-TSH est un inhibiteur de type cathodique.

IV.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de cuivre en milieu acide chlorhydrique 0,5 M naturellement aérées, sont tracés à différentes concentrations de p-TSH. Ces diagrammes ont été enregistrés au potentiel à circuit ouvert, après 24 heures d'immersion, et sont présentés sur la figure.IV.5.

En l'absence d'inhibiteur, le diagramme EIS représente dans le plan complexe une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle aplati aux hautes fréquences. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [18,21–23]. Aux basses fréquences une ligne droite formant un angle de 45° par rapport à l'axe des réels apparaît, caractéristique du processus de diffusion de type Warburg. Elle traduit la diffusion soit de l'oxygène dissous, soit la diffusion des produits de corrosion (CuCl_2^-) de la surface du cuivre vers la solution à travers un film poreux [8,24,25].

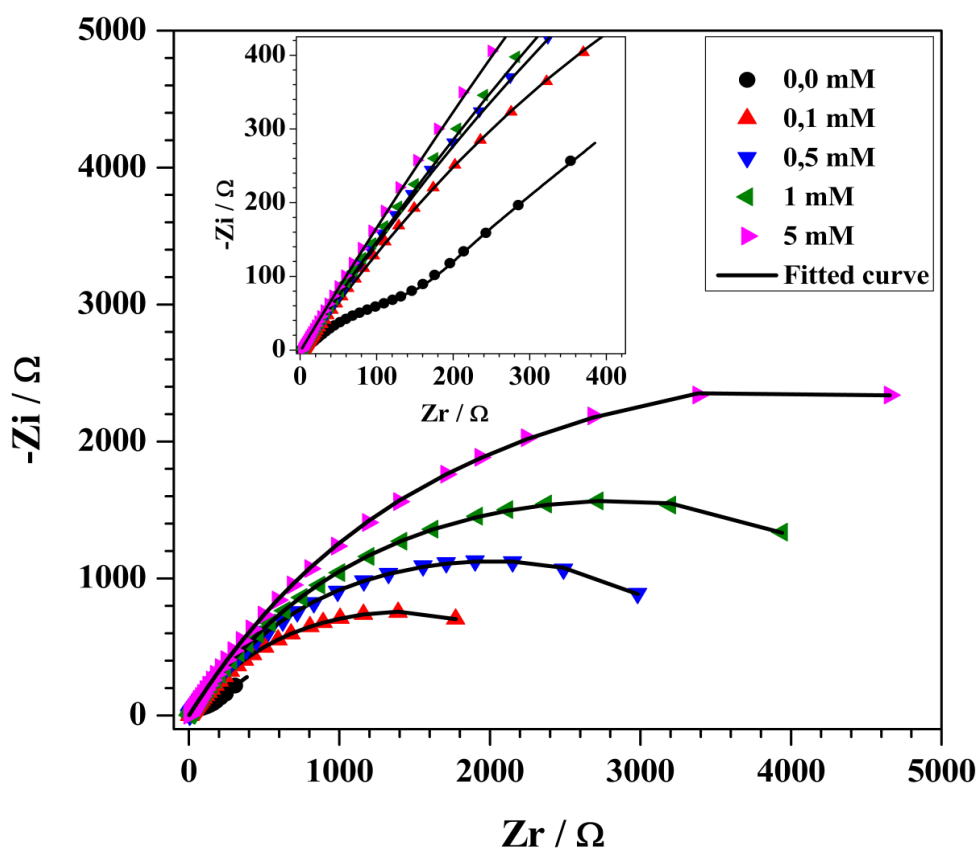


Figure.IV.5: Diagramme de Nyquist pour le cuivre dans HCl 0,5 M en présence de p-TSH à différentes concentrations à 25 ° C.

Dès l'addition de l'inhibiteur *p*-TSH à la solution, l'impédance de Warburg disparaît et la taille du spectre d'impédance augmente. Ceci traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus de transfert de charge à l'interface cuivre/HCl. Ces phénomènes sont modélisés par deux circuits électriques équivalents (Figure.IV.6) [26–29] comprenant des résistances (R) et des capacités de type CPE (Q_{ct} , n). Cette constante de temps du système électrochimique regroupe sans doute à la fois les phénomènes de transferts de charge, et une résistance de Warburg (W) ; mettant ainsi en évidence les phénomènes de diffusion à la surface.

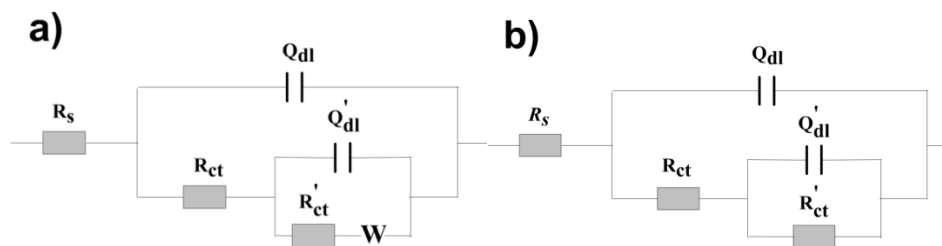


Figure.IV.6 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le diagramme de Nyquist pour le cuivre dans 0,5 M HCl (a) sans *p*-TSH, (b) avec la présence de diverses concentrations de *p*-TSH à 25 ° C.

Les paramètres électrochimiques, et les efficacités inhibitrices calculés à partir des modèles CEE sont groupés dans le tableau.IV.3.

Tableau.IV.3 : Paramètres EIS obtenus en adaptant les diagrammes de Nyquist présentés sur la figure.IV.5 avec les circuits équivalents sur la figure.IV.6 pour le cuivre dans 0,5 M HCl contenant différentes concentrations de *p*-TSH à 25°C.

C (mM)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} (mF cm^{-2})	n_1	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q'_{ct} (mF cm^{-2})	n_2	R'_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	W ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$)	EI (%)
0	1.75	2.97	0.52	314	14.16	1	229.8	81.49	-
0.1	2.87	1.15	0.65	1472	1.45	0.92	1249	-	78.67
0.5	3.52	0.98	0.66	1730	1.15	0.93	1860	-	81.85
1	4.37	0.69	0.68	2555	0.95	0.95	2566	-	87.71
5	5.18	0.67	0.69	4551	0.84	0.96	3504	-	93.10

Au vu des résultats obtenu, nous constatons que les valeurs de résistances R_{ct} et R'_{ct} deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de *p*-TSH. L'efficacité inhibitrice évolue de la même façon que les résistances de transfert de charges (R) et atteint une valeur de

93,10%. les valeur (Q'_{ct}) et (R'_{ct}) sont liés à la couche $CuCl_{ads}$ [30] selon les réactions ci-dessous [8,28]:



Ce dernier indique qu'il existe une compétition cinétique entre la formation d'un film protecteur qui est favorisé par la présence d'ions cuivre et la dissolution du métal par les anions Cl^- . Aussi nous remarquons que les valeurs de Q_{dl} et Q'_{dl} sont inversement proportionnelles à la surface du film adsorbé. Les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} sont donc calculées à partir de l'équation ci-dessous [31]:

$$C_{dl} = \sqrt[n]{Q_{ct} \times R_{ct}^{1-n}} \quad (IV.9)$$

Où Q_{ct} représente l'élément à phase constante (CPE), et n : le coefficient d'inhomogénéité de surface.

plus l'épaisseur du dépôt organique augmente plus la capacité de la double couche diminue, selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz [1,32,33], l'épaisseur du film est déterminée comme suit:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon^{\circ}}{d} A \quad (IV.10)$$

Où ϵ est le constant diélectrique local, ϵ° est la permittivité de l'air, A est la surface de l'électrode et d est l'épaisseur de la couche protectrice.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance obtenus confirment les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique et les mesures gravimétrique.

IV.2.5. Isothermes d'adsorption

Le modèle d'isotherme d'adsorption fournit une bonne compréhension du mécanisme de fixation de l'inhibiteur à la surface du cuivre dans 0,5M HCl naturellement aéré.

Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué en utilisant l'équation (IV.11)

$$\theta = \frac{IE\%}{100} = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (\text{IV. 11})$$

Trois isothermes d'adsorption « Langmuir, Frumkin et Temkin » [34] ont été testées pour sélectionner le modèle approprié. Le meilleur ajustement obéit à l'isotherme d'adsorption de type Langmuir et est calculé par l'équation (IV.12), avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9997$.

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \quad (\text{IV. 12})$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption et C_{inh} est la concentration d'inhibiteur. L'enthalpie standard d'adsorption est calculée à partir de l'équation (IV.13) [34]:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \times \ln(55.5 \times K_{\text{ads}}) \quad (\text{IV. 13})$$

Où 55,5 mol / l est la concentration molaire en eau de la solution [35]. La droite représentée sur la figure.IV.7 est tracée à partir de la relation entre C_{inh}/θ et C_{inh} .

Les grandeurs thermodynamiques K_{ads} et $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$, obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées tableau.IV.4.

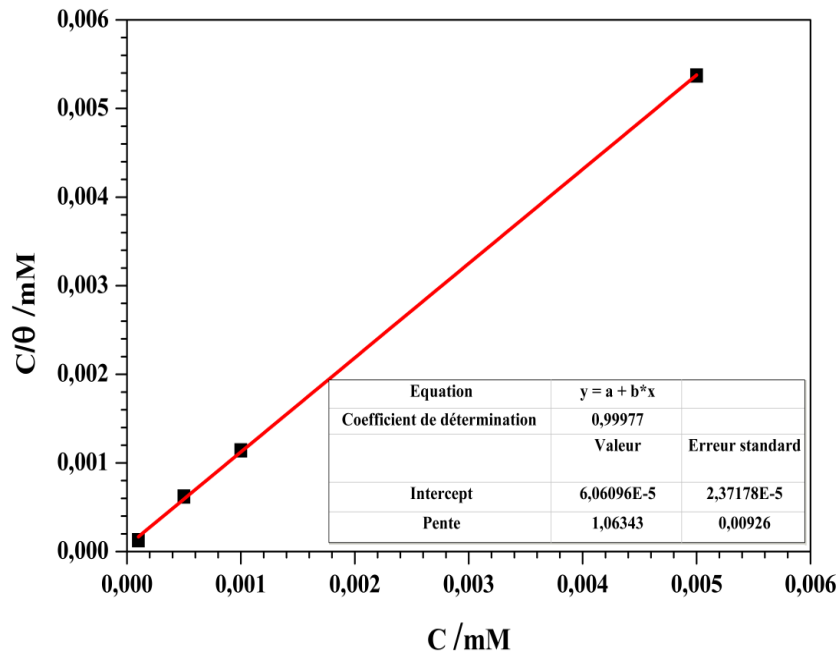


Figure.IV.7: Isotherme d'adsorption de Langmuir de *p*-TSH à la surface du cuivre dans une solution de HCl 0,5 M à 25° C.

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de -20 KJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [12,34,36,37]. Les résultats obtenus d'après le tableau.IV.4 indiquent qu'il y a une adsorption physico-chimie entre le *p*-TSH et la surface du cuivre; les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° assurent la spontanéité du processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Tableau.IV.4: Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption sur le cuivre.

Inhibiteur	K_{ads}	ΔG_{ads}° (kJ/mol)
<i>p</i> -TSH	1.65×10^4	-34.05

IV.2.6. Microscopie électronique à balayage

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué la microscopie électronique à balayage (MEB) sur nos échantillons. Les micrographies du cuivre présentées dans figure.IV.8 ont été obtenues après une immersion à différents temps dans 0.5M HCl en absence et en présence de la concentration optimum de l'inhibiteur *p*-TSH. La surface de l'échantillon en l'absence d'inhibiteur est fortement détériorée après 12 jours d'immersion (Figure.IV.8 a), tandis que l'ajout d'inhibiteur de 5 mM révèle la présence d'un film adhérent et stable, attribué aux molécules de *p*-TSH adsorbées sur la surface du cuivre, pendant 12 jours et 48 heures (Figure.IV.8 b et c). Ce dernier lui conférant une protection contre l'agressivité de l'acide.

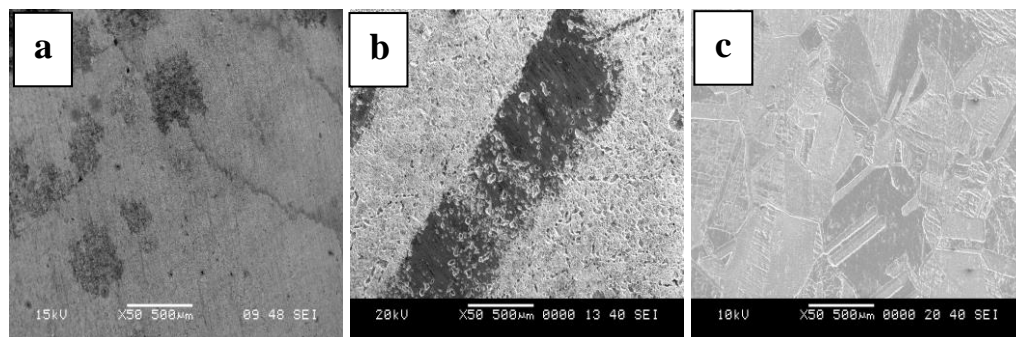


Figure.IV.8: Micrographies MEB d'exposition au cuivre dans (a) 0,5 M HCl + 5 mM de *p*-TSH pendant 48 heures, (b) 0,5 M HCl + 5 mM de *p*-TSH pendant 12 jours, (c) 0,5 M HCl pendant 12 jours.

IV.3. Calculs quantique

IV.3.1. Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire

La structure optimisée et la distribution des densités électroniques des orbitales des HOMO (orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée) et de la LUMO (orbitale moléculaire la plus basse en énergie inoccupée par un électron) de l'inhibiteur *p*-TSH sont présentées sur la Figure.IV.9. La densité électronique d'orbitale est fortement liée aux propriétés de l'activité de l'inhibiteur [38], alors que l'énergie HOMO (E_{HOMO}) indique la capacité de la molécule de donner une paire d'électrons à un réactif électrophile [39,40]. Tandis que l'énergie LUMO (E_{LUMO}) a révélé la tendance de la molécule à accepter les électrons du métal [1,41].

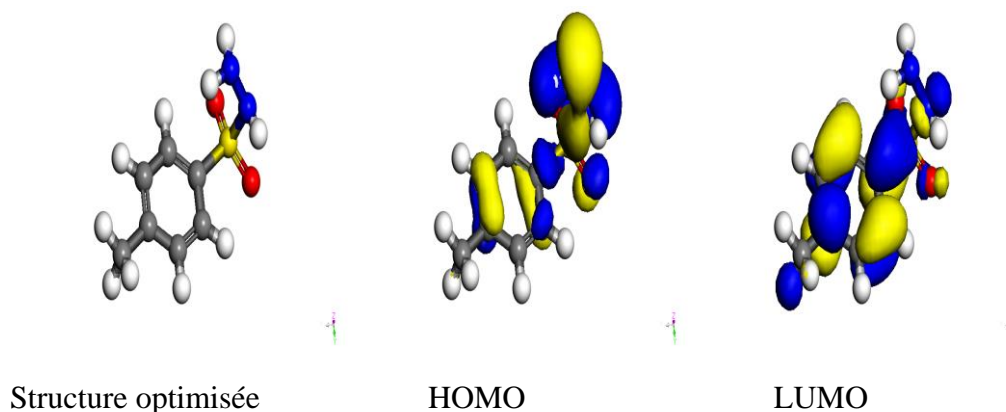


Figure.IV.9: Orbitale moléculaire de l'inhibiteur *p*-TSH en milieu HCl.

Comme indiqué dans tableau.IV.5 et d'après la littérature, le théorème de Koopmans prouve que le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont égaux aux valeurs négatives de E_{HOMO} et E_{LUMO} , respectivement [42,43], comme il est indiqué dans les équations (IV.14) et (IV.15):

$$A = -E_{HOMO} \quad (IV.14)$$

$$I = -E_{LUMO} \quad (IV.15)$$

L'écart d'énergie (ΔE), l'électronégativité absolue (χ) et la dureté absolue (η) ont été déterminés par les équations de Pearson (IV.16), (IV.17) et (IV.18) [44], qui a rapporté que les concepts d'absolu l'électronégativité et la dureté absolue sont tout à fait compatibles avec l'orbitale moléculaire:

Chapitre IV : Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5 M HCl par le *p*-touluènesulfonyl hydrazide

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (IV.16)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (IV.17)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (IV.18)$$

La fraction des électrons transférés (ΔN) décrit que Cu et l'inhibiteur sont réunis, ainsi que les électrons qui passent de χ_{inh} inférieur à χ_{Cu} supérieur de sorte que les potentiels chimiques devenaient égaux, notons également que la douceur (σ) est simplement identifiée comme l'inverse de la dureté. Ces quantités ont également été calculées par les équations de Pearson suivantes (IV.19), (IV.20) [45,46] :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Cu} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Cu} - \eta_{inh})} \quad (IV.19)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (IV.20)$$

Où $\chi_{Cu} = 4.48$ eV/mol est la valeur théorique de l'électronégativité du cuivre [45], et $\eta_{Cu} = 0$ eV/mol est la dureté globale en tenant compte du fait que pour une masse métallique $I = A$ [47].

Tableau.IV.5. Paramètres chimiques quantiques de l'inhibiteur *p*-TSH.

Paramètres quantiques	<i>p</i> -TSH inhibiteur
E_{HOMO} (eV)	-6.298
E_{LUMO} (eV)	-2.188
ΔG_{gap} (eV)	4.110
$I = -E_{HOMO}$ (eV)	6.298
$A = -E_{LUMO}$ (eV)	2.188
χ (eV)	4.243
η (eV)	2.055
σ	0.487
ΔN	0.057

Les inhibiteurs les plus efficaces sont les composés organiques ayant les valeurs les plus faibles de l'énergie d'intervalle (ΔE) [48,49]. Dans le tableau.IV.5, la molécule de *p*-TSH montre une bonne performance comme inhibiteur de corrosion du cuivre.

IV.3.2. Densité électronique et les charges de Mulliken

Afin d'inspecter la corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur de *p*-TSH et son effet sur le cuivre, les propriétés de densité électronique ont été exécutées et le résultat est montré sur la figure.IV.10.

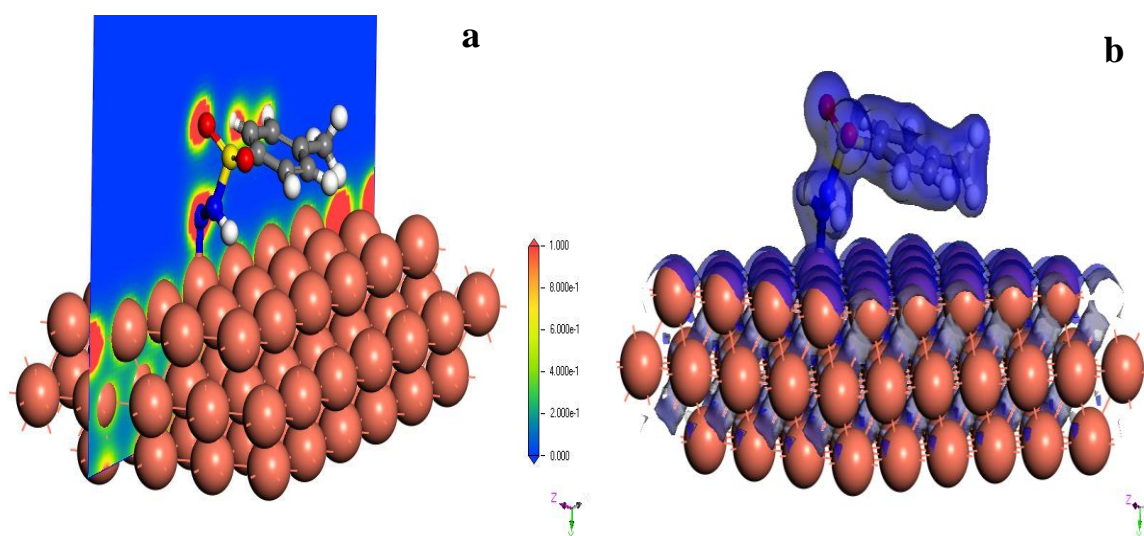


Figure.IV.10: Densité électronique de *p*-TSH : (a) 2D, (b) 3D.

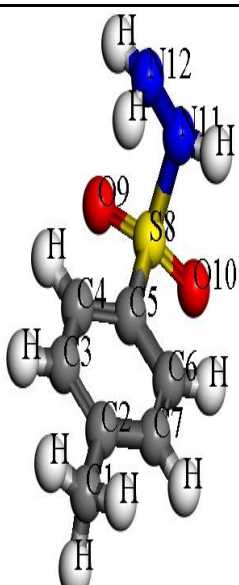
De plus, la profondeur du chevauchement de la densité électronique (Figure.IV.10 a) a montré que le type de la liaison formé est une liaison dative N-Cu, qui est clairement indiqués par la redistribution des charges des atomes N et Cu correspondants. Les régions rouge et jaune indiquent une augmentation de la charge électronique sur l'atome d'azote (N), tandis que les régions en vert indiquent une diminution de la charge électronique sur l'atome de cuivre (Cu). De manière concluante les atomes de Cu perdent des électrons lorsque les atomes N de la molécule inhibitrice gagnent les électrons. L'isosurface représentée sur la figure.IV.10 b a été construite une seule densité électronique totale pour le système «*p*-TSH / Cu» et présenté une zone de liaison, ce qui confirme le résultat précédent. L'énergie d'adsorption a été calculée selon l'équation (IV.21):

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{complex+HCl solvent}} - (E_{\text{Cu+HCl solvent}} + E_{\text{inhibitor+HCl solvent}}) \quad (\text{IV. 21})$$

Chapitre IV : Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5 M HCl par le p-toluènesulfonyl hydrazide

Où $E_{\text{complex+solution}}$ est l'énergie totale du système (Cu-inhibiteur), $E_{\text{Cu+solution}}$ et $E_{\text{inhibitor+solution}}$ sont l'énergie totale du cuivre et de l'inhibiteur moléculaire libre, respectivement. Toutes ces énergies a été calculée dans un solvant d'HCl. L'acquisition de la valeur de l'énergie d'adsorption E_{ads} pour la molécule de *p*-TSH sur la surface du cuivre s'est avérée être d'environ -76 KJ / mol, ce qui indique donc que l'inhibiteur *p*-TSH a fait une forte adsorption sur la surface du cuivre, ce dernier est concorde avec les résultats électrochimiques trouvés. D'un autre côté, l'analyse de la population Mulliken nous a permis de déterminer les charges partielles de chaque atome de molécule inhibitrice avant et après l'adsorption sur la surface du cuivre (Tableau.IV.6).

Tableau.IV.6: Charges atomiques de Mulliken avant et après l'adsorption de *p*-TSH sur la surface du cuivre (111).

<i>p</i> -TSH inhibiteur	Atomes	Avant l'adsorption	Après l'adsorption
	C (1)	-0.340	-0.350
	C (2)	0.085	0.089
	C (3)	-0.090	-0.083
	C (4)	-0.064	-0.070
	C (5)	-0.252	-0.265
	C (6)	-0.053	-0.054
	C (7)	-0.090	-0.086
	S (8)	1.318	1.342
	O (9)	-0.638	-0.625
	O (10)	-0.640	-0.622
	N (11)	-0.401	-0.415
	N (12)	-0.332	-0.382

La comparaison entre les charges atomiques avant et après l'adsorption a montré une redistribution aux charges partielles des atomes suivant C (1), C (2), C (4), C (5), C (6), S (8), N (11), N (12), ces derniers ont attiré les électrons des autres atomes. On en déduit également que N (12) est l'atome le plus attractif et le plus facile à donner ses électrons à l'orbitale inoccupée du cuivre [50] pour former un de liaison coordonné.

IV.3.3. Densité d'états

La densité d'états (DOS) est définie comme le nombre d'états différents à un niveau d'énergie spécifique, ce qui permet d'occuper les sites donneurs. Le DOS, le PDOS (la densité partielle d'états) du système *p*-TSH / Cu (111), et le niveau de Fermi qui a été trouvé à 0 eV pour toutes les données ont relevé sur la figure.IV.11et 12. Les courbes DOS de *p*-TSH, Cu et *p*-TSH / Cu montrent une déformation dans la courbe du cuivre avant et après adsorption de la molécule inhibitrice, suggérant qu'il y a un chevauchement entre deux orbitales. La courbe PDOS indique que l'inhibiteur s'adsorber fortement sur la surface du Cu (111), où une liaison N-Cu covalente (dative) se former en partageant les électrons d'orbitale p de la molécule *p*-TSH avec l'orbitale d du cuivre (orbite vacante).

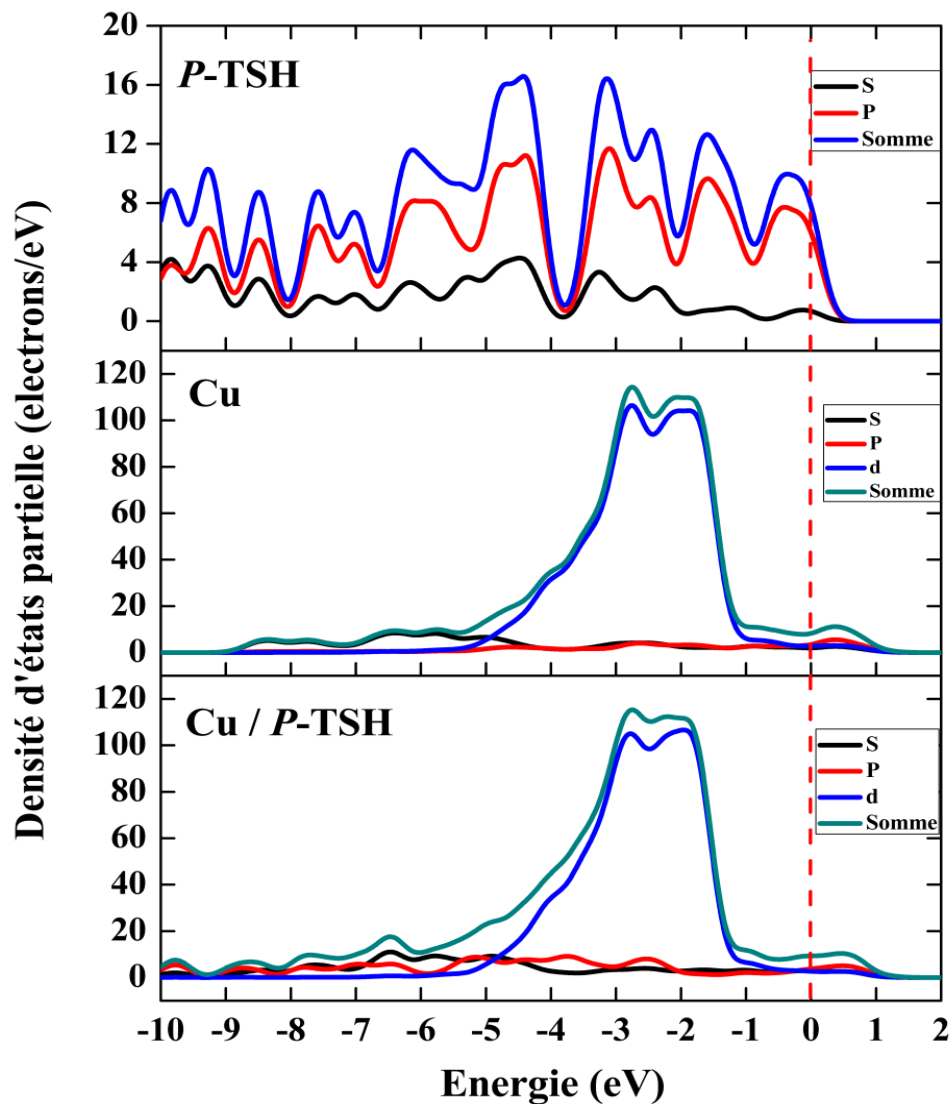


Figure.IV.11: Densités d'états partielles de *p*-TSH adsorbé sur la surface de Cu (111).

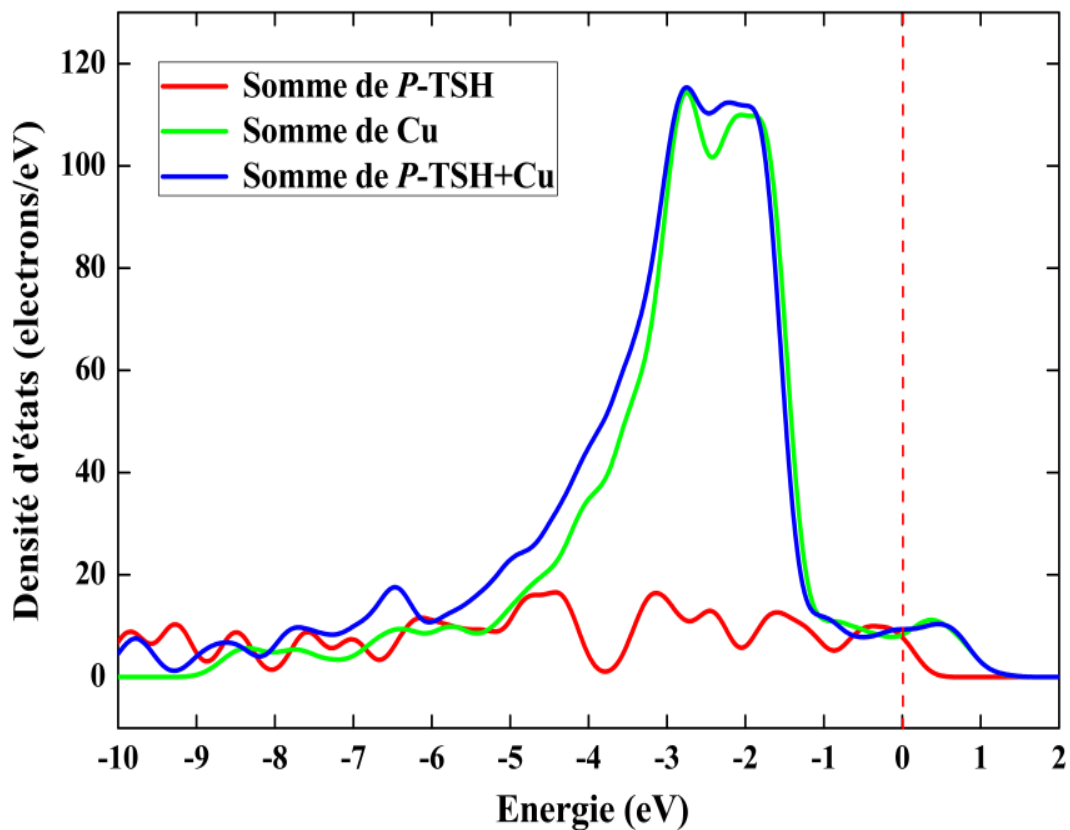


Figure.IV.12: Densités d'états totales de *p*-TSH adsorbé sur la surface de Cu (111).

IV.4. Conclusion

Le *p*-toluènesulfonylhydrazide (*p*-TSH) agit comme un bon inhibiteur de la corrosion du cuivre dans une solution de 0,5M HCl naturellement aéré. Le résultat électrochimique a montré que l'efficacité de protection augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur qui dépasse le 93 % en présence de 5 mM de *p*-TSH. Ce dernier agit principalement comme un inhibiteur de type cathodique. Le processus d'adsorption obéit au modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les paramètres d'adsorption thermodynamique indiquent une adsorption physico-chimie, tandis que les résultats de la microscopie électronique à balayage ont montré une protection positive de la surface du cuivre par l'inhibiteur pendant plusieurs jours (jusqu'à 12 jours).

Les calculs de la chimie quantique nous ont permis de mettre en évidence l'adsorption de *p*-TSH sur la surface du cuivre via une liaison dative Cu-N, ce qui confirme les résultats observés expérimentalement.

Références

- [1] H. Tian, W. Li, B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3435–3445. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.025>.
- [2] E.M. Sherif, S.-M. Park, Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4665–4673. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.007>.
- [3] Sudheer, M.A. Quraishi, Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 70 (2013) 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.025>.
- [4] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, L.-X. Gao, K.Y. Lee, Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3615–3621. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.007>.
- [5] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1371–1378. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.013>.
- [6] Y. Yu, D. Zhang, H. Zeng, B. Xie, L. Gao, T. Lin, Synergistic effects of sodium lauroyl sarcosinate and glutamic acid in inhibition assembly against copper corrosion in acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 1229–1237. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.034>.
- [7] E.M. Sherif, S.-M. Park, Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 6556–6562. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.047>.
- [8] H.P. Lee, K. Nobe, Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035–2043. <https://doi.org/10.1149/1.2108335>.
- [9] C. Deslouis, O.R. Mattos, M.M. Musiani, B. Tribollet, Comments on mechanisms of copper electrodeposition in chloride media, *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 2781–2783. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85099-K](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85099-K).

- [10] O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, Mass-Transport Study for the Electrodeposition of Copper in 1M Hydrochloric Acid Solution by Impedance, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2825. <https://doi.org/10.1149/1.2220917>.
- [11] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corros. Sci.* 46 (2004) 3031–3040. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.04.012>.
- [12] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, G.S. Kim, The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2349–2354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.015>.
- [13] I. Milošev, N. Kovačević, J. Kovač, A. Kokalj, The roles of mercapto, benzene and methyl groups in the corrosion inhibition of imidazoles on copper: I. Experimental characterization, *Corros. Sci.* 98 (2015) 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.006>.
- [14] Sudheer, M.A. Quraishi, Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 70 (2013) 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.025>.
- [15] K.F. Khaled, M.A. Amin, N.A. Al-Mobarak, On the corrosion inhibition and adsorption behaviour of some benzotriazole derivatives during copper corrosion in nitric acid solutions: a combined experimental and theoretical study, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 601–613. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-0035-8>.
- [16] M.M. Antonijević, S.M. Milić, M.B. Petrović, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1228–1237. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026>.
- [17] L. Guo, C. Qi, X. Zheng, R. Zhang, X. Shen, S. Kaya, Toward understanding the adsorption mechanism of large size organic corrosion inhibitors on an Fe(110) surface using the DFTB method, *RSC Adv.* 7 (2017) 29042–29050. <https://doi.org/10.1039/C7RA04120A>.
- [18] Y. Qiang, S. Zhang, L. Guo, X. Zheng, B. Xiang, S. Chen, Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper

- corrosion in sulfuric acid, *Corros. Sci.* 119 (2017) 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.021>.
- [19] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corros. Sci.* 73 (2013) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.017>.
- [20] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M.R. Jalali, A. Mosavizade, Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves, *Corros. Sci.* 62 (2012) 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.003>.
- [21] M. Ferhat, A. Benchettara, S.E. Amara, D. Najjar, Corrosion behaviour of Fe-C alloys in a sulfuric medium, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1059–1068.
- [22] L. Hu, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Electrochemical and thermodynamic investigation of diniconazole and triadimefon as corrosion inhibitors for copper in synthetic seawater, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2891–2896. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.038>.
- [23] M. Ferhat, A. Benchettara, S.E. Amara, Effect of Copper on Passivity and Corrosion Behavior of Fe-xC-5Cu Alloy, *J. Fundam. Appl. Sci.* 6 (2015) 92. <https://doi.org/10.4314/jfas.v6i1.8>.
- [24] Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values, *CORROSION.* 53 (1997) 389–398. <https://doi.org/10.5006/1.3280482>.
- [25] W.J. Guo, S.H. Chen, B.D. Huang, H.Y. Ma, X.G. Yang, Protection of self-assembled monolayers formed from triethyl phosphate and mixed self-assembled monolayers from triethyl phosphate and cetyltrimethyl ammonium bromide for copper against corrosion, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.089>.
- [26] D. Kong, A. Xu, C. Dong, F. Mao, K. Xiao, X. Li, D.D. Macdonald, Electrochemical investigation and ab initio computation of passive film properties on copper in anaerobic sulphide solutions, *Corros. Sci.* 116 (2017) 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.010>.

- [27] G.L.F. Mendonça, S.N. Costa, V.N. Freire, P.N.S. 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, *Corros. Sci.* 115 (2017) 41–55. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012>.
- [28] E.M. Sherif, S.M. Park, Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4665–4673. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.007>.
- [29] Z. Wang, Y. Gong, C. Jing, H. Huang, H. Li, S. Zhang, F. Gao, Synthesis of dibenzotriazole derivatives bearing alkylene linkers as corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution: A new thought for the design of organic inhibitors, *Corros. Sci.* 113 (2016) 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.005>.
- [30] J.-P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella, Copper electrodisolution in 1M HCl at low current densities. I. General steady-state study, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 2469–2483. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10155-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10155-4).
- [31] H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, B. Hammouti, Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl medium, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.039>.
- [32] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472–1481. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.015>.
- [33] Z. Zhang, N.C. Tian, X.D. Huang, W. Shang, L. Wu, Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in 0.5 M HCl solution by indigo carmine and some cationic organic compounds: experimental and theoretical studies, *RSC Adv.* 6 (2016) 22250–22268. <https://doi.org/10.1039/C5RA25359D>.
- [34] F.M. Donahue, K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 886. <https://doi.org/10.1149/1.2423723>.
- [35] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 420–

426. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.033>.
- [36] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 919–925. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026>.
- [37] S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276–289. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.041>.
- [38] A. Ignaczak, J.A.N.F. Gomes, Interaction of halide ions with copper: the DFT approach, *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 609–615. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00603-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00603-3).
- [39] G. Karthik, M. Sundaravadivelu, Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by levetiracetam drug, *Egypt. J. Pet.* 25 (2016) 481–493. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.10.009>.
- [40] I.A. Fedorov, Y.N. Zhuravlev, V.P. Berveno, Electronic structure and chemical bond in naphthalene and anthracene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 5679. <https://doi.org/10.1039/c0cp02200d>.
- [41] J.M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J.L. Polo, S. Miguel, Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media, *Corros. Sci.* 45 (2003) 427–449. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00123-3).
- [42] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica.* 1 (1934) 104–113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- [43] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors, *Corrosion.* 53 (1997) 617–622. <https://doi.org/10.5006/1.3290294>.
- [44] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 83 (1986) 8440–8441. <https://doi.org/10.1073/pnas.83.22.8440>.
- [45] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.

- [46] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1423–1430. <https://doi.org/10.1021/jo00267a034>.
- [47] K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – A combined experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3225–3234. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.039>.
- [48] L.M. Rodríguez-Valdez, W. Villamizar, M. Casales, J.G. González-Rodríguez, A. Martínez-Villafañe, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4053–4064. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.036>.
- [49] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2781–2792. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.04.001>.
- [50] C.T. Wang, S.H. CHEN, H.Y. MA, C.S. QI, Protection of copper corrosion by carbazole and N-vinylcarbazole self-assembled films in NaCl solution, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 179–186. <https://doi.org/10.1023/A:1024097208128>.

CHAPITRE V

**ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA
CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU
ACIDE NITRIQUE 1 M PAR L'IODATE
DE POTASSIUM**

V.1. Introduction

L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour protéger les métaux contre les attaques acides [1]. Les composés inorganiques, tels que ; l'iodate IO_3^- , le chromate CrO_4^{2-} le molybdate MoO_4^{2-} et le tétraborate $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ sont le plus souvent utilisés comme inhibiteur de corrosion [2]. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la molécule Iodate comme inhibiteur de corrosion potentiel du cuivre en milieu acide nitrique. Nous étudierons l'effet de la concentration d'acide nitrique sur la dissolution du cuivre, puis l'effet de l'inhibiteur KIO_3 à différentes concentrations dans la concentration HNO_3 1 M et à différentes températures, enfin une simulation du système $\text{Cu}/\text{KIO}_3/\text{HNO}_3$ par l'utilisation de la méthode DFT.

L'iodate de potassium (KIO_3) est plus stable que l'iodure de potassium (KI) [3], qui est généralement utilisé sous des climats humides et chauds, en raison de sa meilleure résistance à l'oxydation. L'ion iodé IO_3^- peut-être oxydé en iode élémentaire (I_2) par l'oxygène ou d'autres agents oxydants, notamment en présence d'impuretés telles que les ions métalliques et l'humidité, qui catalysent la réaction. En milieu acide, Qiuliang Luo a rapporté que l'ion IO_3^- agit comme oxydant à faibles concentrations et passivant à des concentrations plus élevées pour le métal cuivre, avec une forte adsorption et la formation d'un film mince de $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ [4]. M. Anik a également signalé qu'en dessous de pH 3, IO_3^- se révélait être un oxydant efficace pour le Cu [5]. La réduction des IO_3^- était cinétiquement sous contrôle mixte de diffusion, au potentiel de corrosion [5].

V.2. Etude expérimentale

V.3.1 Effet de la concentration de l'acide nitrique sur la corrosion du cuivre

Les courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre dans l'acide nitrique HNO_3 à 298K à différentes concentrations sont illustrées dans la figure V.1.

L'examen de cette figure montre que l'allure de la branche cathodique, montre que les densités de courant cathodique augmentent lorsque la concentration augmente de 0,1 M et 0.5

M, ce qui reflète que la vitesse de la réduction de l'acide nitrique est proportionnelle à la concentration. La réaction de réduction des nitrates est comme suit :



Un changement de pente cathodique est constaté lorsque la concentration dépasse 0,5 M. Ceci est attribué aux deux réactions prédominantes de l'ion nitrate suivantes [6] ; aux faibles surtension formation de l'HNO₂; et à des surtension plus élevées la formation du monoxyde d'azote.

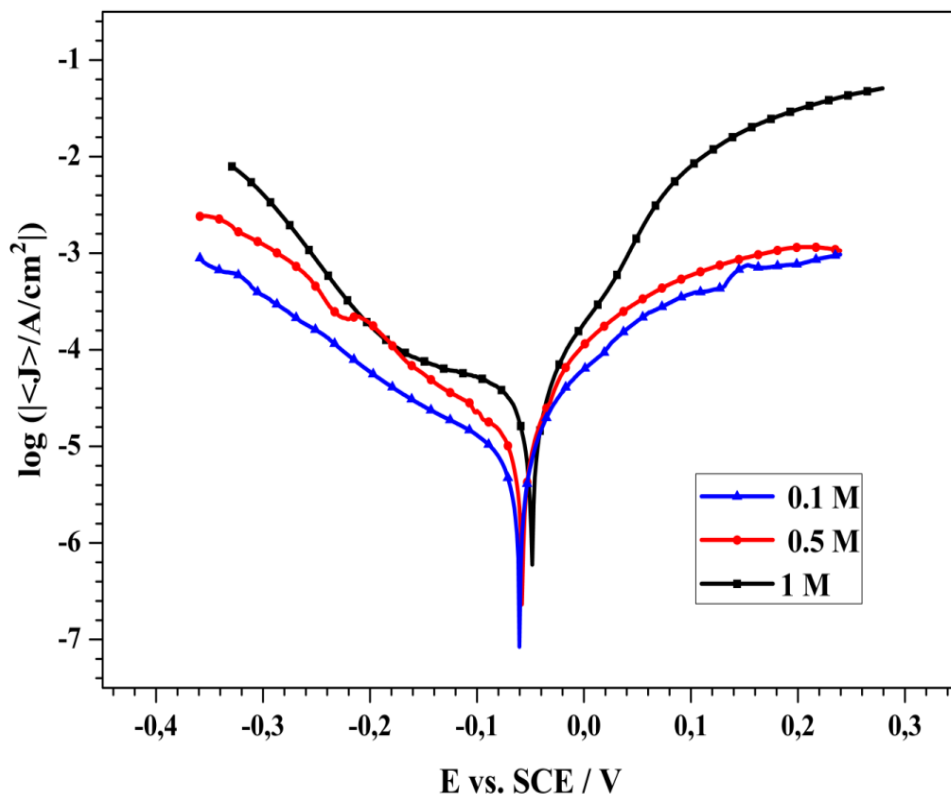


Figure V.1 : Courbes de polarisation du cuivre à différentes concentrations de l'acide nitrique à 298K.

Le tableau.V.1 regroupe l'ensemble des paramètres électrochimiques calculés à partir de la Figure V.1.

Tableau.V.1 : Paramètres électrochimiques du cuivre à différentes concentrations de HNO₃ à 298K

C(HNO₃) (M)	E_{corr} (mV vs. SCE)	j_{corr} (μA cm ⁻²)	β_a (mV déc ⁻¹)	-β_c (mV déc ⁻¹)
0.1	-60	6.06	51	121
0.5	-58	14.21	63	166
1	-49	26.56	57	171

Il est clair que, le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace légèrement vers les potentiels électro-négatifs, et la densité de courant et les pentes de Tafel anodique et cathodique augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'acide nitrique HNO₃. Une augmentation de 5 fois la concentration de l'acide nitrique fait doubler la vitesse de corrosion ; alors que cette dernière est quadruplée lorsque la concentration est 10 fois supérieure. Afin de tester l'efficacité inhibitrice de cette molécule (i.e.KIO₃) dans les conditions extrêmes, nous avons opté pour la concentration de 1M de HNO₃.

V.3.2 Etude gravimétrique

La variation de la perte de masse du cuivre en fonction de la durée d'immersion dans HNO₃ 1M en absence et en présence de différentes concentrations de KIO₃, est représentée sur la figure V.2. Les valeurs de la vitesse de corrosion (W_{corr}), et l'efficacité inhibitrice calculées sont résumés dans le tableau.V.1.

Tableau.V.2: Paramètres de corrosion obtenus à partir de mesures de perte de poids du cuivre dans HNO₃ 1 M en l'absence et en présence de diverses concentrations de KIO₃ à 298K.

C(KIO₃) (μM)	w (mg. cm ⁻² . h ⁻¹)	EI_w (%)
0	0,77	-
1	0,36	53,68
2.5	0,33	56,78
5	0,22	71,20
10	0,18	76,94

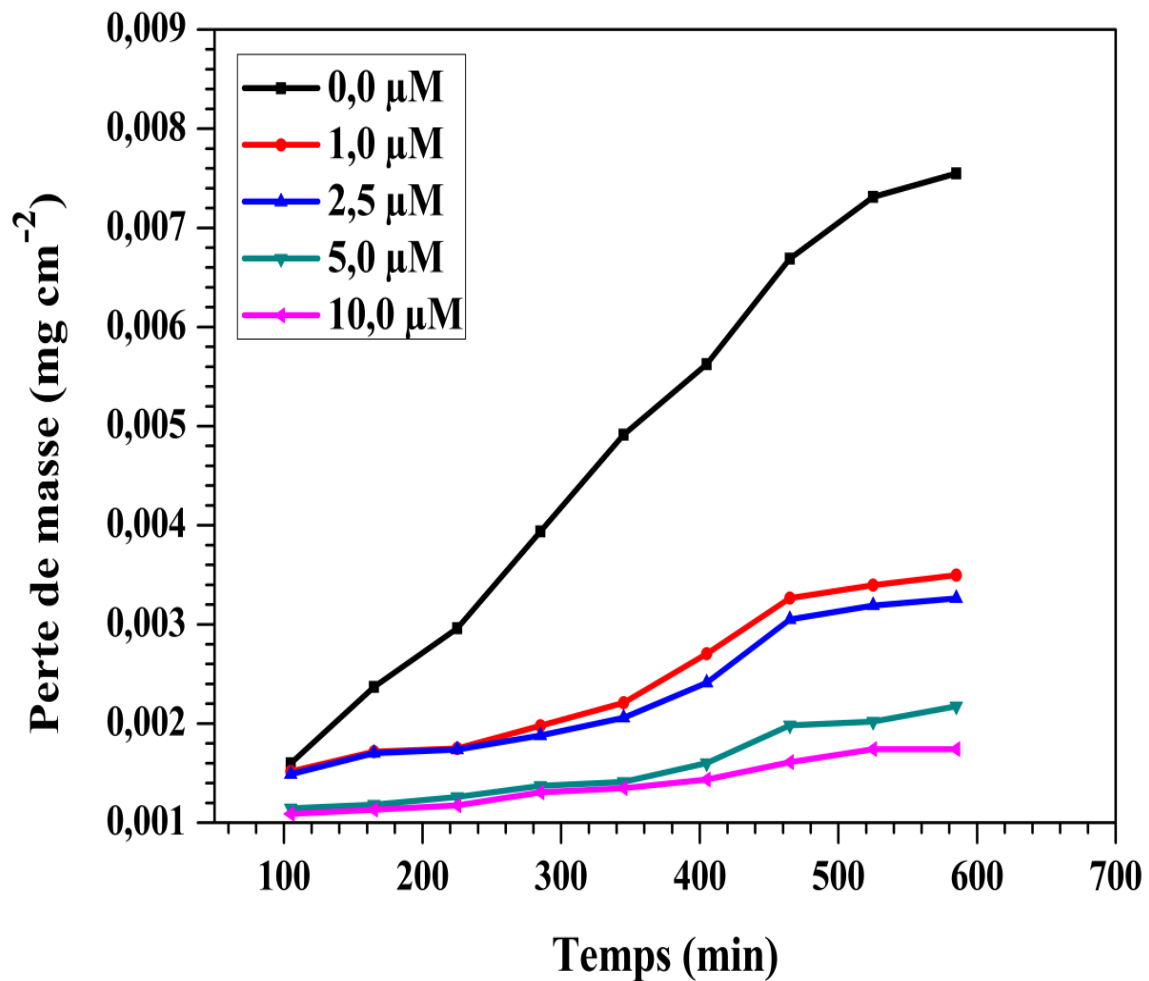


Figure.V.2 : Variation de perte de masse en fonction du temps, du cuivre dans HNO_3 1 M en l'absence et en présence de KIO_3 à différentes concentrations à 298K.

D'après les résultats obtenus, on constate que la perte de masse évolue presque linéairement avec le temps d'immersion en présence et en absence de KIO_3 . La perte de masse du cuivre croît considérablement avec le temps dans le milieu HNO_3 , alors que cette croissance est ralentie dès qu'on ajoute du KIO_3 à différentes concentrations au milieu HNO_3 ; Cela prouve que KIO_3 abaisse considérablement la dissolution du cuivre en milieu acide nitrique, et donc l'iodate a des propriétés inhibitrices de corrosion.

V.3.3 Effet de la concentration de l'inhibiteur KIO_3

Les courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre dans la solution de HNO_3 1M contenant diverses concentrations de KIO_3 à 298K sont illustrées dans la figure.V.3.

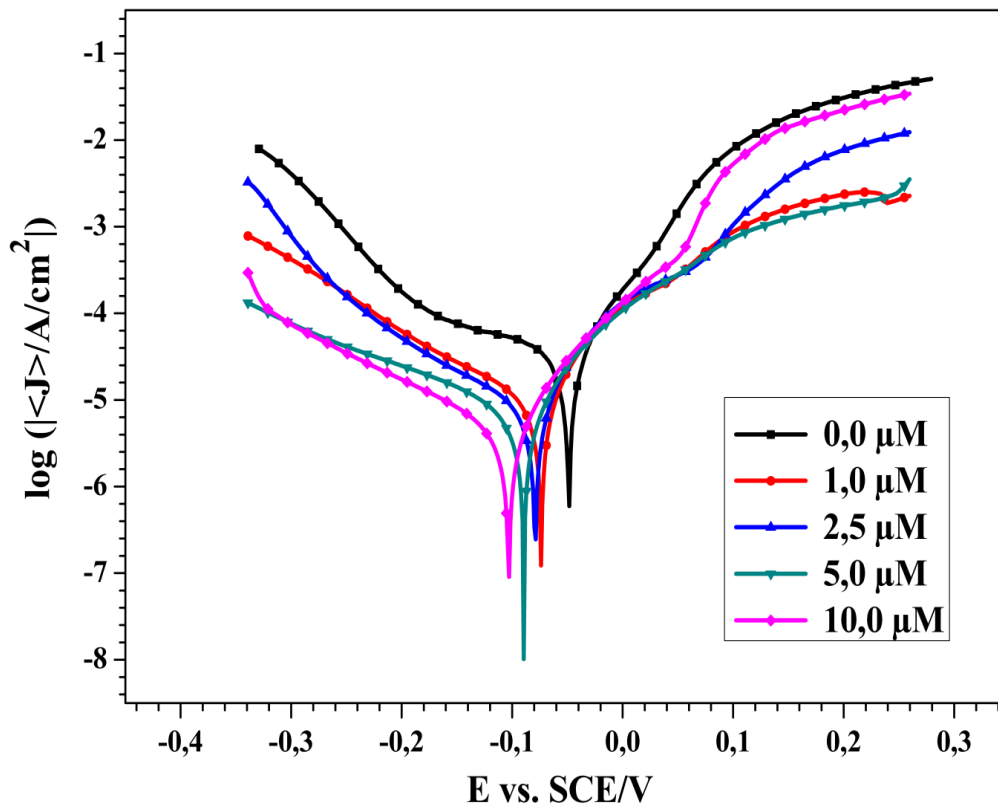


Figure.V.3: Courbes de polarisation potentiodynamiques pour le cuivre dans la solution HNO_3 1 M en absence et en présence de KIO_3 à 298K

Les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} , les constantes de Tafel anodiques β_a ; β_c et l'efficacité d'inhibitrice de corrosion $\eta\%$ ont été calculés à partir des courbes de polarisation et sont présentés dans le tableau .V.3.

Les résultats montrent que les valeurs de la densité de corrosion j_{corr} diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration de KIO_3 conduisant à une augmentation simultanée de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 88%. De plus les densités de courant anodique et cathodique en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur sont inférieures à leurs valeurs correspondantes en son absence. Cela indique que la molécule de KIO_3 inhibent simultanément les réactions cathodiques et anodiques. D'autre part les valeurs de potentiels de corrosion E_{corr} se déplacent légèrement vers les potentiels électro-négatifs, néanmoins ses écarts restent inférieurs à 85 mV, de sorte que le KIO_3 agit comme un inhibiteur de type mixte [7].

Tableau.V.3 : Paramètres de polarisation potentiodynamique du cuivre dans une solution de 1 M HNO₃ en présence de KIO₃ à différentes concentrations à 298K

C(KIO ₃) (μM)	E _{corr} (mV vs. SCE)	j _{corr} (μA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	-β _c (mV dec ⁻¹)	EI %
0	-49	26.56	57	171	-
1	-74	8.98	59	143	66.19
2.5	-79	6.52	51	128	75.45
5	-90	4.65	55	119	82.49
10	-103	3.12	54	116	88.25

V.3.4 Isotherme d'adsorption

L'adsorption repose sur la propriété qu'est la molécule à se fixée sur la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relevé des courbes de polarisation. Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le type d'adsorption.

Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les résultats obtenus montrent que l'isotherme de Langmuir fournit le meilleur ajustement avec un coefficient de corrélation R² = 0.996 . Les valeurs de taux de recouvrement de la surface métallique θ (η/100) sont présentées graphiquement sur la figure.V.4, et calculées selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir par l'équation (V.3) :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (V.3)$$

Où C_{inh} est la concentration d'inhibiteur, θ est le recouvrement de surface et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption.

L'énergie standard libre d'adsorption ΔG_{ads}^o est calculée par l'équation (V.4) :

$$\Delta G_{ads}^o = -RT \times \ln(55.5K_{ads}) \quad (V.4)$$

Où la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}), R est la constante de gaz universelle, et T est la température absolue.

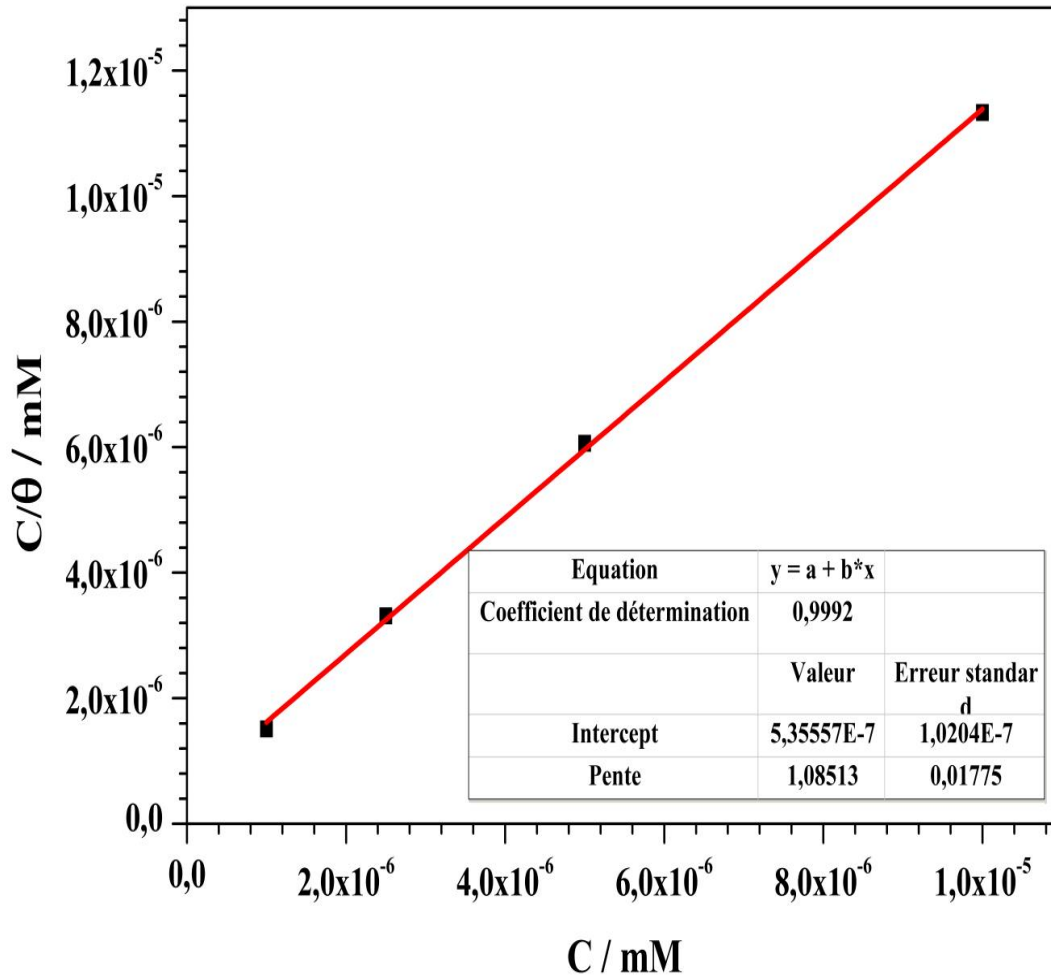


Figure.V.4 : Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans HNO_3 1M contenant différentes concentrations de KIO_3 .

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de KIO_3 obtenus à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir sont résumés dans le tableau.V.4. Il est bien connu que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption standard $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ voisines de - 20 kJ / mol ou inférieures sont liées à des interactions de type électrostatiques, faibles et réversibles entre la molécule « adsorbant » et le métal « adsorbé », nous parlons alors de physisorption [8]. Par opposition, dans la chimisorption, les valeurs sont proches de - 40 kJ / mol ou supérieures, généralement irréversible, la molécule est fixée au métal via des liaisons covalentes [9].

La valeur de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ calculée est -45,70 kJ / mol indique que la nature d'adsorption de l'inhibiteur KIO₃ sur la surface du cuivre est chimisorption.

Tableau.V.4: Paramètres thermodynamiques de KIO₃ pour le cuivre dans la solution de HNO₃ 1 M à 298 K

C (KIO ₃) (μM)	R ²	K _{ads}	ΔG _{ads} ^o (KJ mol ⁻¹)
10	0.9992	1.86 × 10 ⁶	-45.70

V.3. Etude thermodynamique

V.3.1 Effet de la température en présence d'inhibiteur

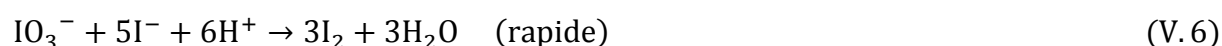
Pour une meilleure compréhension de l'évolution du système Cu/ KIO₃/HNO₃ en fonction de la température et le mécanisme d'inhibition associé, l'étude thermodynamique a été réalisée dans l'intervalle de température (298-335K) sur le cuivre dans la solution de HNO₃ 1 M; en l'absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur KIO₃. Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenus pour cette étude sont illustrées sur la figure.V.5, et les données correspondantes sont présentées dans le tableau.V.5.

Il est intéressant de noter que l'iodate de potassium est plus stable que l'iode de potassium à 298K. En milieu acide, l'iodate de potassium est réduit en iode élémentaire par divers agents réducteurs présents dans la solution comme les ions cuivreux. Dans notre cas la réaction se déroule selon deux étapes :

Étape I: l'iodate de potassium produit les ions iodure.



Étape II: L'iodate oxyde l'iodure en I₂, ce qui augmente ainsi l'instabilité de l'iodure.



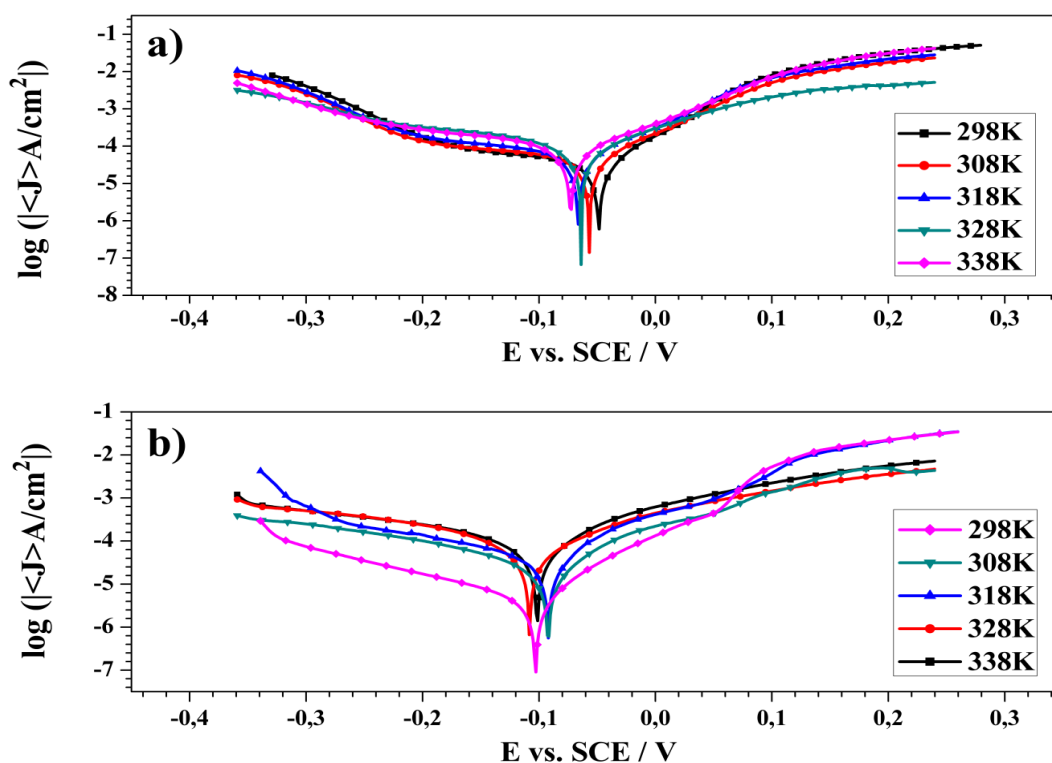


Figure.V.5: Courbes de polarisation potentiodynamiques du cuivre dans HNO₃ 1 M en l'absence (a) et en présence de 10 μM KIO₃(b) à différentes températures.

Tableau.V.5: Paramètres électrochimiques obtenus à l'aide de courbes de polarisation pour le cuivre dans 1 M HNO₃ en l'absence et en présence de 10 μM de KIO₃ à différentes températures.

T (°K)	Sans KIO ₃				En présence de KIO ₃				IE %
	E_{corr} (mV vs. SCE)	j_{corr} (μA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	E_{corr} (mV vs. SCE)	j_{corr} (μA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	
298	-49	26.56	57	171	-103	3.21	54	116	87.91
303	-57	31.12	64	153	-84	7.23	56.2	72	76.77
318	-67	41.23	73	145	-92	16.06	36.5	67	61.05
328	-64	43.02	70	83	-108	18.36	41	48	57.32
338	-73	53.89	80	110	-102	26.66	51	66	50.52

L'analyse des résultats obtenus dans le tableau.V.5 montrent que l'augmentation de la température affecte le pouvoir inhibiteur des iodates, néanmoins il reste acceptable jusqu'à des températures atteignant les 65°C, puisque l'efficacité inhibitrice reste au-dessus de 50 %. Ce comportement peut être attribué à la rupture des liaisons Métal/ inhibiteur ; dans ce cas entre les iodates et le cuivre [7] ou par l'accélération du processus de la dissolution du cuivre en milieu acide [10] .

V.3.2 Grandeurs d'activation thermodynamique

La variation du logarithme de la densité de courants de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolu est illustrée dans la figure.V.6. Cette variation est linéaire dans les deux cas : en absence de l'inhibiteur et en présence de l'inhibiteur à sa concentration optimale.

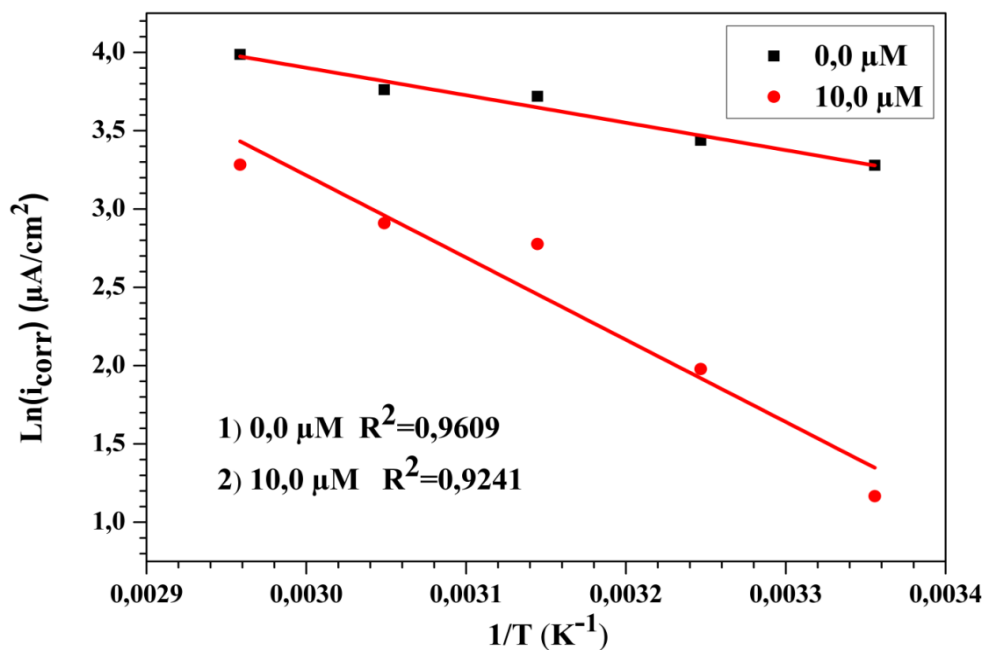


Figure.V.6: Droite d'Arrhenius pour l'électrode du cuivre dans la solution de 1 M d'HNO₃ en l'absence et en présence de 10µM KIO₃.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation E_a , l'entropie ΔS_m° et l'enthalpie ΔH_m° à partir de la relation d'Arrhenius (V.7) et l'équation d'état de transition (V.8) [11]. Les énergies d'activation en absence et en présence de la concentration optimale 10 µM de l'inhibiteur KIO₃ sont données sur le tableau V.6.

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{V. 7})$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_m^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m^\circ}{RT}\right) \quad (\text{V.8})$$

Où A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, T la température absolue en Kelvin, R est la constante de gaz universelle, h la constante de Planck, N le nombre d'Avogadro.

L'examen des données du tableau.V.6 révèle que la valeur de l'énergie d'activation E_a obtenue en présence de 10 μM de KIO₃ est supérieure à celle en son absence. Ce changement suggère que l'iodate de potassium est réduit en iode I₂ « réaction (V.5) » formant ainsi des liaisons de nature électrostatique avec le cuivre. Ce type de liaison est sensible à la température, il ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente [12].

Tableau.V.6: Valeurs calculées de l'énergie d'activation E_a pour la dissolution du cuivre dans une solution HNO₃ à 1 M en l'absence et en présence de 10 μM KIO₃

C (KIO ₃) (μM)	E_a (KJ mol ⁻¹)	R ²
0	14.57	0.96
10	43.61	0.92

Les courbes de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ « la figure.V.7 » donnent une ligne droite avec une pente de $\Delta H_m^\circ/R$ et une intersection de $(\ln(R/Nh) + \Delta S_m^\circ/R)$

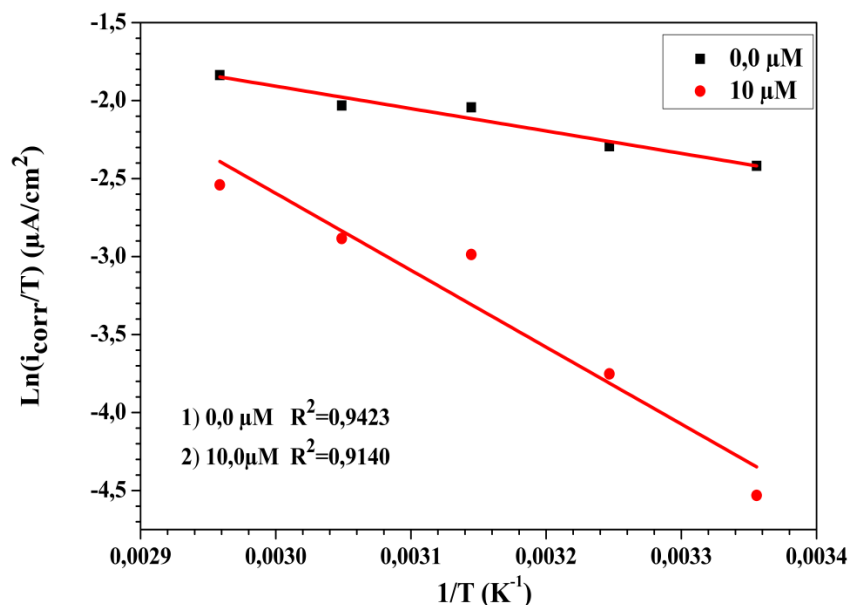


Figure.V.7: Etat de transition pour le cuivre dans 1 M HNO₃ en l'absence et en présence de 10 μM KIO₃

Les valeurs des fonctions thermodynamiques ΔH_m° et ΔS_m° ont été calculées à partir de courbes d'état de transition et répertoriées dans le tableau.V.7. Ce résultat nous a permis de calculer les valeurs de l'enthalpie de dissolution ΔH_m° , du facteur pré-exponentiel mais également celle de l'énergie d'activation E_a à partir de la relation de Gomma et Wahdan [13][14] comme le montre dans l'équation (V.11): :

$$E_a - \Delta H_m^\circ = RT \quad (V.11)$$

Les valeurs prévues sont très proches de RT, ce qui correspond à 2,48 kJ / mol à 298K.

Tableau.V.7: Paramètres thermodynamiques du cuivre en 1 M HNO₃ en absence et présence de 10 μ M KIO₃

C (KIO ₃) (μ M)	ΔH_m° (KJ mol ⁻¹)	ΔS_m° (J mol ⁻¹ K)
0	11.94	-177.47
10	40.97	-96.08

Les valeurs positives de ΔH_m° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du cuivre, ce qui signifie que la dissolution du cuivre est difficile [10]. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_m° signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des molécules de l'inhibiteur sur la surface du métal [9].

V.4. Calculs quantique

V.4.1 Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire

Pour étudier la corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur IO₃⁻ et son efficacité inhibitrice, des calculs chimiques quantiques ont été effectués. La figure.V.8 montre la structure géométrique optimisée et la distribution de densité électronique de l'HOMO et LUMO.

À partir de la figure 12, nous constatons que la distribution de densité électronique d'HOMO et LUMO sont localisées principalement sur les atomes d'oxygène, qui suggèrent que l'oxygène peut être présente les sites actifs d'adsorption de sur la surface du cuivre.

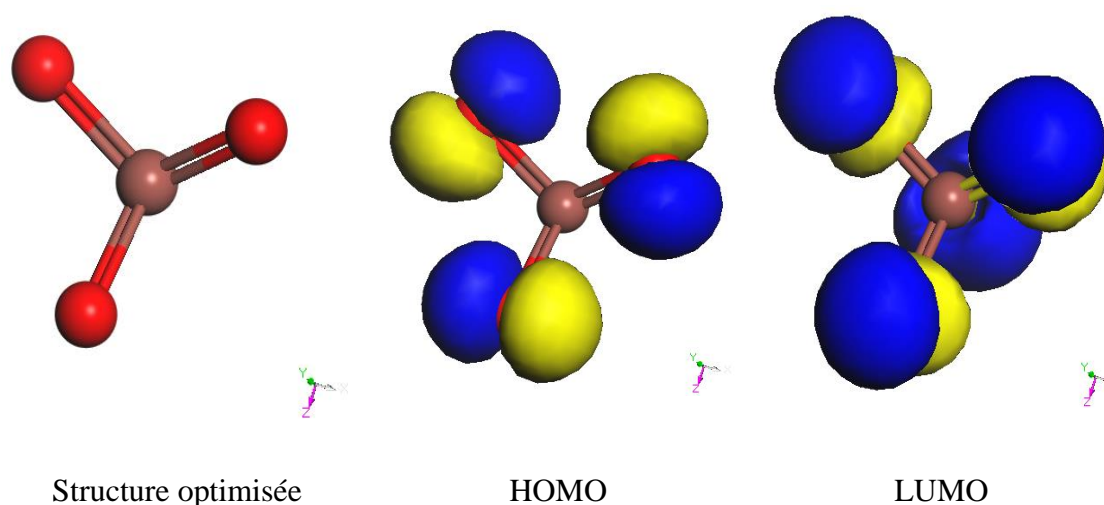


Figure.V.8: Orbitale moléculaire de l'inhibiteur IO₃⁻ en milieu HNO₃.

Les paramètres chimiques quantiques associés, y compris E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔG_{gap} , I , A , χ , η , σ et ΔN sont calculés selon les équations de la même partie de chapitre IV, et donnés dans le tableau V.8. Il est bien connu que l'HOMO est souvent associé à la capacité de la molécule pour donner des électrons, la valeur élevée de l' E_{HOMO} signifie une forte capacité à donner des électrons [15–19], tandis que LUMO indique la capacité d'acceptation des électrons et la valeur inférieure de l' E_{LUMO} indique que la molécule accepterait plus probablement des électrons [15–19]. L'écart d'énergie ($\Delta E = \Delta G_{\text{gap}}$) entre HOMO et LUMO reflète la stabilité de la molécule, un ΔG_{gap} plus petit implique que la molécule est beaucoup plus facile à adsorber sur la surface métallique [15,18–20].

Nous pouvons aussi voir que les valeurs élevée de la douceur (σ), l'électronégativité absolue (χ) et la plus faible valeur de la dureté absolue (η) indique une grande réactivité attendue par IO₃⁻ et une haute efficacité inhibitrice (EI%). Ceci est en bon accord avec les observations expérimentales

La valeur calculée de la fraction des électrons transférés (ΔN) montre que l'EI % résultant est d'accord avec l'étude de Lukovits [21] qui décrit que si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec augmentation de la capacité à donner des électrons de l'inhibiteur à la surface métallique. La valeur calculée de ΔN est fortement corrélée avec l'efficacité inhibitrice expérimentale.

Tableau.V.8. Paramètres chimiques quantiques de l'inhibiteur IO₃⁻.

Paramètres quantiques	IO ₃ ⁻ inhibiteur
E_{HOMO} (eV)	-7.748
E_{LUMO} (eV)	-7.290
ΔG_{gap} (eV)	0,458
$I = -E_{HOMO}$ (eV)	7.748
$A = -E_{LUMO}$ (eV)	7.290
χ (eV)	7.519
η (eV)	0.229
σ	4.367
ΔN	6.635

V.4.2 Densité électronique et les charges de Mulliken

Afin d'inspecter la corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur de KIO₃ et son effet sur le cuivre, les propriétés de densité électronique ont été exécutées, et le résultat est affiché sur la figure.V.8.

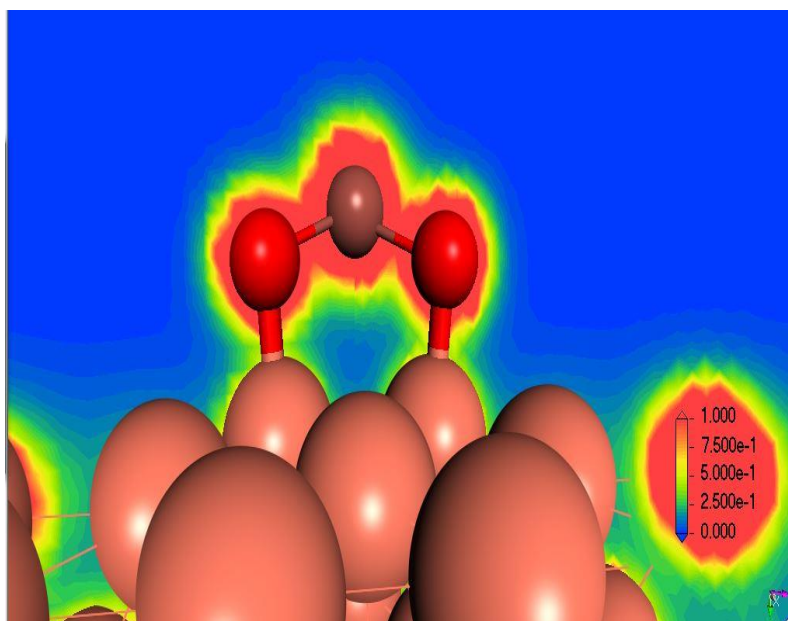
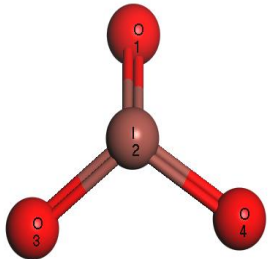


Figure.V.9: Densité électronique 2D de IO₃⁻

Les régions en rouge et jaune indiquent une augmentation de la charge électronique sur l'atome d'oxygène (O), car les régions en vert indiquent une diminution de la charge électronique sur l'atome de cuivre (Cu). De manière concluante les atomes de Cu perdent des électrons lorsque l'atome O dans les molécules inhibitrices gagne des électrons. De plus, la profondeur du chevauchement de la densité électronique (Figure.V.8 a) a montré que le type de liaison formée est de liaison dative entre l'atome de l'oxygène et l'atome de cuivre « O-Cu ».

L'analyse de la population Mulliken effectuée pour l'inhibiteur IO_3^- a montré que les charges des trois atomes d'oxygène (O_1, O_2, O_3) ont plus négatives que l'atome centrale après l'adsorption. Ce résultat implique que ces atomes sont plus actifs et représentent des centres nucléophiles lors de l'interaction avec des surfaces de cuivre [15].

Tableau.V.9: Charges atomiques de Millikan avant et après l'adsorption de IO_3^- sur la surface du cuivre (111)

IO_3^- inhibiteur	Atomes	Avant l'adsorption	Après l'adsorption
	O (1)	-0.541	-0.960
	I (2)	1.6255	2.280
	O (3)	-0.542	-0.962
	O (4)	-0.541	-0.961

V.4.3 Densité d'états

Les informations concernant l'origine de la liaison chimique peuvent être obtenues à partir de l'analyse de la densité d'états partielle (DOS) et totale (DOS), comme le montre la figure V.10 et 11, et le niveau de Fermi est défini à zéro sur tous les figures.

Les courbes DOS de *p*-TSH, Cu et *p*-TSH / Cu montrent une déformation dans la courbe du cuivre avant et après adsorption de l'inhibiteur IO_3^- , ce qui signifie qu'il y a un chevauchement entre deux orbitales (inhibiteur/métal). Les courbe PDOS nous permettons d'identifier avec précisément les orbitales qui forme la liaison. D'après les résultats de la figure V.10 nous constatons que les courbes des orbitales **p** de (IO_3^-) et **d** de (Cu) sont les

plus hautes et sont superposés, ce qui explique que les doublets non liant des atomes d'oxygène (orbitales **p**) sont formés une liaison datives avec les cases vacantes du Cuivre (orbitales **d**). Donc l'inhibiteur s'adsorber fortement sur la surface du Cu (111) par la liaison O-Cu.

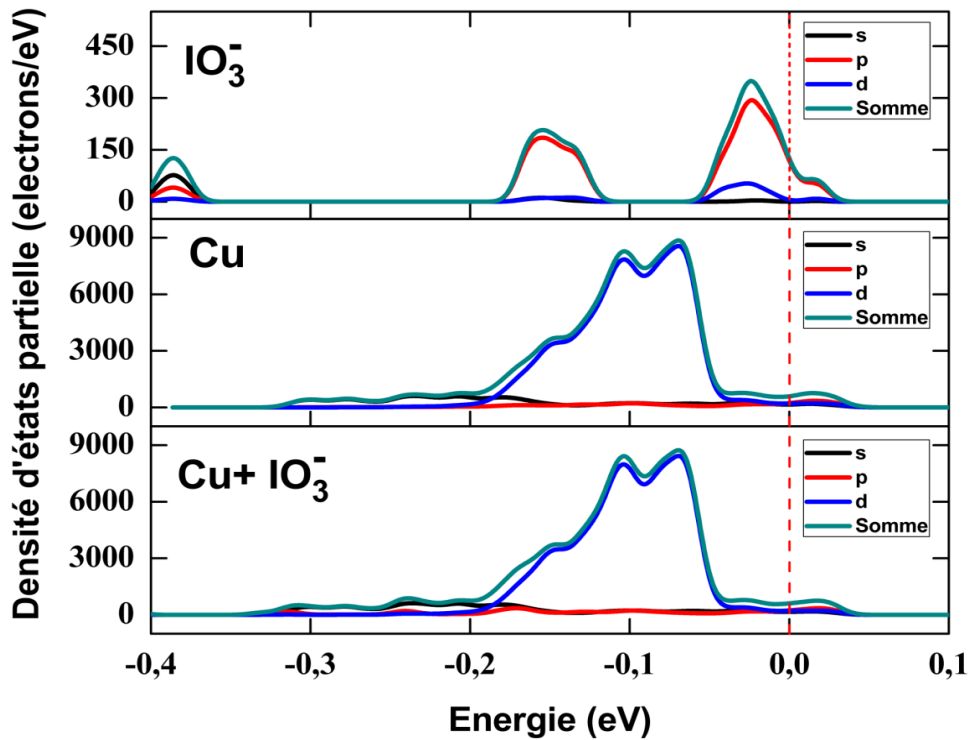


Figure.V.10: Densités d'états partielles de IO_3^- adsorbé sur la surface de Cu (111).

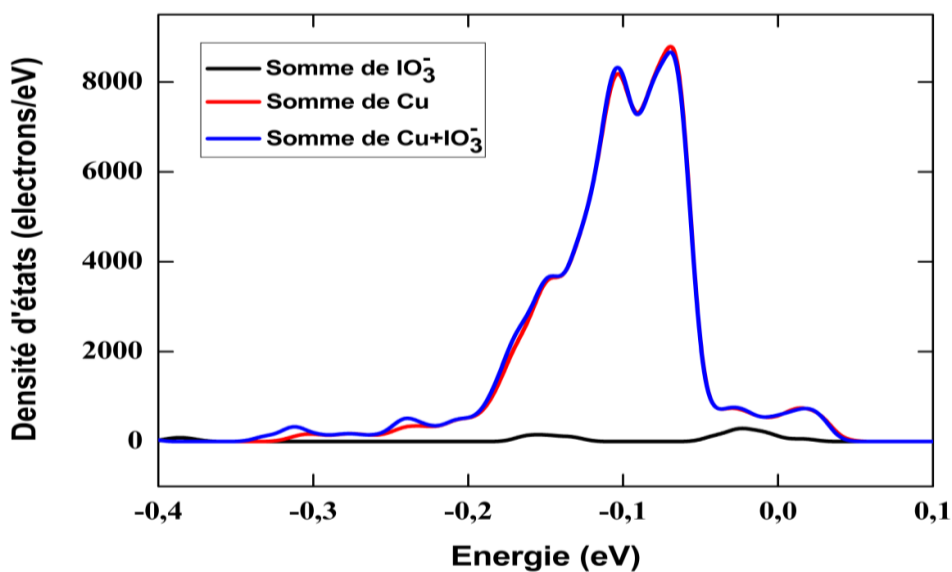


Figure.V.11: Densités d'états totales de IO_3^- adsorbé sur la surface de Cu (111).

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'efficacité de l'iodate de potassium comme un inhibiteur de la corrosion du cuivre dans le milieu HNO₃ 1M. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité inhibitrice dépend de la température, l'adsorption étant maximale pour une température de 298K. Nous avons également remarqué que l'efficacité inhibitrice est diminuée par l'augmentation de la température.

L'étude a prouvé que le KIO₃ agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte, et que le processus d'adsorption est spontané et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir ; tandis que l'énergie libre d'adsorption révèle une forte adsorption chimique à 298K.

Les calculs de la chimie quantique permettent de comprendre la mécanisme de l'inhibiteur IO₃⁻ sur la corrosion du cuivre à l'échelle atomique.

Références

- [1] D.Q. Zhang, Q.R. Cai, X.M. He, L.X. Gao, G.S. Kim, The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2349–2354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.015>.
- [2] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors . A review, *Rev. Lit. Arts Am.* 3 (2008) 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2004.12.001>.
- [3] H. Bürgi, T.H. Schaffner, J.P. Seiler, The Toxicology of Iodate: A Review of the Literature, *Thyroid.* 11 (2001) 449–456. <https://doi.org/10.1089/105072501300176408>.
- [4] L. Qiuliang, Copper dissolution behavior in acidic iodate solutions, *Langmuir.* 16 (2000) 5154–5158. <https://doi.org/10.1021/la991626+>.
- [5] M. Anik, Selection of an oxidant for copper chemical mechanical polishing: Copper-iodate system, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-0175-9>.
- [6] K.F. Khaled, M.A. Amin, Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in 1.0 M HNO₃, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2098–2106. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.038>.
- [7] H. Tian, W. Li, B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3435–3445. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.025>.
- [8] I.H. Ali, M.H.A. Suleiman, Effect of acid extract of leaves of *Juniperus procera* on corrosion inhibition of carbon steel in HCl solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 3910–3922. <https://doi.org/10.20964/2018.04.01>.
- [9] G. Karthik, M. Sundaravadivelu, Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by levetiracetam drug, *Egypt. J. Pet.* 25 (2016) 481–493. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.10.009>.
- [10] M.A. Deyab, Egyptian licorice extract as a green corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 384–389.

- <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.036>.
- [11] K. Mallaiya, R. Subramaniam, S.S. Srikandan, S. Gowri, N. Rajasekaran, A. Selvaraj, Electrochemical characterization of the protective film formed by the unsymmetrical Schiff's base on the mild steel surface in acid media, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3857–3863. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.036>.
- [12] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corros. Sci.* 52 (2010) 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.002>.
- [13] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M.R. Jalali, A. Mosavizade, Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves, *Corros. Sci.* 62 (2012) 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.003>.
- [14] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl] pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.028>.
- [15] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 52 (2010) 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.017>.
- [16] J. Fu, H. Zang, Y. Wang, S. Li, T. Chen, X. Liu, Experimental and theoretical study on the inhibition performances of quinoxaline and its derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6377–6386. <https://doi.org/10.1021/ie202832e>.
- [17] J.J. Fu, S.N. Li, Y. Wang, X.D. Liu, L. De Lu, Computational and electrochemical studies on the inhibition of corrosion of mild steel by l-Cysteine and its derivatives, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3550–3559. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5267-4>.
- [18] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄, *Corros. Sci.* 53

- (2011) 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.020>.
- [19] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2489–2501. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.005>.
- [20] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1M HCl: An experimental and theoretical correlation, *Corros. Sci.* 55 (2012) 254–266. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.030>.
- [21] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion inhibitors - Correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion.* 57 (2001) 3–8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Cette étude avait deux objectifs principaux, le premier était de contribuer à la compréhension du comportement électrochimique du cuivre en milieux acides. Le deuxième objectif était d'étudier sa protection contre la corrosion par utilisation de deux composés ; organiques et inorganiques ; dans la perspective d'enrichir la famille d'inhibiteurs peu toxiques, biodégradables et respectueux de l'environnement.

Afin de répondre au premier objectif, nous avons étudié l'effet de la vitesse de balayage sur la corrosion du cuivre dans une solution naturellement aérée de HCl 0.5M. L'étude a montré que la vitesse de 30 mV/min permet d'atteindre un état quasi stationnaire ; à cette vitesse la reproductibilité est assurée sans que le système ne soit perturbé par la technique de mesure. La spectroscopie d'impédance électrochimique tracée à différents potentiels de la courbe I-E ; nous a permis de décrire les différentes étapes du mécanisme de dissolution anodique du cuivre en milieu acide.

En ce qui concerne le milieu, l'effet de la concentration des ions chlorure sur les réactions anodiques, a été exploré en milieu HCl. Ainsi nous avons pu mettre en évidence la formation d'une couche CuCl à des surtensions anodiques élevées. Cette couche est de nature poreuse tel qu'a été observé par MEB et analysé par diffraction aux rayons X (DRX).

Pour répondre au deuxième objectif, des essais d'inhibition de la corrosion par deux molécules ont été effectués sur le cuivre dans différents milieux acides : soit le p-toluènesulfonylhydrazide (p-TSH) en milieu HCl, et les iodates en milieu HNO₃.

L'évaluation du pouvoir inhibiteur de (p-TSH) sur la corrosion du cuivre a été réalisée en milieu HCl 0.5M naturellement aéré. Le résultat électrochimique montre que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de sa concentration, et une valeur maximale de 93% est atteinte lorsqu'on ajoute 5 mM de p-TSH au milieu HCl. Les courbes de polarisation révèlent une diminution drastique de la densité des courants cathodique en fonction de la concentration, suggérant que ces molécules sont des inhibiteurs de type cathodiques. Les diagrammes d'impédance ont montré que le processus d'inhibition de la corrosion est lié essentiellement au processus de transfert de charge, et que l'adsorption de la molécule sur la surface métallique obéit à une isotherme de type Langmuir. Les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption indiquent une adsorption physico-chimie, tandis que les résultats du

microscope électronique à balayage ont prouvé une protection positive par *p*-TSH sur le cuivre pendant plusieurs jours (jusqu'à 12 jours).

En complément, les calculs chimiques quantiques par DFT confirment une adsorption de type mixte ; physique par la structure moléculaire de *p*-TSH (horizontale), et chimique par la formation de la liaison Cu-N, ce résultat confirme nos conclusions expérimentales.

La deuxième molécule étudiée est l'iodate de potassium, celle-ci a été testée dans une solution naturellement aérée de HNO₃ 1 M à 298K. Les courbes de polarisation ont montré que la résistance de la corrosion du cuivre diminue avec l'augmentation de la concentration de KIO₃, l'efficacité inhibitrice maximale atteinte est de plus 88 %, pour une concentration de 10 μM de KIO₃. La diminution simultanée de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration a prouvé que l'iodate agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte, son adsorption sur la surface du cuivre est spontanée et obéit à l'isotherme d'adsorption de type Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte, et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables. L'énergie libre d'adsorption indique une forte adsorption chimique à 298K.

Les essais concernant l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'iodate de potassium, ont été menés dans l'intervalle 298-338K. Les résultats ont révélé que l'augmentation de la température induit une diminution de l'efficacité inhibitrice. Les paramètres thermodynamiques nous ont permis de mettre en évidence l'adsorption de molécule étudiée sur la surface du cuivre.

La modélisation à l'échelle atomique du mécanisme de l'inhibition sur la corrosion du cuivre a été effectuée par DFT. La DFT a révélé que le cuivre forme des liaisons datives avec les atomes de l'oxygène chimisorbées, grâce à la forte densité électronique autour de ces atomes.

Sommes toutes, l'étude réalisée a mis en évidence les performances considérables des composés testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cependant ce travail offre plusieurs perspectives ; l'une d'elles serait d'étudier l'effet d'inhibition de ces molécules sur d'autres métaux (ex : Fe, Al...etc) dans différents milieux (salin ; basique...etc), ce qui pourrait élargir le champ d'utilisation de ces molécules à d'autres secteurs industriels ; sans oublier l'étude de

l'effet de la synergie pour minimiser la concentration de l'inhibiteur. D'autres perspectives intéressantes s'offrent à ces travaux de thèse qui consistent à élargir le champ d'étude à d'autres familles de biomolécules tels que les tannins, les extraits naturels des plantes et d'autres composés pharmaceutiques comme additifs anticorrosifs des métaux, cela permettrait de réduire l'usage des substances dangereuses et toxiques et de trouver des substituts naturels biocompatibles. Cette étude pourrait être complétée notamment par la simulation dynamique.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الرسالة هو دراسة السلوك الكهروكيميائي للنحاس وعملية إذابته الأنودية في الوسط الحمضي ، ثم حمايته بالجزئيات المختبرة حديثاً ؛ تم اختبار "*p*-TSH" (*p*-toluenesulfonylhydrazide) في 0.5M HCl، ويودات البوتاسيوم KIO₃ في محلول 1N HNO₃. أجريت الدراسة باستخدام الطريقة الوزنية (فقدان الوزن) والطرق الكهروكيميائية و الطرق التقنية للكشف عن خصائص سطح المعدن والحسابات الكيميائية الكمية.

أظهرت النتائج الكهروكيميائية أن سرعة 30 min /mV تجعل من الممكن الحصول على حالة شبه ثابتة وتكرار جيد للنتائج. في الجهد الأنودي تمكنا من إثبات تشكل طبقة CuCl و الكشف عن مسامية الطبقة بواسطة الطرق التي تسمح بالتعرف على خصائص السطح ، وترجع مسامية الطبقة أساساً إلى أيونات Cl⁻ الموجودة في المحلول.

أثبتت دراسة التنشيط أن *p*-TSH و KIO₃ مثبطات جيدة لتآكل النحاس في وسط حامض ، وبالتالي تم الوصول إلى أقصى كفاءة بنسبة 93% عند 5mM من *p*-TSH في 0.5M من حمض الهيدروكلوريك HCl، ونسبة 88.25 % عند 10μM من KIO₃ في 1N من حمض النتريك HNO₃. وجد ان *p*-TSH يؤثر على التفاعلات المهبطية ، بينما يؤثر KIO₃ على التفاعلات المهبطية و المصعدية في ان واحد. إن امتزاز الجزئين يخضع لقانون لانغموير. تأثير درجة الحرارة مكننا من حساب المعاملات الطاقوية للتنشيط و الامتزاز .

وأخيراً ، أكدت محاكاة الكيمياء الكمية نتائجنا الكهروكيميائية ، وسمحت لنا باقتراح طريقة عمل لهذين الجزئين على سطح النحاس.

الكلمات المفتاحية: النحاس ؛ انحلال أنودي التآكل ، *p*-Toluenesulfonyl hydrazide ، KIO₃ ، DFT.

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le comportement électrochimique du cuivre et son processus de dissolution anodique en milieu acide, puis sa protection par des molécules nouvellement testées ; le *p*-toluènesulfonylhydrazide « *p*-TSH)» a été testé dans HCl 0,5M, et l'iodate de potassium KIO₃ dans une solution de HNO₃ 1M. L'étude a été réalisée en utilisant la perte de masse, les méthodes électrochimiques, la caractérisation morphologique et les calculs chimiques quantiques.

Les résultats électrochimiques a montré qu'une vitesse de 30 mV / min permet d'obtenir un état quasi-stationnaire et une bonne répétabilité des résultats. Aux surtensions très anodiques nous avons pu mettre en évidence la formation d'une couche de CuCl. La caractérisation de la surface a révélé une porosité de la couche de CuCl, cela est dû essentiellement aux ions Cl⁻ présents dans la solution.

L'étude de l'inhibition a constaté que le *p*-TSH et le KIO₃, sont des bons inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide, ainsi une efficacité maximale de 93% est atteinte à 5 mM de *p*-TSH dans 0,5 M HCl, et est de 88.25% à 10 μM de KIO₃ dans 1M HNO₃ . Le de *p*-TSH est de type cathodique, alors que le KIO₃ et de type mixte. L'adsorption des deux molécules obéit à une isotherme de type Langmuir. L'effet de la température a permis de calculer les grandeurs énergétiques d'activation et d'adsorption.

Enfin, les simulations de la chimie quantique ont confirmé nos résultats électrochimiques, et permis de proposer un mode d'action de ces deux molécules sur la surface du cuivre.

Mots clés : Cuivre; Dissolution anodique; Corrosion, *p*-Toluènesulfonyl hydrazide, KIO₃, DFT.

Abstract

The main objective of this thesis is to study the electrochemical behavior of copper and its anodic dissolution process in acid medium, then its protection by newly tested molecules; *p*-toluenesulfonylhydrazide "*p*-TSH)" was tested on copper corrosion in 0.5M HCl, and potassium iodate KIO₃ in 1N HNO₃. The study was carried out using weight loss, electrochemical methods, morphological characterization and quantum chemical calculations.

The electrochemical results have shown that the rate of 30 mV / min provides a quasi-steady state and good repeatability of results. At very anodic overvoltages we demonstrated the formation of a CuCl layer. The characterization of the surface revealed the porosity of the layer which is mainly due to the Cl⁻ ions present in the solution.

The inhibition study has shown that *p*-TSH and KIO₃ are good inhibitors for copper corrosion in an acid medium, thus a maximum efficiency of 93% is achieved at 5 mM of *p*-TSH in 0, 5 M HCl, and is 88.25 % at 10 μM of KIO₃ in 1M HNO₃. The *p*-TSH and KIO₃ act as a cathodic and mixed inhibitors, whereas their adsorption mechanism obeyed to the Langmuir isotherm. The effect of temperature was used to calculate the energetic activation and adsorption parameters.

Finally, quantum chemical simulations confirmed our electrochemical results, and allowed to propose a mode of action of these molecules on copper surface.

Keywords: Copper; Anodic dissolution; Corrosion, *p*-Toluenesulfonyl hydrazide, KIO₃, DFT.