

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR  
- ANNABA -



جامعة باجي مختار - عنابة

Année / 2017

Faculté des sciences  
Département de chimie

## THÈSE

*Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en chimie*

*Option : Sciences des matériaux et corrosion*

## THÈME

**Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de  
l'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion  
du cuivre en milieu salin aqueux**

**Présentée par :**

*M<sup>elle</sup> Abderrahim Karima*

**Devant le jury :**

**Président :**

**Mr. BENMOUSSA Amar**

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

**Directrice de thèse :**

**Mme. ABDERRAHMANE Sihem**

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

**Examineurs :**

**Mr. BELIARDOUH Nasser Eddine**

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

**Mr. ZOUAOUI Ahmed**

Professeur

Université Ferhat Abbas Sétif

**Mr. DOUADI Tahar**

Professeur

Université Ferhat Abbas Sétif

## *Dédicace*

*A ma mère et mon défunt père*

*A toute ma famille*

*A tous mes collègues et amis(es)*

*A tous ceux qui me sont chers.*

## *Remerciements*

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire d'Ingénierie des Surfaces (L.I.S) de l'Université Badji Mokhtar - ANNABA sous la direction de **Madame ABDERRAHMANE Sihem**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-ANNABA. Tout D'abord, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée .Je la remercie pour son soutien et son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail, pour sa disponibilité ainsi que pour son enthousiasme.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Jean-Pierre Millet, Professeur émérite à l'institut national des sciences appliquées (INSA) Lyon-FRANCE, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour un stage de courte durée, sa disponibilité et ses discussions constructives.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur **Ramazan SOLMAZ** de l'université de Bingöl-Turquie, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour un stage de courte durée, ainsi que toute son équipe du laboratoire centrale.

Je tiens à exprimer mon grand respect à **Monsieur Abdelaziz Himour**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-ANNABA et à le remercier pour son aide et ses conseils scientifiques.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à **Monsieur Ammar BENMOUSSA**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-ANNABA, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à **Monsieur Nasser Eddine BELLIARDOUH**, professeur à l'Université Badji Mokhtar-ANNABA, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examineur.

J'exprime également ma reconnaissance à **Monsieur Ahmed ZOUAOUI et Monsieur Tahar DOUADI**, Professeurs à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Ingénierie de Surfaces (L. I. S.). Et qu'ils reçoivent l'expression de ma profonde gratitude pour l'ambiance agréable.

## Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I. Lutte contre la corrosion.....</b>	<b>4</b>
I.1. Inhibiteurs de corrosion.....	4
I.1.1. Définition et propriétés.....	4
I.1.2. Utilisations industrielles courantes.....	5
I.1.3. Types d'inhibiteurs.....	5
I.1.3.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur .....	5
I.1.3.2. Classification par réaction partielle .....	7
I.1.3.3. Classification selon le domaine d'application.....	7
I.1.3.4. Classification par mécanisme réactionnel.....	8
I.1.4. Type d'adsorption .....	8
I.1.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur .....	10
<b>I.2. Corrosion du cuivre, évaluation et protection .....</b>	<b>11</b>
I.2.1. Cuivre.....	12
I.2.2. Propriétés du cuivre.....	13
I.2.3. Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion.....	13
I.2.3.1. Formation de l'oxyde insoluble, la cuprite .....	17
I.2.3.2. Formation des sels solubles.....	18
<b>I.3. Inhibiteurs spécifiques au cuivre et ses alliages.....</b>	<b>20</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>21</b>

## **Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales**

<b>II.1. Matériau .....</b>	<b>26</b>
<b>II.2. Milieu corrosif.....</b>	<b>26</b>
<b>II.3. Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>27</b>
<b>II.4. Inhibiteurs de corrosion.....</b>	<b>29</b>
<b>II.5. Techniques expérimentales.....</b>	<b>29</b>
II.5.1. Méthodes stationnaires .....	29
II.5.1.1.1 Suivi du potentiel d'abondant au cours du temps : EOC <sub>P</sub> = f(t).....	29
II.5.1.1.2. Courbes de polarisation.....	31
II.5.1.1.3. Résistance de polarisation.....	33
II.5.1.2. Techniques non stationnaires .....	34
II.5.1.2.1. Voltampérométrie cyclique.....	35
II.5.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	36
II.5.1.2.3. Méthode de potentiel à zéro charge (PZC).....	44
<b>II.6. Etude gravimétrique.....</b>	<b>45</b>
<b>II.7. Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>46</b>
<b>II.8. Caractérisations Spectroscopiques.....</b>	<b>46</b>
II.8. 1. Résonance Magnétique Nucléaire (Spectroscopies RMN).....	46
II.8. 2. Spectroscopie FTIR (Transformation de Fourier -Infrarouge).....	46
<b>II.9. Méthodes d'analyses microscopiques.....</b>	<b>47</b>
II.9.1. Microscopie Electronique à Balayage .....	47
II.9.2. Microscopie à force atomique .....	49
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>51</b>



## Chapitre III : Résultats et discussion

### III.A.ASCOTEC-FU

<b>III.A.1.Caractérisations spectroscopiques .....</b>	<b>54</b>
III.A.1.1.Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ .....	54
III.A.1.2.Spectroscopie infra- rouge (IR).....	55
III.A.1.3.Spectrophotométrie UV- Visible.....	56
<b>III.A.2. Effet d'inhibition .....</b>	<b>57</b>
III.A.2.1. Suivi du potentiel libre .....	57
III.A.2.2. Courbes de polarisation.....	58
III.A.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	61
<b>III.A.3. Isotherme d'adsorption.....</b>	<b>66</b>
<b>III.A.4. Mécanisme d'action de l'ASC- FU par la méthode PZC.....</b>	<b>69</b>
<b>III.A.5. Influence du temps d'immersion.....</b>	<b>70</b>
<b>III.A.6. Etude de la DFT .....</b>	<b>73</b>
<b>III.A.7. Caractérisations de l'état de surface .....</b>	<b>75</b>
III.A.7.1. Analyse par microscopie électronique à balayage .....	75
III.A.7.2.Analyse par microscopie à Force Atomique (AFM).....	77
<b>III.A.8. Effet de la température.....</b>	<b>79</b>
<b>III.A.9. Etude hydrodynamique .....</b>	<b>87</b>
III.A.9.1. Montage expérimental.....	88
III.A.9.2. Caractérisation du régime d'écoulement.....	88
III.A.9.3. Effet de l'inhibition .....	89
III.A.9.3.1 Courbes de polarisation.....	89
III.A.9.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	91

### **III.B. TETRATHIAFULVALENE (TTF)**

<b>III.B.1. Synthèse de la molécule TTF .....</b>	<b>94</b>
<b>III.B.2. Caractérisation électrochimique stationnaire .....</b>	<b>95</b>
<b>III.B.3. Caractérisation électrochimique non stationnaire .....</b>	<b>96</b>
<b>III.B.4. Isotherme d'adsorption.....</b>	<b>99</b>
<b>III.B.5. Mécanisme d'action de la TTF par la méthode de potentiel à zéro charge (PZC).....</b>	<b>100</b>
<b>III.B.6. Etude de la réactivité chimique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>101</b>
<b>III.B.7. Analyse par microscopie électronique à balayage .....</b>	<b>103</b>
<b>III.B.8. Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....</b>	<b>105</b>

### **III.C. EFFET SYNERGIQUE DE**

#### **L'ASCOTEC-FU ET DE LA TETRATHIAFULVALENE**

<b>III.C.1. Courbes de polarisation.....</b>	<b>107</b>
<b>III.C.2. Paramètre de synergie (s).....</b>	<b>109</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>111</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>117</b>

## *Liste des figures*

### **Chapitre I**

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>I.1.</b>	Schéma descriptif de l'adsorption physique.	<b>09</b>
<b>I.2.</b>	Production mondiale du cuivre d'après(ICGS).	<b>13</b>
<b>I.3.</b>	Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C.	<b>16</b>
<b>I.4.</b>	Illustration de la formation de capture et de brochantite sur le cuivre pur en milieu aéré (d'après Fitz Gerald) .	<b>20</b>

## Chapitre II

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>II.1.</b>	Dispositifs expérimentaux :(a) en régime hydrostatique et(b) en régime hydrodynamique.	<b>27</b>
<b>II.2.</b>	Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT).	<b>28</b>
<b>II.3.</b>	Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT vue de profil, (b) vue de dessous (a).	<b>28</b>
<b>II.4.</b>	Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$ .	<b>30</b>
<b>II.5.</b>	Représentation schématique d'une courbe courant – potentiel.	<b>31</b>
<b>II.6.</b>	Courbe de polarisation anodique (A) et cathodique (B) (a): sans inhibiteur,(b) : avec un inhibiteur de corrosion anodique qui inhibe la réaction anodique,(b') : avec un inhibiteur de corrosion cathodique qui inhibe la réaction cathodique.	<b>33</b>
<b>II.7.</b>	Courbe de polarisation $I = f(E)$ .	<b>34</b>
<b>II.8.</b>	Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ( $E_{rp} > E_{corr}$ ) et c) attaque localisée repassivation impossible ( $E_{rp} < E_{corr}$ ).	<b>36</b>
<b>II.9.</b>	Schéma de principe de l'impédance électrochimique.	<b>37</b>
<b>II.10.</b>	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant d'après Franger.	<b>38</b>
<b>II. 11.</b>	Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode.	<b>39</b>
<b>II .12.</b>	Représentation, dans le plan de Nyquist, proposée par Rahmouni d'une impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	<b>40</b>
<b>II.13.</b>	Diagramme d'impédance électrochimique en Représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent (d'après <b>Zoltowski</b> ).	<b>41</b>
<b>II.14.</b>	Diagramme de Nyquist dans le cas d'une diffusion dans une couche	<b>42</b>

	Infinie et son circuit électrique équivalent. (d'après Rahmouni)Nyquist.	
<b>II.15.</b>	Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.	<b>43</b>
<b>II.16.</b>	Diagramme de Nyquist d'une espèce adsorbée et son circuit électrique équivalent.	<b>43</b>
<b>II.17.</b>	Dispositif pour les mesures gravimétriques, A) sans inhibiteur, B) avec inhibiteur.	<b>45</b>
<b>II.18.</b>	Domaine d'absorption correspondant à divers types de liaisons Chimiques.	<b>47</b>
<b>II.19.</b>	Schéma présente le FT-IR.	<b>47</b>
<b>II.20.</b>	Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX	<b>49</b>
<b>II.21.</b>	Photographie de la méthode de la AFM.	<b>50</b>

## Chapitre III

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>III.1.</b>	Spectre RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ de l'ASCOTEC FU.	<b>54</b>
<b>III.2.</b>	Structure moléculaire de la molécule 2-Amino-éthanol (ASC-FU).	<b>55</b>
<b>III.3.</b>	Spectre FTIR de l'ASCOTEC FU.	<b>55</b>
<b>III.4.</b>	Spectre UV de l'ASCOTEC FU.	<b>56</b>
<b>III.5.</b>	Mécanisme de l'ASCOTEC FU.	<b>57</b>
<b>III.6.</b>	Suivi du potentiel en circuit ouvert du Cu immergé dans NaCl à différentes concentrations de l'ASC-FU.	<b>57</b>
<b>III.7.</b>	Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de différentes concentrations de l'ASC-FU.	<b>59</b>
<b>III.8.</b>	Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration.	<b>61</b>
<b>III.9.</b>	Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a)Nyquist ; (b) et (c) Bode du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à différentes concentrations.	<b>62</b>
<b>III.10.</b>	Circuit électrique équivalent du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à différentes concentrations.	<b>64</b>
<b>III. 11.</b>	Voltammogrammes cycliques du cuivre immergé dans NaCl à 100 ppm sans et avec l'ASC-FU	<b>66</b>
<b>III .12.</b>	Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans NaCl à 100 ppm en présence de l'ASC-FU.	<b>68</b>
<b>III.13.</b>	Résistance de polarisation en fonction du potentiel de cuivre dans NaCl à 100 ppm + 0.4 % Vol. de l'ASC -FU.	<b>69</b>
<b>III.14.</b>	Perte de masse du cuivre en fonction du temps d'immersion dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.	<b>71</b>
<b>III.15.</b>		<b>72</b>

	Efficacité inhibitrice de l'ASC-FU en fonction du temps d'immersion.	
<b>III.16.</b>	La géométrie de l'ASC-FU(a) et la distribution de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (b), et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (c).	<b>73</b>
<b>III.17.</b>	Micrographies (MEB) de la surface du cuivre dans NaCl à 100 ppm après 2h d'immersion : (a) sans inhibiteur ; (b) en présence de 0.4% Vol. ASC-FU avec le spectre EDS (a') en absence d'inhibiteur ;(b') en présence de 0.4% Vol. ASC-FU.	<b>76</b>
<b>III.18.</b>	Micrographies du cuivre dans NaCl à 100 ppm après 2h d'immersion par AFM à trois dimensions en absence et en présence de l'ASC-FU ( a, b).	<b>78</b>
<b>III.19.</b>	Spectre FTIR de 0.4% ASC- FU+100ppm NaCl.	<b>79</b>
<b>III.20.</b>	Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre immergé dans NaCl à 100ppm+0.4Vol. ASC-FU à différentes températures.	<b>81</b>
<b>III.21.</b>	Densité du courant en fonction de la température du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU.	<b>83</b>
<b>III.22.</b>	Droites d'Arrhenius du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.	<b>84</b>
<b>III.23.</b>	Droites d'Arrhenius du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.	<b>86</b>
<b>III.24.</b>	Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm+0.4% ASC-FU à différentes vitesses de rotation (0,900, 1800 et 3600 tpm).	<b>90</b>
<b>III.25.</b>	Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a)Nyquist ; (b) et (c) Bode du cuivre dans NaCl à 100 ppm+0.4% ASC-FU pour différentes vitesses de rotation.	<b>92</b>
<b>III.26.</b>	Méthode de préparation du composé 03	<b>94</b>

<b>III.27.</b>	La structure chimique de la molécule 4,4'(5')- [Bis[2 - (4-nitrobenzène)éthényl] 3,7-diméthyltétrathiafulvalène (TTF) .	<b>94</b>
<b>III.28.</b>	Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de différentes concentrations de la TTF.	<b>95</b>
<b>III.29.</b>	Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a)Nyquist ; (b) et (c) Bode du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de la TTF à différentes concentrations.	<b>96</b> <b>98</b>
<b>III.30.</b>	Circuit électrique équivalent du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de la TTF à différentes concentrations.	<b>99</b>
<b>III.31.</b>	Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans NaCl à 100 ppm en présence de la TTF à différentes concentrations.	<b>101</b>
<b>III.32.</b>	Variation de la résistance de polarisation en fonction du potentiel du cuivre dans 100 ppm NaCl + $10^{-3}$ M de la TTF.	<b>102</b>
<b>III.33.</b>	La géométrie de la TTF(a) et la distribution de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (b), et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (c).	<b>103</b>
<b>III.34.</b>	Micrographies (MEB) du cuivre dans NaCl à 100 ppm après 2h d'immersion (a) sans inhibiteur ; (b) en présence la TTF à $10^{-3}$ M.	<b>105</b>
<b>III.35.</b>	Micrographies du cuivre dans NaCl à 100 ppm après 2h d'immersion par AFM à trois dimensions en absence et en présence de la TTF ( a, b).	<b>106</b>
<b>III.36.</b>	Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm (1) en présence de : $10^{-3}$ M TTF (2), 0.4% Vol ASC-FU (3) et de $10^{-3}$ M TTF + 0.4% Vol ASC-FU (4).	<b>108</b>

## *Liste des tableaux*

### **Chapitre II**

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>II.1.</b>	Composition chimique du cuivre en % massique.	<b>26</b>

### Chapitre III

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>III.1.</b>	Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation du cuivre à 100ppm NaCl en absence et en présence de l'ASC-FU à différentes concentrations.	<b>60</b>
<b>III.2.</b>	Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU.	<b>65</b>
<b>III.3.</b>	Paramètres d'adsorption de l'ASC-FU sur le cuivre dans NaCl à 100 ppm.	<b>69</b>
<b>III.4.</b>	Perte de masse, vitesse de corrosion du cuivre dans NaCl à 100ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol. et efficacité inhibitrice calculée.	<b>72</b>
<b>III.5.</b>	Paramètres électrochimiques déduits par DFT.	<b>74</b>
<b>III.6.</b>	Densités de courant et efficacités inhibitrices, déduites des courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol, en fonction de la température.	<b>82</b>
<b>III.7.</b>	Grandeurs thermodynamiques du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.	<b>86</b>
<b>III.8.</b>	Paramètres hydrodynamiques dans le cas d'une électrode tournante en cuivre.	<b>89</b>

<b>III. 9.</b>	Paramètres électrochimiques déduits par les courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm+0.4% ASC-FU à vitesses de rotation et efficacités inhibitrices calculées.	<b>91</b>
<b>III. 10.</b>	Paramètre électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance du cuivre dans NaCl à 100 ppm+0.4% ASC-FU à différentes vitesses de rotation, les efficacités inhibitrices calculées et le facteur d'erreur ( $X^2$ ) simulé.	<b>93</b>
<b>III. 11.</b>	Paramètres électrochimiques déduits par les courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de la TTF à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.	<b>97</b>
<b>III. 12.</b>	Paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique équivalent du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence de la TTF.	<b>100</b>
<b>III. 13.</b>	Paramètres électrochimiques déduits par DFT.	<b>104</b>
<b>III. 14.</b>	les intensités relatives des éléments existants.	<b>106</b>
<b>III. 15.</b>	Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation du cuivre après 2 h d'immersion dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU, la TTF et leur synergie; facteur de synergie et efficacités inhibitrices.	<b>109</b>

## *Liste des symboles*

<b>Symboles</b>	<b>Signification</b>	<b>Unités</b>
$i_{\text{corr}}$	la densité de courant de corrosion du cuivre sans inhibiteur	$\mu\text{A.cm}^{-2}$
$i'_{\text{corr}}$	la densité de courant de corrosion du cuivre avec inhibiteur	$\mu\text{A.cm}^{-2}$
$E_{\text{corr}}$	potentiel de corrosion	<b>mV / ECS</b>
<b>E</b>	l'efficacité inhibitrice	<b>(%)</b>
$B_a$	la branche anodique	<b>mV.dec<sup>-1</sup></b>
$B_c$	la branche cathodique	<b>mV.dec<sup>-1</sup></b>
<b>R<sub>p</sub></b>	résistance de polarisation.	<b><math>\Omega.\text{cm}^2</math></b>
<b>C</b>	la concentration.	<b>%</b>
<b>Z<sub>r</sub></b>	partie réelle de l'impédance	<b><math>\Omega.\text{cm}^2</math></b>
<b>Z<sub>i</sub></b>	partie imaginaire de l'impédance	<b><math>\Omega.\text{cm}^2</math></b>
<b>R<sub>t</sub></b>	la résistance de transfert de charge	<b><math>\Omega.\text{cm}^2</math></b>
<b>R<sub>s</sub></b>	résistance de la solution	<b><math>\Omega.\text{cm}^2</math></b>
<b>R<sub>f</sub></b>	la résistance du film	<b><math>\Omega.\text{cm}^2</math></b>
<b>CPE<sub>f</sub></b>	un élément à phase constante du film inhibiteur	<b><math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math></b>
<b>X<sup>2</sup></b>	le facteur d'erreur	<b>-</b>
<b><math>\theta</math></b>	le taux de recouvrement	<b>-</b>
<b>Cdl</b>	capacité de double couche	<b><math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math></b>
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$	l'énergie libre standard d'adsorption	<b><math>\text{kJ mol}^{-1}</math></b>
$E_{\text{PZC}}$	potentiel à charge zéro	<b>V/ECS</b>
<b>E<sub>r</sub></b>	Le potentiel de corrosion rationnel d'Antropov.	<b>V/ECS</b>
<b>m<sub>1</sub></b>	la masse de l'échantillon du cuivre avant l'immersion.	<b>mg</b>
<b>m<sub>2</sub></b>	la masse de l'échantillon du cuivre après l'immersion.	<b>mg</b>
$\Delta m_{\text{corr}}$	la perte de masse du cuivre sans inhibiteur.	<b><math>\text{mg}.\text{cm}^{-2}</math></b>
$\Delta m^{\circ}_{\text{corr}}$	la perte de masse du cuivre avec inhibiteur.	<b><math>\text{mg}.\text{cm}^{-2}</math></b>

$A_{\text{corr}}$	la vitesse de corrosion du cuivre sans inhibiteur.	$\text{mg. cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$
$A_{\text{corr}}^{\circ}$	la vitesse de corrosion du cuivre avec inhibiteur.	$\text{mg. cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$
$E_{\text{HOMO}}$	L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée	eV
$E_{\text{LUMO}}$	L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante	eV
$\Delta E_{\text{gap}}$	Intervalle d'énergie ( $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ )	eV
$\mu$	Moment dipolaire	Debye
E.T	L'énergie totale	u. a.
A	constante d'Arrhenius	-
$E_a$	énergie d'activation	$\text{kJ.mol}^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Température absolue	K
h	Constante de Planck	-
N	Nombre d'Avogadro	-
$\Delta H_a^{\circ}$	Enthalpie d'activation	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$\Delta S_a^{\circ}$	Entropie d'activation	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
r	le rayon de l'électrode	
v	la viscosité cinématique.	$\text{cm}^2. \text{s}^{-1}$
$\rho$	la masse volumique du fluide.	$\text{Kg/cm}^3$
$\Omega$	la vitesse de rotation de l'électrode.	rad/s
D	le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.	$\text{m}^2/\text{s}$
$F_e$	la force de frottement.	$\text{N/m}^2$
V	la vitesse de rotation	tpm
$R_e$	le nombre de Reynolds	-
$S_h$	le nombre de Sherwood	-
S	le facteur de synergie	-
X	le nombre de molécules d'eau remplacée par des molécules organiques	-
$E_1$	L'efficacité inhibitrice des anions	%
$E_2$	L'efficacité inhibitrice des cations	%
$E_{1+2}^?$	L'efficacité des cations en combinaison avec celle des anions déterminée expérimentalement	%

## *Liste des abréviations*

**NaCl** : Chlorure de sodium

**ppm** : Partie par million

**ASC- FU** : l'ASCOTEC-FU

**TTF**: Tetrathiafulvalene

**ECS** : Electrode au Calomel Saturé

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**CEE** : Le circuit électrique équivalent

**PZC** : La méthode du potentiel à charge zéro

**DFT** : Etude de la réactivité chimique par la théorie de la fonctionnelle de la densité

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**FTIR** : Transformation de Fourier Infrarouge

**UV** : Ultra violet -visible

**MEB** : Analyse par microscopie électronique à balayage

**EDS** : spectrométrie à dispersion d'énergie

**AFM** : Analyse par Microscopie à Force Atomique

**ECT** : électrode à cylindre tournant

**EDT** : électrode à disque tournant

**HOMO** : la plus haute orbitale moléculaire occupée

**LUMO** : la plus basse orbitale moléculaire vacante

**tpm** : Tour par minute

**Org<sub>aq</sub>**: les molécules organiques dans la solution

**Org<sub>ads</sub>**: les molécules organiques adsorbées sur la surface métallique

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

La corrosion est un phénomène qui affecte le comportement mécanique et physique des matériaux. Elle résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et leurs alliages. Ses conséquences engendrent des coûts importants dans différents domaines et en particulier dans l'industrie, et demande donc la mise en place d'une politique de prévention et de lutte.

Le cuivre et ses alliages sont très utilisés dans le monde industrialisé, grâce à leurs propriétés électriques et thermiques. Le cuivre est un métal relativement noble, sa résistance à la corrosion en milieu aéré est due à la formation d'un film protecteur. La nature de ce film dépend de la composition du milieu considéré. Ce métal peut subir une corrosion sévère en milieux industriels pollués, contenant les ions chlorures, sulfates ou nitrates. Le coût de la corrosion a été estimé en 1998 de 3 à 4% du PNB.

Parmi les méthodes de lutte contre la corrosion, l'utilisation des inhibiteurs constitue un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique et présente l'originalité d'intervenir à partir du milieu corrosif, ce qui est 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. Les nombreuses études consacrées à ces composés ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion donnés. 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 particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Au regard des nouvelles contraintes environnementales, l'enjeu d'aujourd'hui est la mise au point d'inhibiteur de corrosion éco-compatibles et biodégradables. C'est en particulier pour cette raison, que les recherches se dirigent principalement vers des molécules organiques non toxiques et stables.

Dans ce travail, nous avons étudié la corrosion du cuivre dans un milieu salin aqueux et évalué l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et la tetrathiafulvalene, ainsi que leur synergie avec différentes méthodes.

Ce mémoire de thèse est structuré comme suit :

**Une introduction générale ;**

**Le chapitre 1** consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques aux

## Introduction générale

---

métaux non ferreux, soulignant ainsi, les rôles essentiels joués dans l'inhibition, par l'ion d'hydroxyde, l'amine et le soufre ;

**Le chapitre 2** décrit les dispositifs et les conditions expérimentales de l'étude, les différentes techniques chimiques et électrochimiques ainsi que les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre ;

**Le chapitre 3** relatif à la caractérisation et à l'optimisation des concentrations de chacun des composés (*ASCOTEC -FU* et *la Tetrathiafulvalene*). Cette étude comprend :

- l'identification du type et le mode d'action de chaque inhibiteur ;
- l'étude des mécanismes de formation et de croissance du film inhibiteur ainsi que les phénomènes responsables de sa dégradation dans le temps ;
- la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur ;
- l'analyse et la caractérisation de la surface du cuivre par la microscopie électronique à balayage, *EDX* et *AFM* ;
- l'étude de l'influence de la température dans l'intervalle (25-75) °C sur l'évolution des mécanismes de formation du film ;
- l'étude de l'effet hydrodynamique sur la cinétique de formation du film ;
- l'étude de l'effet synergique de *l'ASCOTEC-FU et la Tetrathiafulvalene*, pour améliorer les propriétés inhibitrices.

**Une conclusion générale** résume l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives d'étude.

### Introduction

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique et/ou électrochimique avec son environnement [1]. D'autres matériaux comme le plastique, le béton, le bois, les céramiques et les matériaux composites subissent tous une détérioration dépendant des milieux. En contact d'une atmosphère humides, ou immergés dans des milieux plus au moins agressifs, ils sont fortement exposés à la corrosion. La plupart de ces matériaux sont instables du point de vue thermodynamique, et leur vitesse de dégradation dépend de plusieurs paramètres tels que : la structure, la nature, et l'adhérence des produits de corrosion à la surface des métaux.

Les produits de corrosion constituent des films protecteurs dont l'épaisseur est de l'ordre de 0.1 à 1µm, ces couches, le plus souvent passives. Les propriétés de ces films peuvent être mises à profit pour protéger l'alliage, et parfois même le décorer. Les produits de corrosion du fer et des aciers au carbone sont appelés "rouille".

Les conséquences de la corrosion sont importantes et ont de lourdes incidences économiques dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : accidents graves, arrêts de production, remplacements des pièces corrodées, et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement. Une étude, réalisée par l'Association nationale des ingénieurs de la corrosion (NACE) sur les coûts associés à la corrosion métallique dans tous les secteurs de l'économie aux USA, montre que le coût annuel total de la corrosion est de 276 milliard de dollars (soit 3.1% du PIB) dont 17.6 milliard de dollars reviennent aux secteurs productifs. Par ailleurs, les coûts annuels liés à la corrosion pour l'industrie du transport maritime sont estimés à 2,7 milliards de dollars dont 90 % des pannes de navires sont attribuées à la corrosion [2]. En France, les pertes économiques générées par la corrosion sont évaluées par le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR) à 28 milliards d'euros par an [3].

Le cuivre et ses alliages sont très utilisés dans l'industrie, particulièrement dans les échangeurs thermiques industriels, à cause de leurs remarquables propriétés physiques et mécaniques. Malgré leur propriété d'autoprotection, ils peuvent subir une corrosion sévère en milieu acide aéré ou dans des milieux industriels pollués contenant des ions chlorures, sulfates ou nitrates. Bien que la dégradation du cuivre par la corrosion soit moins importante par rapport à d'autres métaux, ses conséquences ne peuvent pas être ignorées [4,5].

## **I. Lutte contre la corrosion**

Pour protéger les matériaux contre la corrosion, plusieurs procédés peuvent être utilisés : 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.1. Inhibiteurs de corrosion**

#### ***I.1.1. Définition et propriétés***

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement des molécules minérales ou organiques, ajoutées en petites quantités dans une solution, permettent de réduire sensiblement l'agressivité du milieu en interférant directement dans les réactions de corrosion.

Les inhibiteurs organiques contiennent en général, des atomes d'azotes (N), de soufre (S) ou d'oxygène (O) avec lesquels s'établissent des liaisons avec le substrat métallique [6-8]. Les effets recherchés d'un inhibiteur [9] sont :

- la diminution de la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide ;
- sa stabilité en présence des constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et à la température d'utilisation ;
- une efficacité à faible concentration ;
- une compatibilité avec les normes de non-toxicité ;
- un coût moindre.

Le choix de l'inhibiteur est basé sur deux facteurs : en premier, il peut être produit par synthèse en utilisant des matières premières moins chères et en second, il peut contenir dans sa structure, des atomes électronégatifs comme l'azote et l'oxygène. La présence des atomes de soufre sur de multiples chaînes moléculaires facilitent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal [10,11]. Les molécules organiques sont utilisées comme inhibiteurs de corrosion, leurs efficacités résident dans la capacité à s'adsorbées sur la surface du métal.

### *1.1.2. Utilisations industrielles courantes*

L'utilisation spécifique d'inhibiteur dépend des caractéristiques du milieu (pH, teneur en oxygène, teneur en sels... etc).

Dans le cas des circuits de refroidissement, la protection contre la corrosion peut être assurée par des inhibiteurs minéraux tels que les chromates, nitrites, poly-phosphates, benzoates et borax. En circuits fermés, le contrôle de l'oxygène peut se faire par un simple ajustement du pH. Toutefois, il est à éviter l'emploi des nitrites dans les canalisations à base de cuivre ou ses alliages, car ils causent la formation d'ammoniaque, qui est incompatible avec ces matériaux.

En circuits ouverts, il est souvent préconisé l'addition des inhibiteurs minéraux tels que la chaux et les poly-phosphates. Tandis que, dans le cas de saumures, on utilise des inhibiteurs organiques [12].

Dans l'industrie pétrolière, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est impérative pour la fiabilité des installations.

Dans les infrastructures métalliques, les inhibiteurs peuvent être utilisés comme des additifs dans les peintures.

### *1.1.3.Types d'inhibiteurs*

En fonction des matériaux à protéger, on peut utiliser des inhibiteurs passivants ou non passivants. Ces derniers peuvent être classés selon :

- le type d'inhibiteurs (organiques, inorganiques) ;
- le domaine d'application ;
- la nature de la réaction électrochimique (cathodique, anodique ou mixte) ;
- le mécanisme réactionnel mis en jeu.

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque type de classement.

#### *1.1.3.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur*

##### **A. Inhibiteurs organiques**

Il existe de nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs à partir d'une molécule (mère) possédant une certaine efficacité, où il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice, ou d'autres propriétés physiques. Les composés organiques ayant des propriétés inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre, l'oxygène...

Les électrons libres de ces atomes contribuent au phénomène de chimisorption, par la mise en commun de paires d'électrons avec les atomes du substrat ; ces liaisons dépendent de [13]:

- La nature du métal ;
- La structure moléculaire de l'inhibiteur ;
- La nature chimique du groupe d'amorçage.

Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal et seront substituées par les molécules organiques. D'après *E .Ali et al* [14], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où :

n : est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption des molécules organiques sur le métal (surface / interface) provoque un intérêt sur le plan scientifique et pourrait changer les propriétés résistantes de corrosion des métaux tel que il a été rapporté par *R.Solmaz* dans une étude sur l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire dans HCl par 5-(4-Diméthylaminobenzylidène) rhodanine [15].

### **B. Inhibiteurs inorganiques**

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux alcalins ou neutres. Ils peuvent être passivant ou non passivant, selon la quantité d'oxygène dissous dans le milieu corrosif.

### **C. Inhibiteurs minéraux**

Ils sont utilisés dans des milieux neutre, alcalin et rarement en milieu acide. Les phénomènes d'inhibitions sont assurés par la dissociation de ses molécules en donnant des cations tels que les  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions

comme l'hydroxyde  $\text{OH}^-$ , et des anions, le plus souvent de type oxo-anions ( $\text{XO}_4^{n-}$ ) tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates,...

***1.1.3.2. Classification par réaction partielle (anodique, cathodique, mixte) :***

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques, on distingue trois types d'inhibiteurs [16,17].

✓ ***les 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'ortho phosphate, les nitrites et les silicates.

✓ ***les 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  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  aux sites cathodiques.

✓ ***les inhibiteurs mixtes***

Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, par la combinaison d'agent oxydant (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.

***1.1.3.3. Classification selon le domaine d'application***

On classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application:

On utilise les inhibiteurs en milieu acide pour éviter des attaques chimiques de l'acier lors du décapage, détartrage... et en milieu neutre pour protéger des circuits d'eau de refroidissement. Tandis qu'en milieu organique, ils sont utilisés en grandes quantités 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.

En phase gazeuse, ils sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée pour empêcher la corrosion [18,19].

### ***I.1.3.4. Classification par mécanisme réactionnel***

#### ***a. Inhibition par adsorption***

La vitesse de corrosion diminue suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide [20].

#### ***b. Inhibition par passivation***

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui varient le pH près de la surface métallique [20].

#### ***c. Inhibition par précipitation***

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [20].

#### ***d. Inhibition par élimination de l'agent corrosif***

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et désionisée supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [21].

### **I.1.4. Type d'adsorption**

Pour mieux comprendre l'adsorption, il est important de connaître les facteurs dont elle dépend à savoir la structure électronique de l'adsorbant, la composition chimique de la solution, le potentiel électrochimique à l'interface adsorbant/solution, la nature de la surface de l'adsorbant et la température de la réaction. L'inhibition de la corrosion par des composés organiques dépend généralement de leur adsorption à la surface du métal

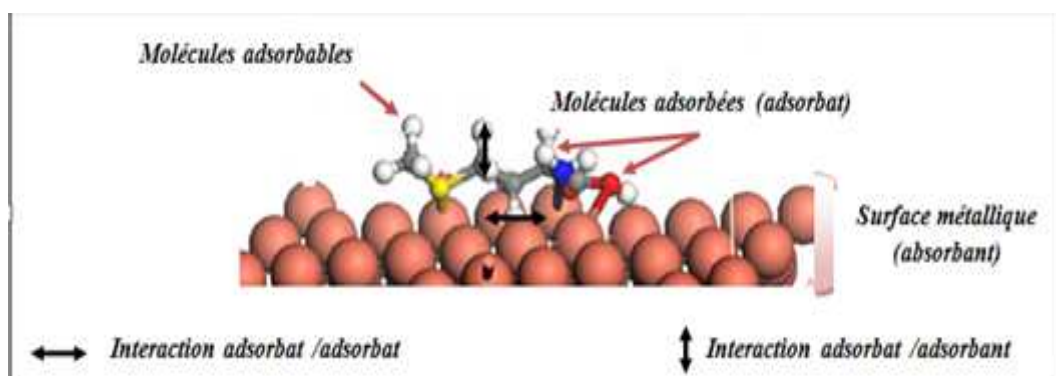
Ce phénomène peut être mis en évidence par :

- l'étude des isothermes d'adsorption.
- l'examen de la surface par des techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS)...

L'adsorption peut être décrite par différents types d'interactions : la physisorption, la chimisorption, et la mixte.

#### I.1.4.1. Adsorption physique

La *physisorption* ou adsorption physique se produit aux basses températures. Se sont des liaisons de type Van Der Waals (*figure I.1*) qui se caractérisent par des énergies de liaisons faibles, inférieures à  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [22,23] ou par des interactions électrostatiques entre les ions de l'inhibiteur et du substrat. L'adsorption peut s'effectuer par mono ou multicouches.



*Figure I.1. Schéma descriptif de l'adsorption physique*

#### I.1.4.2. adsorption Chimique

La *chimisorption* ou adsorption chimique entre l'inhibiteur et l'adsorbant consiste en la mise en commun de paires d'électrons formant des liaisons covalentes et /ou par des interactions électrostatiques dans les liaisons ioniques.

Dans le cas du cuivre, métal de transition, le transfert d'électron se fait des orbitales de hautes énergies de l'inhibiteur aux orbitales « d » vacantes de faible énergie du cuivre. Ce dernier est considéré comme un accepteur d'électron. Cette situation peut se produire avec des molécules inhibitrices ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Par ailleurs, ce transfert est favorisé par la présence de doublets libres d'hétéroatomes (O, N, S, P,...).

La chimisorption est généralement irréversible. Les molécules adsorbées peuvent être accumulées sur deux ou plusieurs couches. La chaleur d'adsorption associée à ce phénomène est supérieure à  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [24].

Toutefois quand l'enthalpie libre est comprise entre  $-20$  et  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , les molécules adsorbées peuvent être physi-chimisorbées, ce type d'adsorption est appelé «mixte» [25].

### I.1.5. Influence de la concentration de l'inhibiteur

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) en fonction de la concentration en inhibiteur peut être représenté par l'une des isothermes classiques suivantes : de Langmuir, de Temkin et de Freundlich.

#### I.1.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [26]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée ( $1-\theta$ ) :

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{éq.I.2})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés ( $\theta$ ), par le gaz adsorbé :

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (\text{éq.I.3})$$

À l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (\text{éq.I.4})$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \times C_{inh} \quad (\text{éq.I.5})$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+C_{inh}} \quad (\text{éq.I.6})$$

Donc :

$$b = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (\text{éq.I.7})$$

$b$  désigne le coefficient d'adsorption.

### 1.1.5.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ , les constantes de vitesse sont fonction de  $\theta$ , il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface, l'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (\text{éq.I.8})$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{éq.I.9})$$

Où :

a : constante d'interaction entre particules adsorbées ;

b : coefficient d'adsorption ;

$C_{inh}$  : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### 1.1.5.3. Isotherme de Freundlich

Ce modèle est utilisé dans le cas de la formation de multicouches sur la surface métallique où les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{éq.I.10})$$

Où :

$Q_e$ : Quantité adsorbée par gramme du solide;

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption;

$K_f$ : capacité d'adsorption (mg/l);

1/n: intensité d'adsorption.

## I.2. Corrosion du cuivre, évaluation et protection

Le cuivre fût extrait depuis plus de 5000 ans. Les tuyaux de cuivre sont très répandus en plomberie, particulièrement pour les systèmes d'alimentation en eau domestique. Le cuivre est notamment utilisé pour la production de fil électrique et dans la fabrication d'alliages comme le laiton et le bronze. Il est aussi employé pour l'électro-placage, en photographie, pour les toitures, comme catalyseur dans l'industrie chimique et pour l'élimination des mercaptans dans le raffinage du pétrole. Il est cependant très utilisé dans les préparations de

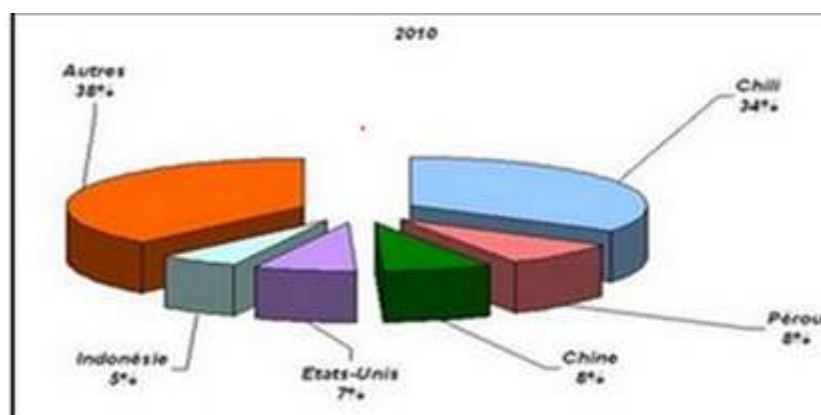
pesticides comme fongicide et comme agent antimicrobien, en particulier pour le traitement du bois et des sources d'approvisionnement en eau potable.

C'est le seul métal naturellement coloré avec l'or. Sa présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre est de 55 g par tonne, alors qu'elle n'est que de 1 à 10 milligrammes par kg dans les organismes vivants.

### 1.2.1. Cuivre

Le cuivre est le troisième métal le plus utilisé au monde après le *fer* et l'*aluminium*. La forte corrélation du cuivre à la conjoncture industrielle fait de l'étude du marché du cuivre un excellent indicateur avancé de l'état de l'économie. D'après (ICSG) International Copper Study Group, la production mondiale de cuivre a plus que doublé entre 1981 et 2010 passant de 7,7 millions de tonnes en 1981 à 16 millions de tonnes métriques en 2010.

Le Chili a pris une place prépondérante en termes de production mondiale du cuivre avec le tiers de la production, 5,4 millions de tonnes de cuivre extraites en 2010. Les trois pays producteurs qui suivent avec plus d'un million de tonnes sont : le Pérou, la Chine et les Etats-Unis. Le nombre de pays producteurs (plus de 500000 tonnes annuelles) a été multiplié par deux, entre 1981 et 2012. Le Pérou, la Chine, l'Indonésie, l'Australie et le Canada sont classés par ordre d'importance après le Chili, les Etats-Unis, la Russie et la Zambie.



**Figure 1.2.** Production mondiale du cuivre d'après (ICGS) en 2010.

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques il est relativement noble, son oxydation ou sa dissolution nécessite l'emploi d'oxydants forts.

Il est notamment le matériau conducteur par excellence des équipements électriques et électroniques [27,28].

## **I.2.2. Propriétés du cuivre**

### ***I.2.2.1. Propriétés électriques***

La caractéristique essentielle du cuivre est sa conductibilité électrique. Cette dernière a été prise comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724 mΩ. cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure.

La conductibilité du cuivre est, par définition, égale à 100 IACS (International Annealed Copper Standard). Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point (environ 106 IACS).

La solidité du fil de cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de son emploi généralisé dans toute l'industrie de la construction électrique, la distribution de l'énergie électrique, la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques.

Le cuivre est utilisé à 95 % comme fils conducteurs dans un Airbus. Si une très haute fiabilité de contact est nécessaire, comme dans un satellite, alors une dorure, une argenture ou un étamage est à envisager, le cuivre s'adapte très bien à ces revêtements de surface [29].

### ***I.2.2.2. Conductibilité thermique***

Le cuivre étant un bon conducteur de chaleur, il est utilisé dans le chauffage et le refroidissement des liquides et des gaz, chauffe-eau ou chaudières murales, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques et nucléaires. Ce dernier exemple représente environ 200 tonnes d'alliages de cuivre utilisés pour une consommation de 1000 MW.

### ***I.2.2.3. Aptitude à la constitution d'alliages***

La plupart des métaux sont solubles dans le cuivre, et forment des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable, parmi lesquels le nickel à 60 %, le zinc à 40, %, l'étain à 25 % et l'aluminium à 15 %; en particulier l'application de laiton est immense.

## **I.2.3. Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion**

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieu aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique: un échange d'électrons a lieu à l'interface métal/électrolyte. Cet échange implique l'action simultanée de la réaction anodique (oxydation) et de la réaction cathodique (réduction). Ces dernières se déroulent à la même

vitesse et en même temps, ainsi les principes d'électro-neutralité et de conservation de la matière sont respectés.

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques. L'approche thermodynamique prévoit la spontanéité de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique évalue les vitesses des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

**M.Pourbaix**[30] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement du cuivre dans l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé du diagramme potentiel-pH (*figure 1.3*) lequel présente divers domaines correspondant aux différents composés stables du cuivre vis-à-vis de la corrosion :

- **Domaine de corrosion** : en milieu acide, le diagramme prévoit la dissolution du cuivre avec formation d'ions cuivreux  $\text{Cu}^+$  instables qui se transforment en  $\text{Cu}^{2+}$  par dismutation, tandis qu'en milieu basique, il se trouve sous forme d'ions bicuprite  $\text{HCuO}_2^-$ , ou cuprite  $\text{HCuO}_2^{-2}$ .
- **Domaine de passivité** : la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui réduisent considérablement sa vitesse de corrosion. le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse peu oxydante, le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  étant plus positif que celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dans un large domaine de pH. Le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est plus positif que celui du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$ . La présence d'oxygène dissous augmente donc suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise ainsi la corrosion.
- **Domaine d'immunité** : le cuivre est sous sa forme la plus stable  $\text{Cu}(0)$ .

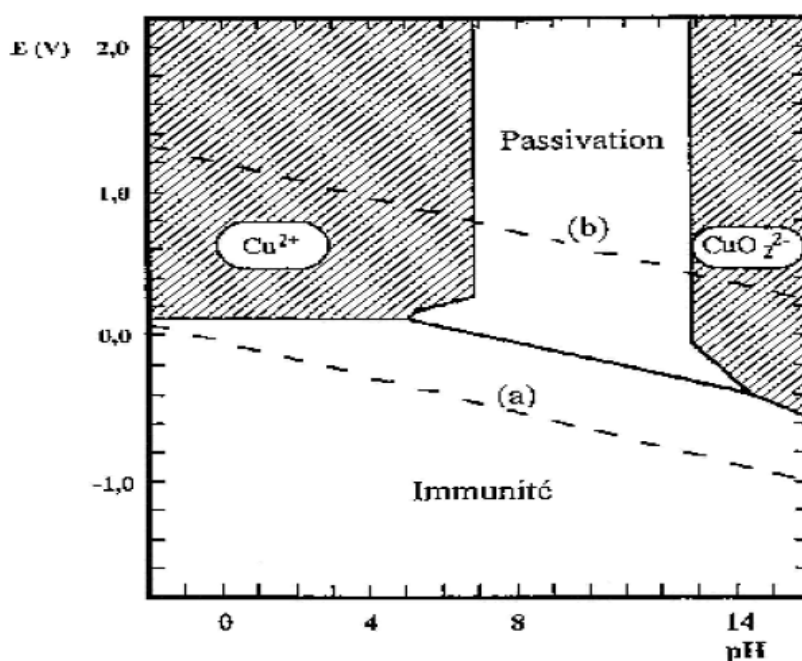
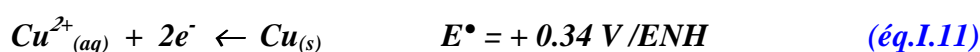


Figure 1.3. Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C.

Le cuivre a un potentiel standard ( $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V vs ENH}$ ) le rendant cathodique par rapport aux autres métaux couramment utilisés en équipements techniques, tels que le zinc ( $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V / ENH}$ ), le chrome ( $E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0.74 \text{ V / ENH}$ ), le fer ( $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V / ENH}$ )... etc. En milieu aqueux neutre ou basique ( $\text{pH} \geq 7$ ), les couples redox du cuivre et de l'eau se trouvent même très proches l'un de l'autre dans le tableau des potentiels de réduction normaux.



Aussi, le cuivre se recouvre rapidement d'une couche superficielle protectrice d'oxydes ( $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et d'hydroxyde du cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), généralement insolubles dans les milieux proches de la neutralité ou légèrement alcalins. L'hydroxyde de cuivre étant moins stable que l'oxyde de cuivre, il a tendance à se convertir en oxyde cuivrique. Ces deux espèces, plus riches en oxygène, se retrouvent généralement dans la partie externe de la couche d'oxyde, tandis que l'oxyde cuivreux, plus pauvre en oxygène, est situé dans la couche interne.

Malgré la formation de cette couche protectrice, plusieurs paramètres peuvent provoquer la corrosion du cuivre tels que le pH, le taux relatif d'humidité, la nature et la quantité d'éventuels polluants présents dans l'environnement. Le cuivre est rapidement dissout dans les milieux oxydants et dans les solutions acides ou fortement alcalines.

En milieu acide aéré, l'oxygène se réduit selon:



Du fait que le potentiel standard de l'oxygène est plus élevé que celui du cuivre, il va entraîner la corrosion du cuivre jusqu'à l'élimination totale de l'oxygène dissous. Cette corrosion peut se révéler très gênante pour les diverses applications du cuivre [31].

Plusieurs études ont été réalisées en milieu aqueux afin d'explorer les phénomènes de corrosion du cuivre utilisé dans les canalisations de distribution d'eau. Des milieux faisant intervenir différents ions ont été testés. Il ressort que la corrosion du cuivre est nettement influencée par les concentrations en  $(CO_2)$  dissous, en carbonates  $(CO_3^{2-})$ , en hydrogénocarbonates  $(HCO_3^-)$ , en iodates  $(IO_3^-)$  et en sulfates  $(SO_4^{2-})$ . Ces espèces entravent la formation du film d'oxyde passivant  $Cu_2O/CuO.xH_2O$  à la surface du cuivre en formant des sels de stœchiométrie variable, basiques pour la plupart et contenant des groupes hydroxyles, comme les hydroxycarbonates  $Cu(OH)_x(CO_3)_y$ , les hydroxysulfates  $Cu(OH)_x(SO_4)_y, \dots$ etc.

Il a aussi été mis en évidence que la présence de  $NH_3$  provenant de certains fertilisants ou produits de nettoyage dans le milieu au contact du cuivre a permis la formation du complexe  $[Cu(NH_3)_2]^+$  très stable, ce qui va considérablement accélérer la corrosion du cuivre. L'ammoniac produit une corrosion importante du cuivre même en l'absence d'agents oxydants.

D'autres formes de complexes avec le cuivre ont été également mentionnées : le  $Cu^+$  donne des complexes incolores avec  $CN^-$ ,  $Cl^-$  et  $S_2O_3^{2-}$ , tandis que le  $Cu^{+2}$  donne différents complexes : avec  $CuCl^+$  de couleur jaune, avec  $SCN^-$  de couleur brune,  $CuBr^+$ ,  $CuP_2O_7^{2-}$ ,  $Cu(NO_2)_3^-$ ,  $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$  et  $CuY^{2-}$ .

Le cuivre, soumis à un environnement marin (en régions côtières), va également se corroder sous l'action des ions chlorures qui dégradent les films passifs à la surface du métal et favorisent ainsi la corrosion par piqûres [32].

### 1.2.3.1. Formation de l'oxyde insoluble, la cuprite

Lorsque les conditions d'oxydation du cuivre ne sont pas trop agressives, c'est-à-dire pour un  $\text{pH} > 5,5$  et un potentiel relativement faible (figure 1.4), l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nommé cuprite, se forme à la surface du cuivre selon la réaction suivante :

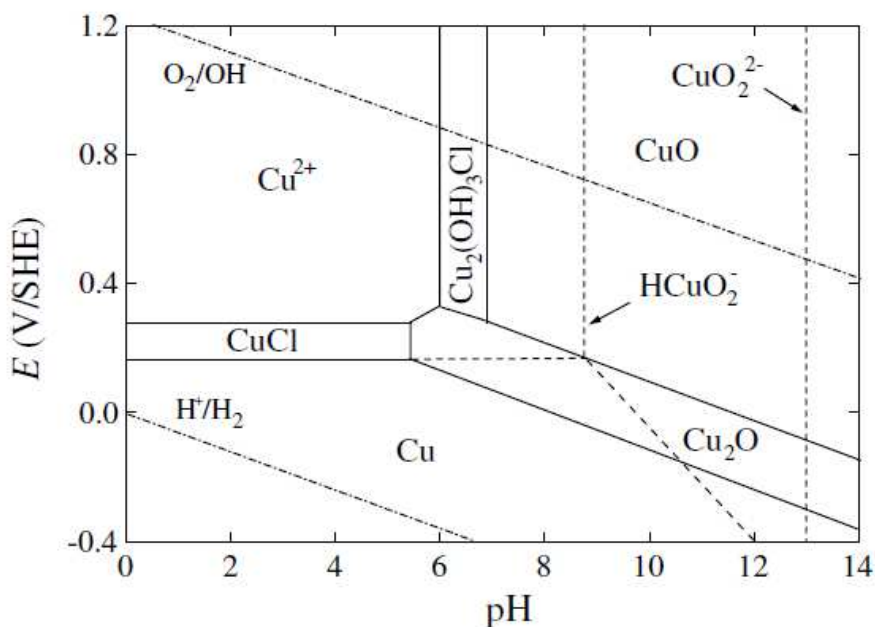
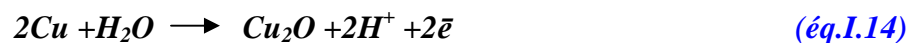
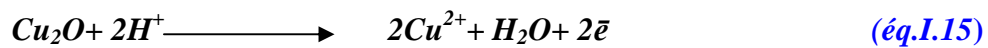


Figure 1.4. Diagramme du cuivre dans l'eau de mer de salinité 35% et à 25 °C.

Cette étape entraîne une diminution du pH à l'interface métal/électrolyte. La cuprite est un semi-conducteur de type p. Les porteurs de charges positives, les trous électroniques,  $V_{\text{Cu}^+}$  migrent de l'interface oxyde/électrolyte vers le métal. Leur mobilité à température ambiante est beaucoup plus grande que celle des lacunes cationiques. Ainsi, il se produit une séparation de charges qui s'oppose à la migration des trous électroniques, ce qui ralentit la croissance de la cuprite dès que celle-ci atteint une certaine épaisseur [33].

### I.2.3.2. Formation des sels solubles

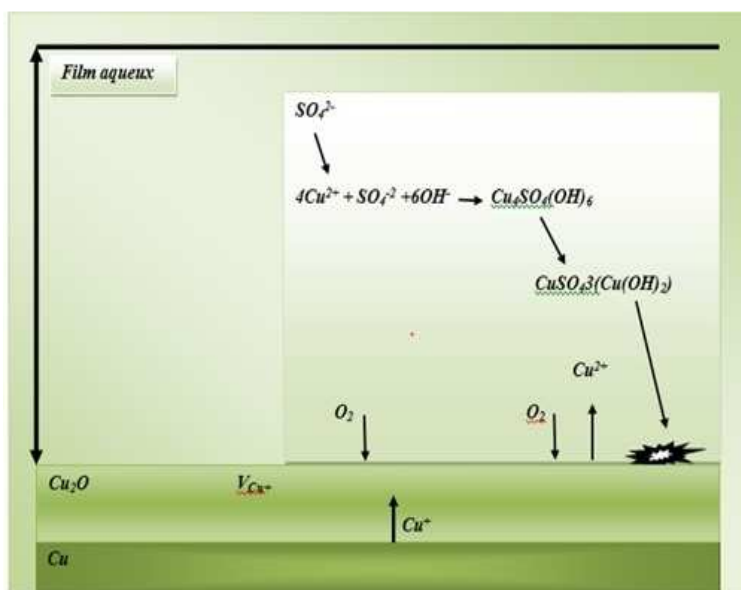
Au contact de l'électrolyte, les ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent s'associer aux espèces du milieu. La nature des composés formés, après la cuprite, dans le processus de corrosion dépendra donc essentiellement des teneurs en chlorures, sulfates, carbonates et nitrates de l'environnement. Les couches bloquantes en milieu neutre et alcalin sont constituées, soit d'une couche mixte de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), soit de ténorite ( $\text{CuO}$ ). Ce dernier provient de l'oxydation de la cuprite :



Des chercheurs [33,34], proposaient les mécanismes en présence d'espèces sulfatées. Mise à part la cuprite, la brochantite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  est le composé majoritaire que l'on trouve dans la couche de produits de corrosion des objets exposés en zone urbaine ou dans des sols contenant des sulfates. Sa formation provient de la combinaison des cations  $\text{Cu}^{2+}$  avec les ions sulfates de la solution. Le composé ainsi formé précipite à l'interface oxyde/électrolyte suivant la réaction :



La teneur en sulfate et le pH du milieu entraînent la formation d'autres composés (figure I.5). Une faible teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  favorise, par exemple, la formation de la Langite  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , précurseur, elle aussi, de la brochantite. En revanche, une teneur élevée en sulfate peut donner lieu à la formation de la  $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , phase susceptible d'apparaître en faible proportion dans les premiers stades de la corrosion. Ce composé se transforme, par la suite, en antlérite  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  et puis en brochantite [35,36].



**Figure 1.5.** Illustration de la formation de cuprite et de brochantite sur le cuivre pur en milieu aéré (d'après Fitz Gerald) [37].

### I.3. Inhibiteurs spécifiques au cuivre et ses alliages

Plusieurs travaux ont été rapportés dans la littérature sur l'inhibition de la corrosion du cuivre par des molécules organiques dans NaCl à différentes concentrations.

**W. Chen et al.** [38] ont montré que le 5-mercapto-3-phenyl-1, 3,4-thiadiazole-2-thione potassium inhibe la corrosion du cuivre dans NaCl à 0.5M et que l'efficacité augmente avec l'augmentation de la température et son adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir.

**M. Chen et al.** [39] ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre dans NaCl à 3.5% par (3-mercaptopropyl) triethoxysilane. Ils ont montré que ce dernier agit essentiellement comme inhibiteur mixte avec la formation d'un film protecteur qui se précipite à la surface du cuivre.

**K.F.Khaled** [40] a montré que l'augmentation de la concentration des dérivés du mercapto dans NaCl à 3.5% augmente l'efficacité inhibitrice du cuivre.

**B.Hammouti et al.** [41] ont testé le bipyrazole comme inhibiteur de corrosion du cuivre dans NaCl à 3%. Ils ont obtenu une efficacité de 92.0% pour une concentration de 10<sup>-3</sup>M et que son adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir.

**S.Hong et al.** [42] ont étudié l'effet du 4-amino-antipyrine comme inhibiteur de la corrosion du cuivre dans NaCl à 3%. Ils ont montré qu'il agit comme inhibiteur mixte en donnant de bonnes efficacités inhibitrices et obéit à l'isotherme de Langmuir.

La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée par plusieurs chercheurs [41,42] pour démontrer l'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur la surface du cuivre dans NaCl à différentes concentrations et les mécanismes réactionnels qui les accompagnent afin de confirmer les résultats expérimentaux [43,44]. La structure et les paramètres électroniques peuvent être obtenus par un logiciel de calculs théoriques.

La géométrie de l'inhibiteur dans son état de base, de même que la nature de leur orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) sont impliquées dans les propriétés de l'activité des inhibiteurs.

*Weihua et al.* [45] ont fait une étude théorique sur l'interaction entre la surface métallique du cuivre et l'uracile en utilisant la méthode de la DFT et la dynamique moléculaire. Ils ont montré que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre agit par une interaction électrostatique, c'est-à-dire le contact entre l'atome du cuivre et l'atome du soufre de l'uracile, est plus forte que l'interaction entre le cuivre et l'atome d'oxygène.

Références bibliographiques

- [1] N. Sridhar, C.S. Brossia, D.S. Dum, A. Anderko, Corrosion 60 915 (2004).
- [2] K. De Baere, H. Verstraelen, P. Rigo, S. Van Passel, S. Lenaerts, G. Potters. "Reducing the cost of ballast tank corrosion: an economic modeling approach", Marine Structures Vol. 32, pp 136-152 (2013).
- [3] M. Mehanna. "Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*". université de Toulouse, (2009).
- [4] A. H. Jafari, S.M.A. Hosseini, E. Jamalizadeh, Investigation of smart nanocapsules containing inhibitors for corrosion protection of copper, Electrochim. Acta 55 pp 9004- 9009 (2010).
- [5] R. Solmaz, Ece Altunbas. S, Ali. D, Gülfeza. K, The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution, Corros. Sci., 53, p.3231 (2011).
- [6] M. G. Hosseini, S. F. L. Mertens, M. Gorbani, M. R. Arshadi et Mater. Chem. Phys, 8; 800 (2003).
- [7] H. Shokry, M. Yuassa, I. Sekine, R.M. Issa, H.Y. El Baradie, G K. Gomma. Corros. Sci. 40 pp 2173 (1998).
- [8] Y.K. Agrawal, J.D. Talati, M.D. Shah, M.N. Dessai, N.K. Shah, Corros. Sci. 46 pp 633-651 (2004).
- [9] G.M. Schmid et H.J. Huang, Corros. Sci., 20, 1041 (1980).
- [10] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazici, M. Erbil, Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminum protection, Corros. Eng. Sci. 44 pp 186-191 (2008).
- [11] E. Hamed, Studies of the corrosion inhibition of copper in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy, Mater. Chem. Phys. 121 pp 70-76 (2010).
- [12] J. Muller. « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate ». Thèse de doctorat. institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, pp 7 (2011).
- [13] M.R. Arshadi, M. LASHGARI et GH .A. PARSAFAR, Materials Chemistry and physics 86; 311-314 (2004).
- [14] E. Ali, Mohammad. G, Reza. M, Hossein .M and Javad .S, Electrochemical and DFT study on the inhibition of 316L stainless steel corrosion in acidic medium by 1-(4-nitrophenyl)-5-amino-1H-tetrazole, RSC. Adv, 4, p.20031 (2014).

- [15] **R.Solmaz**. Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine Corros.Sci.79 pp 169-176 (2014).
- [16] **P. Prakash**. Dholakiya and M. N. Patel Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, Vol. 34, no. 2, pp. 383–395, (2004).
- [17] **T. Daniel Thangadurai** and K. Natarajan Transition Metal Chemistry 27: 485–489, (2002).
- [18] **M.Orlandi**, B.Rindone, G.Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow Tetrahedron 57 371-78, (2001).
- [19] **C. Fiaud**, C. Lemaitre, N. Pebere. Inhibiteurs de corrosion. Hermès Science Publications, 245 (2002).
- [20] **T. Daniel Thangadurai** and K. Natarajan Transition Metal Chemistry 27: 485–489, (2002).
- [21] **M.Orlandi**, B.Rindone, G.Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow Tetrahedron 57 371-78, (2001).
- [22] **M.A. Ferro-Garcia**, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14, pp 1880-1886 (1998).
- [23] **K.F.Khaled**, "Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium". Electrochimica Acta 54, pp4345–4352 (2009).
- [24] **N. Barka**, Thèse de Doctorat. "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté". Chapitre II, pp 18-19. Université Ibn Zohr. Agadir (2008).
- [25] **I. Ahamad**, Prasad . Quraishi . R,M.A, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study, Corros. Sci.,52, p.3033 (2010).
- [26] **D. Landolt**, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford, 489. (1993).
- [27] **F. Rosalbino** , R. Carlini, F. Soggia, G. Zanicchi, G. Scavino. "Influence of rare earth metals addition on the corrosion behaviour of copper in alkaline environment". Corrosion Science 53,pp 139-144 (2012).
- [28] **H. Tian**, W. Li , K. Cao, B. Hou. "Potential inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives". Corrosion Science 73, pp 281-291 (2013).

- [29] **A. Fiala**, Thèse de doctorat. *Université Mantouri Constantine*.  
"Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides " pp 45 (2007).
- [30] **M. Pourbaix**, Atlas d'équilibres électrochimiques. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris) (1975).
- [31] **J. Muller**. « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate ». Thèse de doctorat. Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, pp 7 (2011).
- [32] **O. Maité**, A. Rodríguez, Silvia B. Farina corrosion of high purity copper in solutions containing NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaHCO<sub>3</sub> at different temperatures procedia Materials Science ,Vol .9,pp 460 – 468 (2015) .
- [33] **F. Rosalbino** , R. Carlini, F. Soggia, G. Zanicchi, G. Scavino. "Influence of rare earth Metals addition on the corrosion behaviour of copper in alkaline environment". Corrosion Science 53,pp 139-144 (2012).
- [34] **H.Tian**, W. Li , K. Cao, B. Hou. " inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives". Corrosion Science 73, pp 281-291 (2013).
- [35] **H.Strandberg**, Johansson L.G, Lindqvist.O. "The atmospheric corrosion of statue bronzes exposed to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>". Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, Vol. 48, pp 721-730, (1997).
- [36] **A. Kratschmer**, Wallinder I.O., Leygraf .C. "The evolution of outdoor copper patina".Corrosion Science, Vol. 44, pp 425-50 (2002).
- [37] **K.P. Fitz Gerald**, Nairn.J, Skennerton.G, Atrens.A. "Atmospheric corrosion of copper and the colour structure and composition of natural patinas on copper", Corrosion Science, Vol. 48, pp 2480-509 (2006).
- [38] **W.Chen**, Song Hong,Hua Bing Li,Hong Qun Luo,Ming Li,Nian Bing Li"Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-potassium self-assembled monolayer" Corrosion Science, Vol.61,pp 53-62(2012).
- [39] **M-Chen**,Xue –Bin Lu,Zhao-Hui Guo,Rong Huang"Influence of hydrolysis time on the structure and corrosion protective performance of (3-mercaptopropyl) triethoxysilane film on copper" Corrosion Science, Vol.53,pp 2793-2802(2011).
- [40] **K.F.Khaled**"Studies of the corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements" Matériaux Chemistry and Physics, Vol.125,pp 427-433(2011).

- [41] **B.Hammouti**, A.Dafali, R.Touzani, M.Bouachrine "Inhibition of copper corrosion by bipyrazole compound in aerated 3% NaCl" *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol.16,pp 413-418(2012).
- [42] **S.Hong**, Wen Chen,Hong Qun Luo,Nian Bing Li "Inhibition effect of 4-amino-antipyrine on the corrosion of copper in 3Wt.% NaCl solution " *Corrosion Science*, Vol.57,pp 270-278(2012).
- [43] **D.wang**, Bin Xing,Yuanpeng Liang,Shan Song,Chao Liu "Corrosion control of copper in 3.5 Wt% NaCl Solution by Domperidone:Experimental and Theoretical Study" *Corrosion Science*, (2014).
- [44] **S.Hong**, Wen Chen,Yu Zhang, Hong Qun Luo,Ming Li,Nian Bing Li "Investigation of the inhibition effect of trithiocyanuric acid on corrosion of copper in 3.0 Wt.%NaCl" *Corrosion Science*, 66 pp 308-314 (2013).
- [45] **W.Wang**, When Li, Qiao Sun, Qijun DU, Yunling Li, Jing Wang, Siwei Bi, Ping Li. "Insights into nature of the coupling interaction between uracil corrosion inhibitors and copper: ADFT and molecular dynamics study". *Corrosion Science* 61, pp 101-110 (2012).

Ce présent chapitre comporte les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour permettre d'étudier le phénomène de corrosion du cuivre en milieu salin aqueux en absence et en présence des deux inhibiteurs de corrosion. Les méthodes de caractérisation de surface (*MEB- EDX et AFM*) utilisées apportent des informations complémentaires et confirment les résultats issus des techniques électrochimiques.

### II.1. Matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail est le cuivre à 99.95% de pureté. Sa composition obtenue par la méthode ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry), est donnée dans le [tableau II.1](#).

*Tableau II.1. Composition chimique du cuivre en % massique*

Eléments (autres que Cu)	Si	P	Ti	V	Mn	Sb	Co	Ni	Nb	Mo	Sn
Teneur (%)	0.007	0.021	0.0002	0.0002	0.0025	0.0005	0.0001	0.0031	0.0018	0.0010	0.0029

### II.2. Milieu corrosif

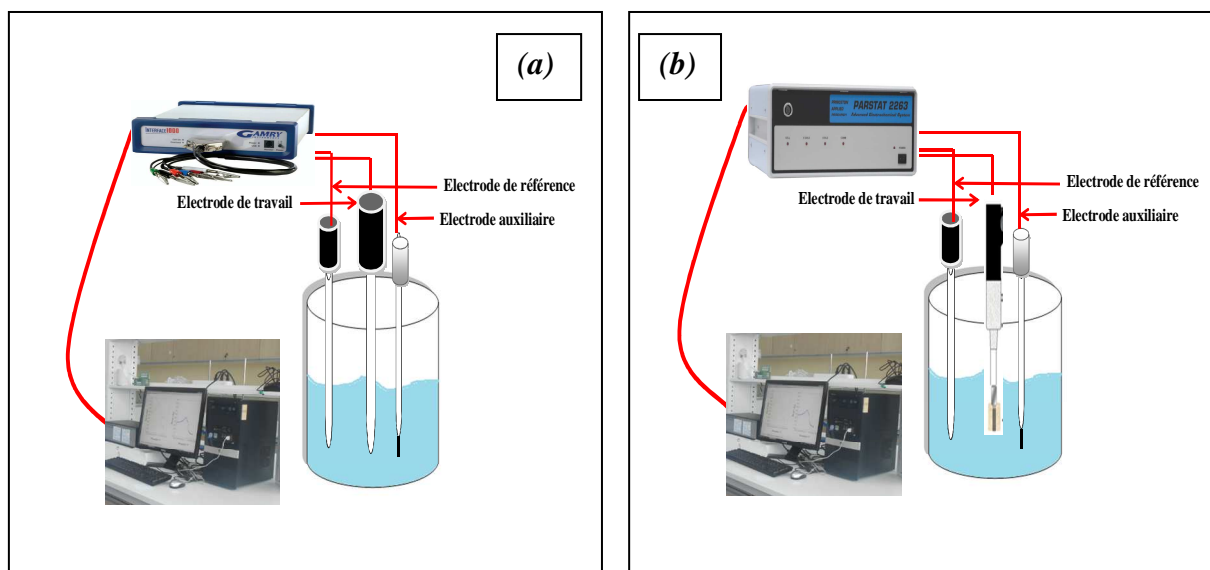
Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution de chlorure de sodium à 100 ppm.

### II.3. Dispositifs expérimentaux

Pour toutes les mesures électrochimiques stationnaires ( $E=f(t)$ ,  $i=f(E)$ ,  $R_p=f(t)$ ) et non stationnaires (SIE et  $i=f(t)$ ), nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux :

-le premier utilisé pour l'étude en régime hydrostatique constitué d'un *Potentiostat / Galvanostat / ZRA* de type *Gamry interface 1000*, associé au logiciel *GamryFramework*, et relié à une cellule électrochimique à trois électrodes ([Figure II.1.a](#)).

-le deuxième utilisé pour l'étude en régime hydrodynamique constitué d'un *Potentiostat / galvanostat / FRA parstat 2263* associé au logiciel *power suite*, et relié à une cellule électrochimique à trois électrodes ([Figure II.1.b](#)).



**Figure II.1.** Dispositifs expérimentaux : (a) en régime hydrostatique et (b) en régime hydrodynamique

### II.3.a. Cellule électrochimique pour l'effet hydrostatique

Les essais électrochimiques en hydrostatique sont réalisés dans une cellule classique à trois électrodes :

- une électrode de travail en cuivre enrobé dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane de surface  $0.5\text{cm}^2$  ;
- une électrode de référence au calomel saturé de marque Gamry ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ) ( $E_{0\text{ECS}} = +0,241\text{V}/\text{ENH}$ ) ;
- une électrode auxiliaire ou contre électrode en platine à fil de marque Gamry et de surface  $1\text{cm}^2$ .

### II.3.b. Cellule électrochimique pour l'effet hydrodynamique

Nous avons utilisée la même cellule mais elle est surmontée d'un couvercle en Téflon qui permet d'adapter :

- ✓ une électrode de référence au calomel saturée (ECS).
- ✓ une contre-électrode en graphite.
- ✓ une électrode de travail, constituée d'un barreau du cuivre enrobé dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane de surface  $0.3\text{cm}^2$ . L'ensemble est disposé sur une électrode à disque tournant (Radiometer Analytical) (**Figure II.2**).

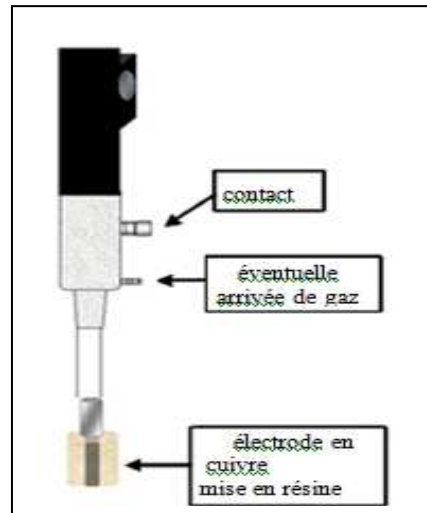


Figure II.2. Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT)

La rotation imposée de l'électrode de travail est de 0 à 5000 tours par minute (tpm) grâce à un boîtier de contrôle *CTV 101 de chez Radiometer*. La rotation induit une aspiration du fluide vers le disque en le projetant en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale (Figure II.3.a). L'électrode à disque tournant (EDT) permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle (Figure II.3.b).

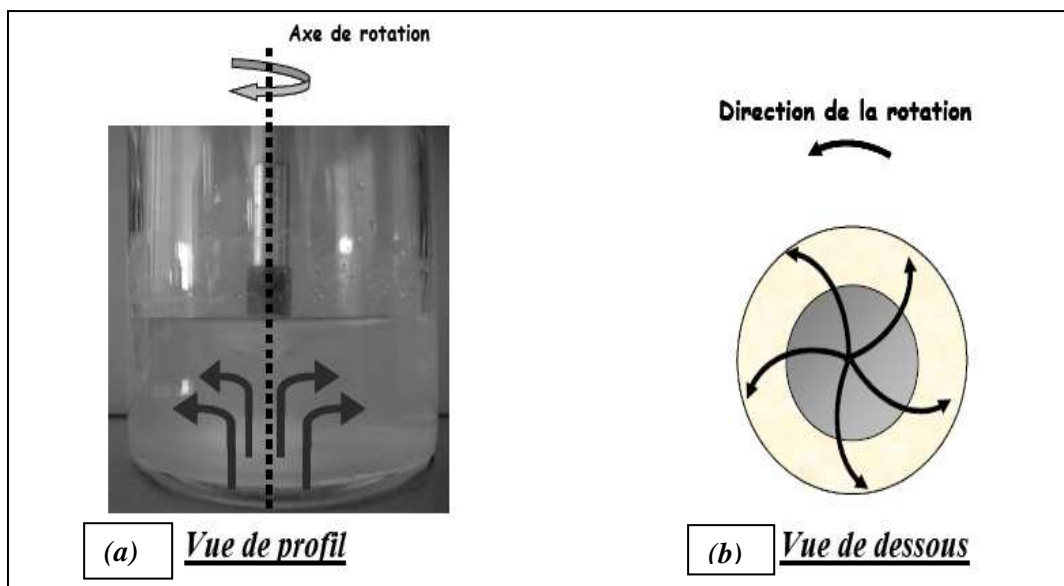


Figure II.3. Écoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT

(a) vue de profil, (b) vue de dessous.

## II.4. Inhibiteurs de corrosion

Nous avons utilisé deux inhibiteurs :

A- *l'ASCOTEC-FU* : inhibiteur commercial fourni par la société ASCOTEC (Saint-Étienne) ; il est constitué d'une amine primaire ( $\text{NH}_2$ ) et d'un hydroxyde ( $\text{OH}$ ), ces deux groupement fonctionnels présentent comme centres actifs l'azote et l'oxygène [1] et utilisé à des concentrations (0.2, 0.3, 0.4 et 0.5) % Vol.

B- *la tetrathiafulvalene (TTF)*: inhibiteur organique synthétisé ; elle contient des atomes de soufre et d'azote, et utilisée à des concentrations ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$ ) M.

## II.5. Techniques expérimentales

Pour étudier le comportement à la corrosion des électrodes en cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence d'inhibiteur, deux méthodes ont été utilisées :

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de choisir et de déterminer les concentrations optimales pour une bonne protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer le mode d'action des deux inhibiteurs.
- Les méthodes d'analyses de surfaces sont utilisées pour déterminer les compositions des films inhibiteurs.

### II.5.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont classées en deux catégories :

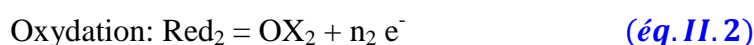
- ✓ Les méthodes stationnaires;
- ✓ Les méthodes non stationnaires (transitoires).

#### II.5.1.1. Méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [2].

##### II.5.1.1.1. Suivi du potentiel d'abondant au cours du temps : $E_{OCP} = f(t)$

Le potentiel de corrosion ou de dissolution, appelé aussi potentiel d'abondant ou potentiel à circuit ouvert noté  $E_{OCP}$  (Open Circuit Potentiel) est le potentiel d'un métal plongé dans une solution corrosive quelconque. Il est appelé encore potentiel mixte, puisque sa valeur dépend des réactions d'électrodes :



Il s'agit de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence convenablement choisie, au moyen d'un millivoltmètre à très haute impédance d'entrée. La valeur de ce potentiel dépend de plusieurs facteurs, notamment la composition de l'électrolyte, la température et l'état de surface [3]. Il permet d'avoir des informations sur le processus effectué à l'interface métal/électrolyte, tel que la corrosion, le film protecteur ...etc, et de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire.

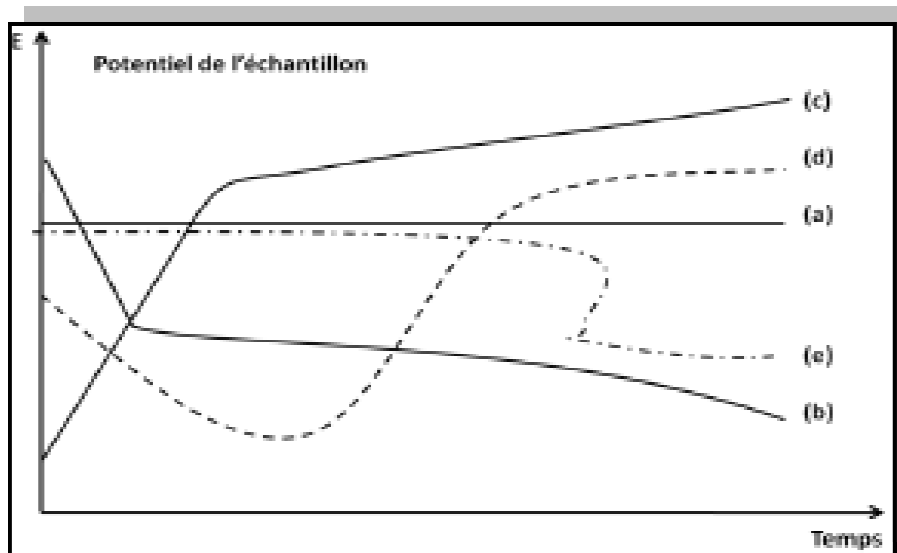


Figure II.4. Courbes théoriques  $E_{OCP} = f(t)$  [3].

D'après la *figure II.4* indiquant les allures des courbes  $E_{OCP} = f(t)$ , nous pouvons résumer les types de courbes les plus rencontrées [3,4].

- a) l'interface métal/électrolyte ne se modifie pas au cours du temps;
- b) une décroissance du potentiel, due à une attaque continue du métal;
- c) une augmentation du potentiel, indiquant l'anoblissement du matériau en se passivant;
- d) une décroissance du potentiel indiquant l'attaque du métal suivie d'un anoblissement ;
- e) une stabilité du potentiel en fonction du temps suivie d'une décroissance brutale.

### II.5.1.1.2. Courbes de polarisation

La potentiométrie est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongée dans un électrolyte, ce qui constitue une demi-pile électrochimique, et une électrode de référence ayant un potentiel fixe et connu.

La potentiométrie permet de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans l'électrolyte, d'appréhender la formation du film protecteur et de déterminer les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant ( $i_{corr}$ ), la vitesse de corrosion ( $A_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques ( $b_a$  et  $b_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

L'extrapolation au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique et anodique pendant la polarisation directe, fournit la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) (Figure II.5). Cependant, son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodique et cathodique sont purement additives, donc implicitement, les deux processus sont considérés occuper chacun la totalité de la surface. C'est la conséquence due à l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange (Loi de Butler – Volmer), ce qui est inexact puisque la corrosion se déroule dans un système à un processus mixte. En effet, ce n'est pas la même espèce qui s'oxyde et qui se réduit. Les aires anodiques et cathodiques sont distinctes à un moment donné, et partagent la surface. La partie où chaque réaction se déroule peut varier avec le potentiel lors des mesures du courant - potentiel au voisinage du potentiel de corrosion.

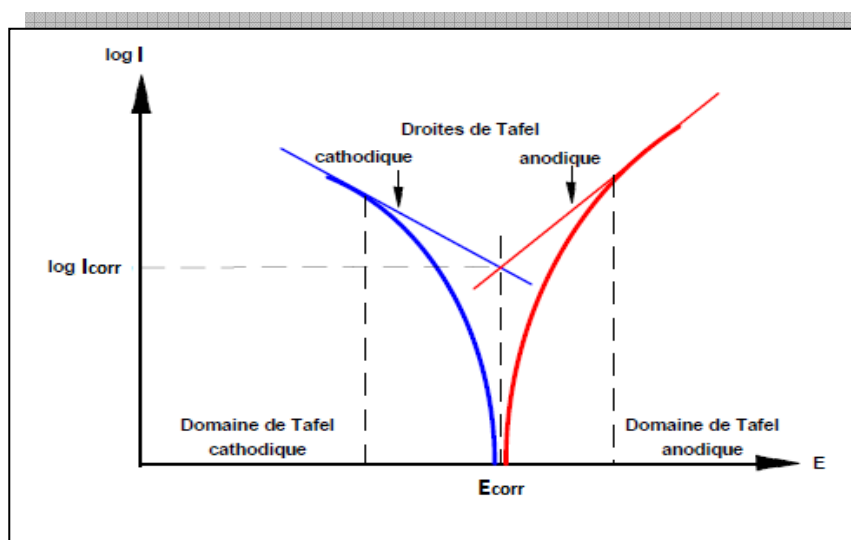


Figure II.5. Représentation schématique d'une courbe courant - potentiel

Lorsque les processus anodique et cathodique, sont tous les deux régis par une cinétique d'activation pure, la loi de variation du courant avec le potentiel est assimilée à l'équation fondamentale de Butler- Volmer.

$$i = i_a + i_b = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{\alpha.n.F.\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-B.n'.F.\eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{éq.II.3})$$

- n, n' : nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions, anodique et cathodique respectivement ;
- i : densité de courant globale correspondant à la surtension  $\eta$  ( $\text{A.cm}^{-2}$ ) ;
- $\alpha$  : coefficient de transfert à l'anode ;
- $\beta$  : coefficient de transfert à la cathode ;
- $\eta$  : la surtension ,avec  $\eta = E - E_{corr}$  (V) ;
- $i_{corr}$  : densité du courant de corrosion ( $\text{A.cm}^{-2}$ ) ;
- R : constante des gaz parfaits( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;
- T : température (K) ;
- F : constante de Coulomb ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

Quand la surtension est raisonnablement grande ( $|\eta| \geq 50 \text{ mV}$ ), l'un des deux processus domine. La densité de courant total  $i_{corr}$  du système est déterminée soit par la réaction cathodique soit par la réaction anodique. Dans le cas où le processus cathodique est dominant, la densité de courant s'écrit :

$$i = i_a + i_b = i_{corr} \left[ \exp\left(-\frac{B.n.F.\eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{éq.II.4})$$

En prenant le logarithme de cette expression :

$$\ln i = \ln(i_{corr}) - \frac{B.n.F.\eta}{RT} \quad (\text{éq.II.5})$$

Donc :

$$\eta = -b \cdot \log\left(\frac{i}{i_{corr}}\right) \quad (\text{éq.II.6})$$

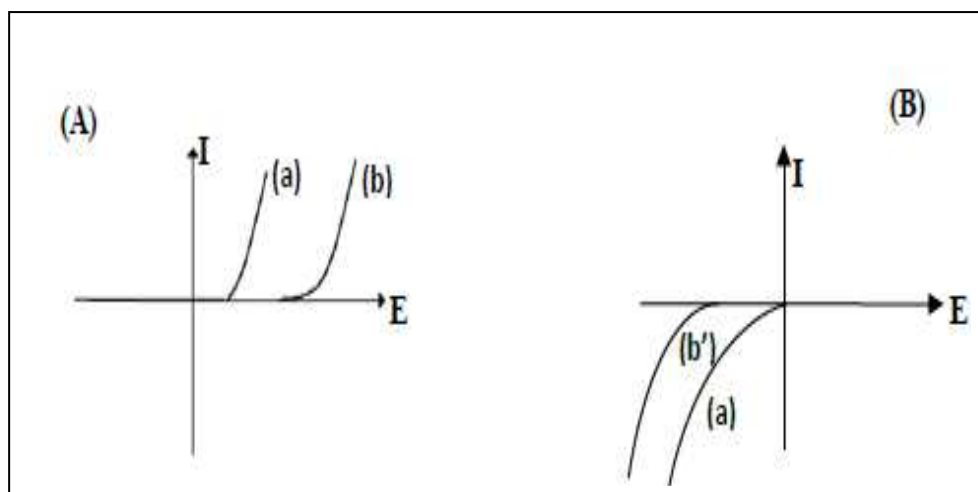
Avec :

$$b = 2.303 \frac{RT}{B.n.F} \quad (\text{éq.II.7})$$

On obtient la relation de Tafel qui montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. Le coefficient  $b$  est appelé la pente de Tafel. La densité du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  est obtenue par extrapolation de la droite de Tafel vers  $\eta = 0$  soit  $E = E_{\text{corr}}$ .

Si la réaction anodique est dominante, la densité du courant peut être déterminée par la branche anodique.

Le tracé des courbes de polarisation direct permet également de calculer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion et d'en déduire son mode d'action. La **figure II.6.** représente les courbes de polarisation anodique (**Figure II. 6.A**), et cathodique (**Figure II. 6.B**) sans (a) et avec (b) inhibiteur de corrosion.



**Figure II.6.:** Courbe de polarisation anodique (A) et cathodique (B): sans inhibiteur de corrosion (a), avec inhibiteur (b).

Les courbes de polarisation ont été tracées avec une vitesse de balayage de 1mV/s, après avoir maintenu le matériau à son potentiel libre afin de stabiliser la surface de l'échantillon.

### II.5.1.1.3. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation consiste à éloigner légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion (**Figure.II.7**) suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode.

Elle est déterminée à partir de la courbe  $E=f(i)$  au voisinage du potentiel de corrosion de  $\pm 10$  mV ou  $\pm 20$  mV en fonction de la linéarité de la courbe, à une vitesse de 0.166 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultante. [5,6].

La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, exprimée en  $\Omega/\text{cm}^2$  et définie par la formule de **Stern-Geary** [7] selon l'équation suivante :

$$R_p = \frac{B_a \times B_c}{2,3(B_a + B_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{éq. II.8})$$

Où

$$B_a = \frac{R \times T}{a \times n \times F}$$

$$B_c = \frac{R \times T}{(1 - \alpha) \times n \times F}$$

Cette méthode est rapide, cependant, elle ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mises en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/ milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

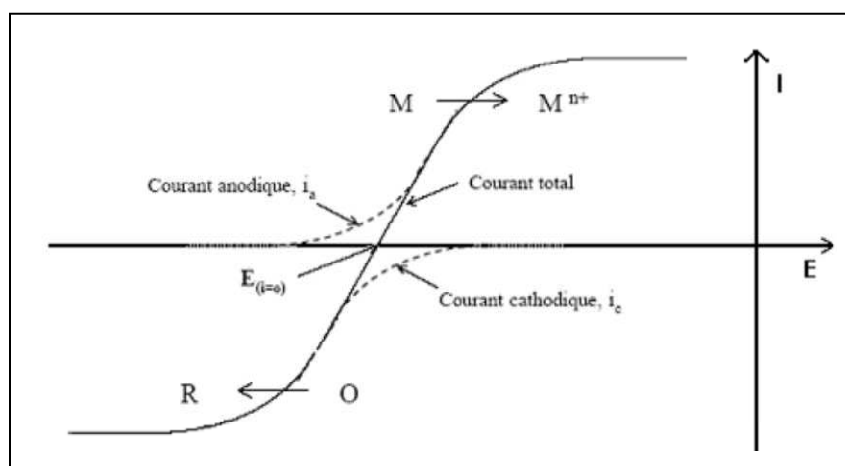


Figure.II.7. Courbe de polarisation  $I = f(E)$  [8].

### II.5.1.2. Techniques non stationnaires

Elles sont basées sur la perturbation du système électrochimique par une différence de potentiel ( $\Delta E \leq 10\text{mV}$ ) de sorte que la réponse du système puisse être décrite par des équations linéaires. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [9,10].

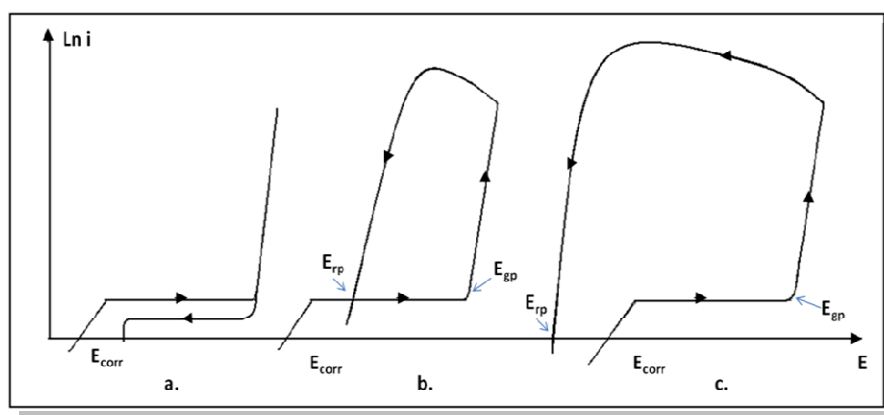
A cet effet, nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### II.5.1.2.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la méthode électrochimique la plus efficace pour caractériser les réactions de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. Elle est utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et des composés chimiques à l'interface de l'électrode.

Elle permet d'obtenir des informations thermodynamiques et cinétiques sur des systèmes électrochimiques, de déterminer le potentiel standard apparent et le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive, et d'évaluer la capacité de la double couche d'une électrode en présence d'une solution électrolytique et le domaine d'électro-activité de divers matériaux d'électrode.

Pour un métal à l'état passif, l'enregistrement de la courbe de polarisation en mode cyclique permet d'observer l'apparition ou la disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction) et la détermination de deux grandeurs caractéristiques du couple métal/milieu: le potentiel de germination de piqûre  $E_{gp}$  (correspondant à la rupture de la couche passive) et le potentiel de repassivation  $E_{rp}$ . Plus  $E_{gp}$  est éloigné de  $E_{corr}$  (**Figure.II.8.**)



**Figure.II.8.** Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ( $E_{rp} > E_{corr}$ ) et c) attaque localisée repassivation impossible ( $E_{rp} < E_{corr}$ ) [11].

Certains paramètres, tels que la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. La détermination de ces grandeurs nécessite de prendre les précautions suivantes:

- Vitesse de balayage en tension faible (typiquement de l'ordre de 20 mV/min)
- Inversion du balayage en potentiel effectué avant que la densité de courant de piqure ne soit trop importante (inférieure à 0,1 mA/cm<sup>2</sup>) [12].

### II.5.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est la technique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements), car elle n'est pas destructive.

Elle permet d'identifier et renseigner sur les différents processus qui se déroulent à l'interface métal/solution (transfert de charge, passivation, diffusion) car chaque type de processus réactionnel peut être identifié par sa constante de temps  $\tau$ , de mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence et enfin de calculer l'efficacité des inhibiteurs et d'expliquer leur mode d'action.

Le principe de la technique de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) consiste à mesurer la réponse du courant du système électrochimique suite à la perturbation de son potentiel. En régime sinusoïdale, la réponse de cette perturbation est une variation sinusoïdale du courant déphasé par rapport à  $\Delta E$  par  $\varnothing$ . En mode potentiostatique, la perturbation en potentiel est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega.t \quad (\text{éq.II.9})$$

Où :

$\omega = 2\pi f$  (pulsation en rad/s)

$f$  : la fréquence (Hz)

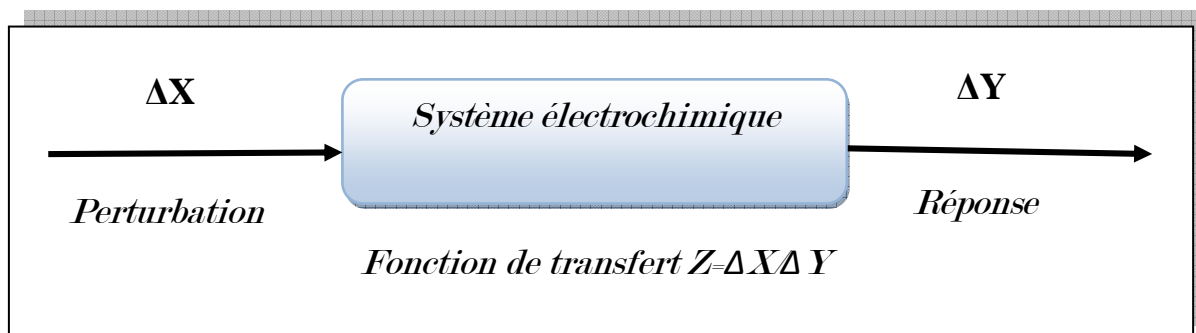
La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin (\omega t + \varphi) \quad (\text{éq.II.10})$$

$\varphi$  : le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

**La figure.II.9.** présente un schéma électrique qui explique le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou

du potentiel, de pulsation  $2\pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2\pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2\pi f$ .



**Figure.II.9.** Schéma de principe de l'impédance électrochimique

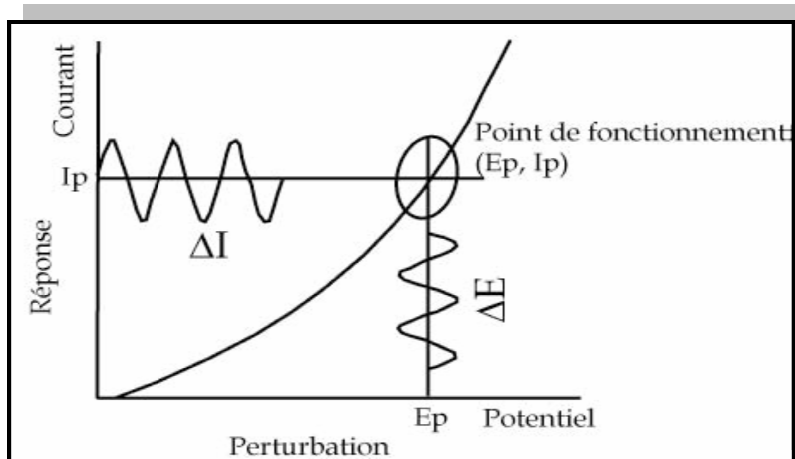
Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

La représentation des diagrammes d'impédance se fait par deux modes qui peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_r(\omega)$  en abscisse et  $-Z_j(\omega)$  en ordonnée.

-le premier mode est une représentation graphique dans le plan complexe de la partie imaginaire de l'impédance ( $-Im Z(2\pi f)$ ) en fonction de la partie réelle ( $Re Z(2\pi f)$ ). Il s'agit de la représentation de Nyquist. Il permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme mais masque les résultats aux hautes fréquences.

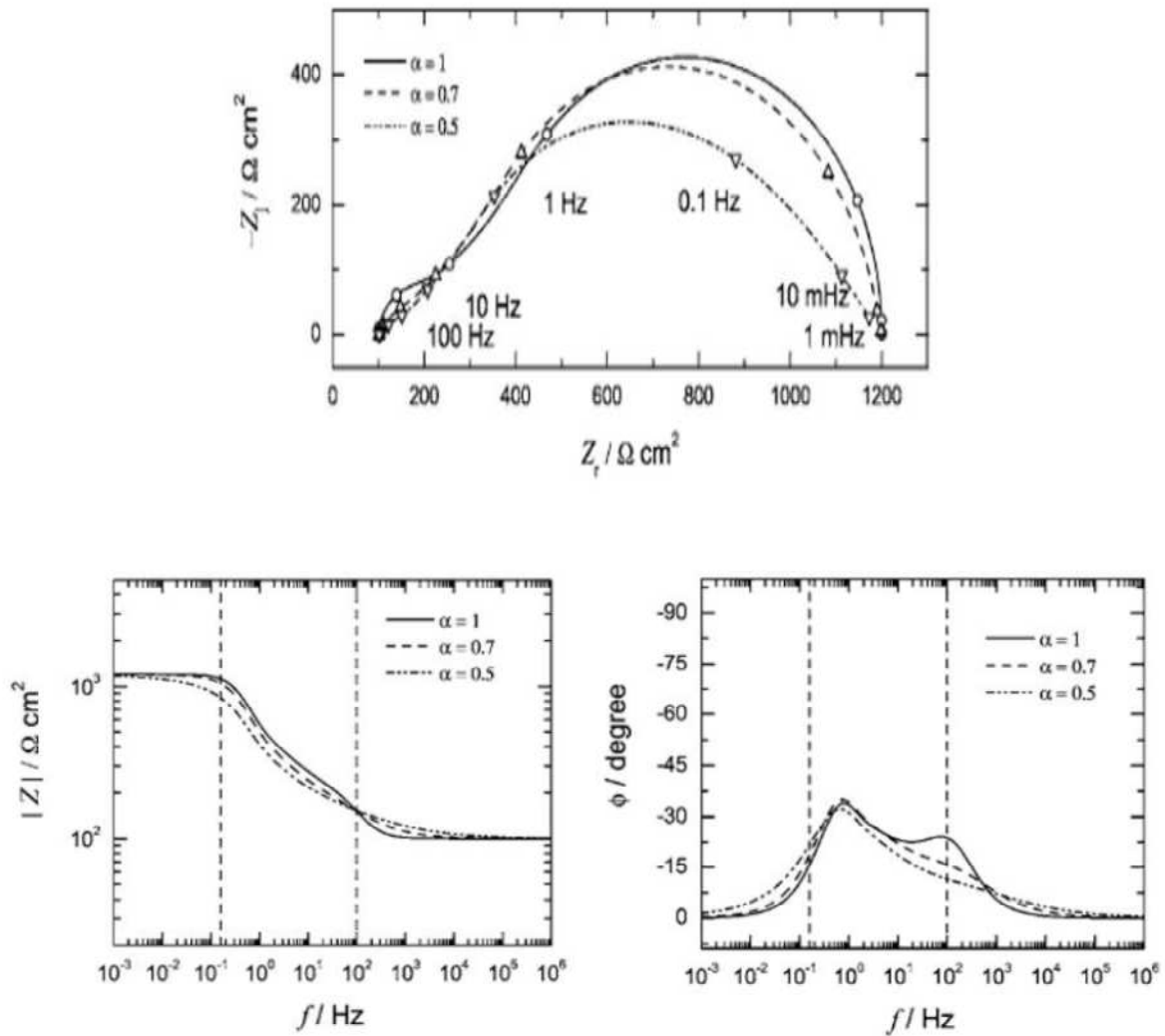
-le deuxième mode est une représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme décimal du module de la fonction de transfert  $\ln [Z(2\pi f)]$  et l'angle de phase ( $\varphi$ ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence  $\ln(f)$ .

Ces deux modes sont complémentaires [13] (Figure II.10).



**Figure II.10.** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant

Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique sont représentées sur la (**Figure II.11**).



**Figure. II.11.** Tracés des diagrammes d'impédance selon les représentations de Nyquist et de Bode [14].

L'interprétation des diagrammes d'impédance électrochimiques permet de déterminer les différents phénomènes qui ont lieu à l'interface (électrode/électrolyte). Il est nécessaire de modéliser les spectres d'impédance du système électrochimique à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE). La modélisation permet de déterminer les paramètres électriques (résistances, capacité, inductance...) relatifs à chaque élément du circuit ayant une signification physique.

II.5.1.2.2.1. Interprétation des diagrammes de Nyquist - Circuit électrique équivalent

II.5.1.2.2.1.1. Transfert de charge

L'interface électrochimique est contrôlée par le phénomène de transfert de charge pur. Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist est constitué d'un demi-cercle et modélisé par un circuit électrique équivalent, dit de Randles qui se caractérise par une résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), mise en série avec une capacité de la double couche, cette dernière est en parallèle avec la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) (Figure II.12).

La valeur de la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est donnée à la limite des hautes fréquences tandis que la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$  (la somme algébrique de la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) et la résistance de transfert de charge ( $R_t$ )) est donnée à la limite des basses fréquences.

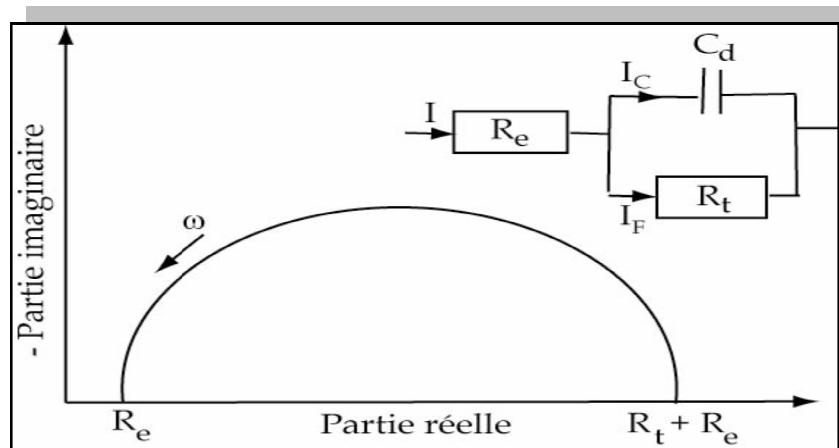


Figure II.12. Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [15].

Avec l'impédance totale est égale à :

$$Z = R_e + \frac{R}{1 + j\omega C_d R_t} \quad (\text{éq.II.11})$$

$R_e$  : Résistance de l'électrolyte ;

$R_t$  : Résistance de transfert de charge ;

$C_d$  : Capacité de la double couche .

$$C_d = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad (\text{éq.II.12})$$

$\omega : 2\pi f$

Quand  $\omega \rightarrow \infty$ , la résistance du circuit de Randles tend vers la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), qui correspond dans ce cas à l'impédance.

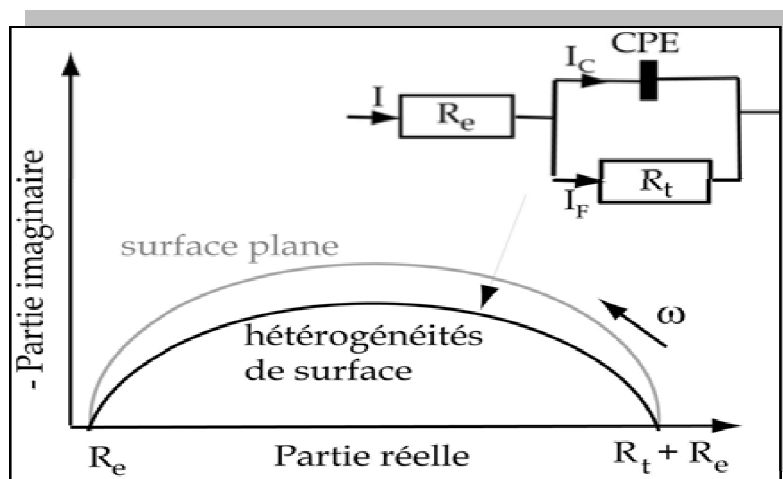
Le phénomène de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte provoque l'apparition d'un courant capacitif représenté par la capacité notée ( $C_d$ ). La résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) est traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge.

#### II.5.1.2.2.1.2. Hétérogénéités de surface

La présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode ne permet pas une bonne modélisation, par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive aux hautes fréquences [16]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (*Figure II.13*).

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représenté par la valeur  $n$  [17].

- ✓ Si  $n \approx -1$ , le comportement est celui d'une inductance;
- ✓ Si  $n \approx 0$ , la CPE représente une résistance;
- ✓ Si  $n = 0,5$ , la CPE représente une diffusion de Warburg [18,19].



*Figure II.13.* Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [20].

### II.5.1.2.2.1.3. Diffusion

En présence du phénomène de la diffusion, le diagramme de Nyquist présente, aux hautes fréquences, une boucle capacitive liée au transfert de charge, et aux basses fréquences, une droite formant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réels. La vitesse de la réaction est sous contrôle mixte transfert-diffusion [21].

Le circuit électrique équivalent modélisant l'impédance correspond à une résistance d'électrolyte mise en série avec une capacité de la double couche ( $C_d$ ), cette dernière mise en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg ( $W$ ), et une résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) (Figure II.14).

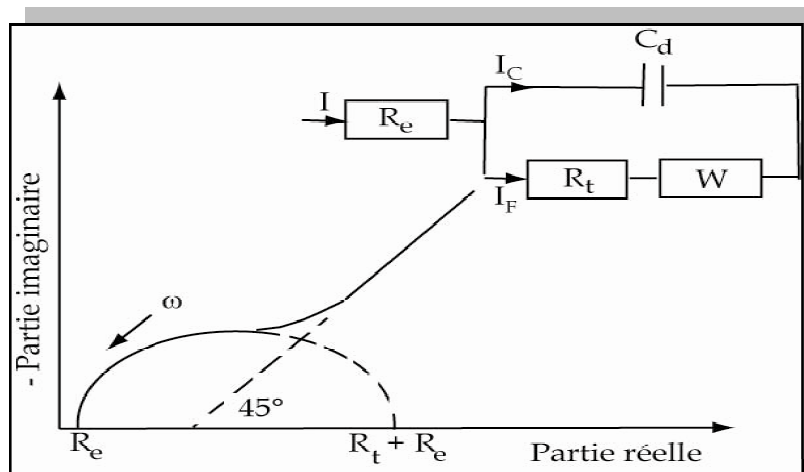
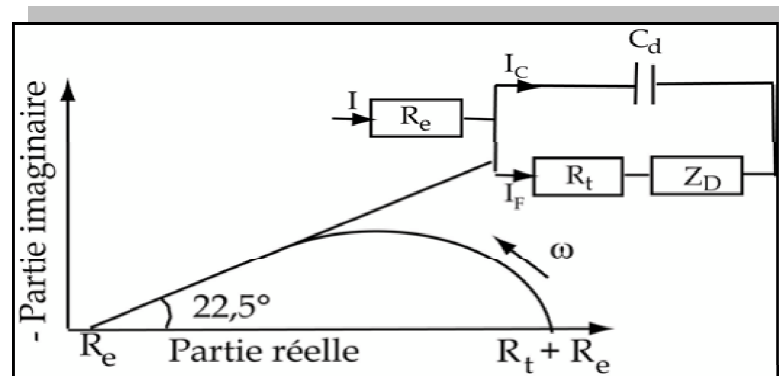


Figure II.14. Diagramme de Nyquist dans le cas d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.

### II.5.1.2.2.1.4. Electrode poreuse

D'après Gassa [22], lors de la formation d'une couche poreuse à l'interface métal/électrolyte, la courbe de Nyquist présente une droite de diffusion aux hautes fréquences, qui forme un angle de  $22,5^\circ$  avec l'axe des abscisses (Figure II.15).



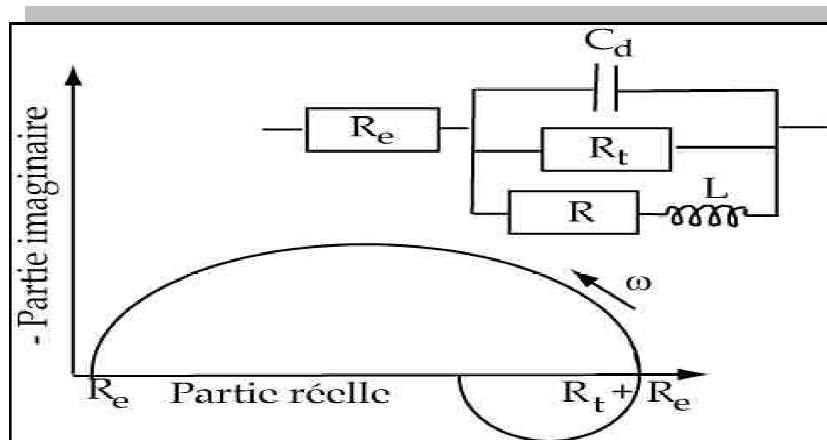
**Figure. II.15.** Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent [23].

Dans ce cas l'impédance de Warburg  $W$ , est remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée ( $Z_D$ ). Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

#### II.5.1.2.2.1.5. L'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste par une boucle inductive aux basses fréquences, représenté dans la courbe de Nyquist, (**Figure. II.16**). Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.



**Figure. II.16.** Diagramme de Nyquist d'une espèce adsorbée et son circuit électrique équivalent.

Dans notre étude, les diagrammes d'impédance électrochimiques ont été relevés au potentiel de corrosion, après 2heures d'immersion. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquences (de 100 kHz à 10 mHz) avec cinq points par décade.

### II.5.1.2.3. Méthode de potentiel à zéro charge (PZC)

Le processus d'adsorption des inhibiteurs organiques dépend essentiellement de la charge posée sur la surface du métal, de la structure chimique de la molécule [24], de la charge de l'inhibiteur, de la composition chimique de la solution existante, de la nature de la surface du métal, de la température, ...etc. [25].

La charge de la surface des métaux peut être déterminée par la différence entre le potentiel d'abondant ( $E_{ocp}$ ) et le potentiel à zéro charge (PZC) selon la relation suivante :

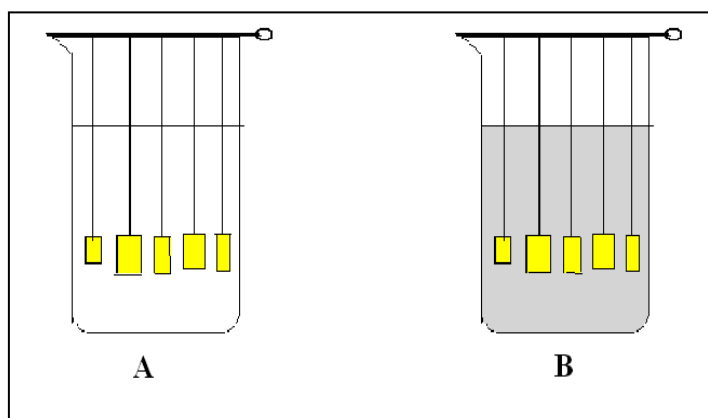
$$E_r = E_{ocp} - E_{PZC} \quad (\text{éq.II.13})$$

D'après l'équation. II.13, la valeur du potentiel d'Antropov ( $E_r$ ) peut être négative, dans ce cas l'adsorption des cations sur le métal est favorisée. Par contre dans le cas où elle est positive, les anions s'adsorbent en premier [26-29]. Une interprétation similaire a été faite par R.Solmaz *et al.* [30] dans un travail sur l'inhibition de la corrosion du cuivre dans l'acide sulfurique en présence de la rhodanine (Rdn). ; les résultats, obtenus par la méthode de PZC,

montrent que la surface est chargée positivement, ce qui a provoqué un excès de charges négatives, les molécules de l'inhibiteur ( $Rdn$ ) deviennent  $RdnH^+$  et s'adsorbent par la suite sur la surface métallique par interaction électrostatique, formant un film protecteur.

## II.6. Etude gravimétrique

C'est une technique chimique simple, elle permet de déterminer la perte de masse. Les mesures de perte de masse  $\Delta m$  subies par un échantillon de surface ( $S$ ), pendant un temps d'immersion ( $t$ ) dans une solution corrosive à température constante. Le dispositif utilisé pour les mesures gravimétriques sans inhibiteur et avec inhibiteur est représenté sur la *figure. II.17*.



*Figure. II.17. Dispositif pour les mesures gravimétriques, A) sans inhibiteur, B) avec inhibiteur.*

La vitesse de corrosion  $A_{corr}$  est donnée par l'expression suivante et exprimée en ( $g.cm^{-2}.h^{-1}$ ).

$$A_{corr} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} \quad (\text{ég. II.14})$$

Où :

$\Delta m$  : la perte de masse exprimée en (g) ;

$t$  : le temps de la mesure en (h) ;

$S$  : la surface de l'échantillon en ( $cm^2$ ).

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de corrosion du système électrochimique avec et sans inhibiteur.

Le taux d'inhibition  $E$  (%) est calculé par la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{A_{corr} - A}{A_{corr}} \times 100 \quad (\text{éq.II.15})$$

Où :

$A_{corr}$  : la vitesse de réaction sans inhibiteur ;

A : la vitesse de réaction avec inhibiteur.

## II.7. Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'étude de calcul théorique de la chimie quantique a une application potentielle, pour mieux comprendre le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques de corrosion [31]. Elle se base sur des méthodes d'évaluation de l'énergie du système en prenant compte de la nature quantique de la liaison chimique.

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour comprendre la corrélation entre la structure moléculaire, la corrosion et l'effet d'inhibition [32].

## II.8. Caractérisations Spectroscopiques

### II.8. 1. Résonance Magnétique Nucléaire (Spectroscopies RMN, $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ )

La RMN est une méthode spectroscopique d'analyse de la matière, fondée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. L'échantillon à étudier, placé dans un champ magnétique très intense, acquiert une aimantation nucléaire qui est détectée par sa mise en résonance avec un champ électromagnétique.

La réponse de l'échantillon dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué, de l'environnement électronique des noyaux et de la dynamique des mouvements atomiques.

Un spectromètre RMN est caractérisé par la fréquence de résonance du noyau de l'atome d'hydrogène, qui est le plus abondant, le plus sensible et donc le plus étudié par RMN.

### II.8. 2. Spectroscopie FTIR (Transformation de Fourier -Infrarouge)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de détecter les groupements fonctionnelles présents dans la composition de l'inhibiteur. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le

domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

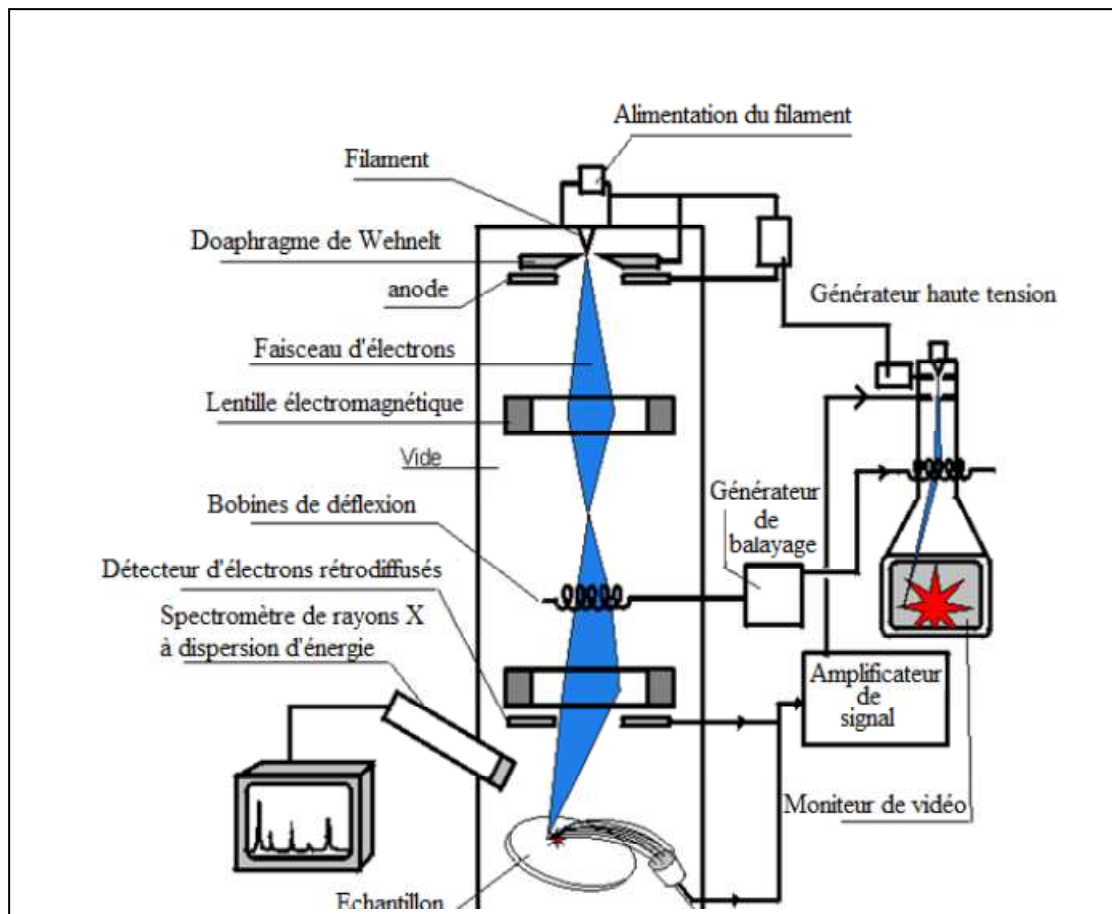


*Figure. II.18. Schéma du FT-IR de marque Perkin-Elmer*

## **II.9. Méthodes d'analyses microscopiques**

### **III.9.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**) est la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Elle permet de réaliser un examen global de la morphologie avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) et de déterminer la composition du matériau. Pour cela, nous avons utilisé un MEB de type **JSM-6510** (*n° de série MP13100085*), couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie (**EDX**) de type **550i** (*n° de série 2118*), utilisé pour l'analyse de films d'inhibiteurs de 10 Å à 100 Å d'épaisseur [16]. (*Figure. II.19*).



**Figure. II.19.** Principe de fonctionnement du Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX.

### **a. Principe**

Le 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 [33,34].

Un faisceau d'électrons d'énergie ( $E_0$ ) émis par un canon thermo-ionique (filament de 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.

Parmi les différents signaux obtenus suite au bombardement électronique, les électrons secondaires sont utilisés pour réaliser des analyses topographiques de surface des échantillons suite à l'impact des électrons incidents par les reliefs de l'échantillon, les électrons secondaires émis donnent des zones claires et d'autres sombres dues à la présence de creux ou

de bosses à la surface de l'échantillon. D'autres électrons secondaires, émis à plus haute énergie, peuvent être utilisés en microscopie électronique à balayage, pour donner une indication de composition de surface. Cette analyse supplémentaire nécessite d'acquisition d'un matériel supplémentaire appelé détecteur.

L'association du microscope électronique à balayage avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu ( $1\mu\text{m}$ ) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé: il s'agit du mode EDX (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser.

L'avantage principal de cette technique (EDX), est qu'elle permet d'étudier des films qui ont une épaisseur comprise entre  $10\text{ \AA}$  et  $100\text{ \AA}$  [35]. Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Les spectres obtenus, par le spectromètre de rayon X à dispersion d'énergie (EDX), sont sous forme d'intensité (nombre de photons par seconde) en fonction de l'énergie cinétique de chaque particule.

Dans notre étude, l'adsorption de l'inhibiteur *ASCOTEC-FU* est révélée par des pics caractéristiques des éléments suivants : azote (N) et hydroxyde (OH), tandis que celle de l'inhibiteur tetrathiafulvalene (TTF) est caractérisée par l'azote (N) et le soufre (S).

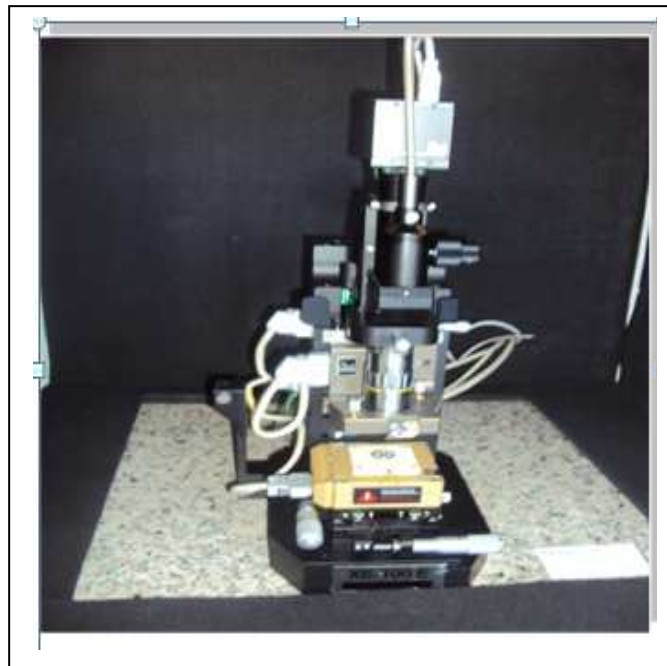
### III.9.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La Microscopie à force atomique est l'une des méthodes d'observation et d'analyse d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (air, huile, eau, etc...) pour une large gamme de températures et dans l'espace réel direct.

Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon.

Le principe de cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électrostatiques, force de Van der Waals, températures, etc...).

Dans notre travail nous avons utilisé un microscope à force atomique de type *XE-series* avec un *Park systems SPM controller* (n° de série EA77600195). (*Figure. II.20*).



***Figure. II.20.** Microscope à force atomique  
de type XE-series avec un Park systems SPM controller*

## Références bibliographiques

- [1] **ASCOTEC** : Les spécialistes de l'anticorrosion. [En ligne]. Disponible sur : <http://www.ascotran.com/ascotec.html> (consulté en octobre 2013).
- [2] **W. B. Rossiter**, HAMILTON F. J., Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, vol. 2, New-York : John Wiley & sons, Inc, 1986, 904 p. ISBN: 0-471-08027-6 (vol.2).
- [3] **J.P.Millet**. Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In AUDISIO.S, Beranger.G, Derrien.F, Moran.F, Tache, G. "Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels", Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp 617-632 (2010).
- [4] **Florina Constantine**. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement .Thèse de doctorat, Université de PITEȘTI-ROUMANIE-Institut national des sciences appliquées de LYON-France, pp 60-61 (2011).
- [5] **S.R.Pech**, Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, pp 199 (2006).
- [6] **M. Mekki Daouadji**, Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion(2004).
- [7] **Stern.M**, Geary, A.L, Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 104, pp 559-563 (1957).
- [8] **E. L. Din-stirbu**, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ,Thèse de doctorat. INSA de Lyon ,46-48(2005).
- [9] **D.Landolt**, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp 165-205 (1993).
- [10] **M .Keddam**, Millet. J.P. Caractérisation électrochimique de la corrosion, In Beranger, G, Mazille.H, Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, pp139-160 (2002).
- [11] **Tzu-yu chen**. A Ransient, technique to determine solution resistance for corrosion rate measurement in low conductivity solution. *Corrosion*, N° (341), NACE (Houston, Texas)1/341-3/341(1996).
- [12] **S. gastaud**, Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat,INSA de Lyon, N°(02ISAL009) (2002).

- [13] **C. Gabrielli**. Mesures d'impédances, *Technique de l'ingénieur*, P 2 210, Avril (1994).
- [14] **M. E. Orazem**, et B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (2008) pp 533
- [15] **K. Rahmouni**, Takenouti.H, Hajjaji.N, Srhiri.A, Robbiola. L. Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives. *Electrochimica Acta*, Vol 54, pp 5206-5215 (2009).
- [16] **Y. Surme**, Gurten. A.A, Bayol. E, Ersoy.E. Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 485, pp98-103 (2009).
- [17] **B.Trachli**. Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université IBN Tofail (Maroc) (2001).
- [18] **G.J.Brug**, Vandeneden A.L.G, Sluytersrehabach M, Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 176, pp 275-95 (1984).
- [19] **R.Delevie**.On the impedance of electrodes with rough interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 261, pp1-9 (1989).
- [20] **P.Zoltowski**. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 443, pp149-54 (1998).
- [21] **W. Trabelsi**, Recherche de nouveaux prétraitements non toxiques à base de molécules de silane pour la protection de l'acier galvanisé contre la corrosion. Thèse de doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées et de Technologies INSAT, Tunis, (2006).
- [22] **L.M .Gassa**, Vilche J.R, Ebert M, Juttner K. Lorenz W.J. Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 20, pp677-85(1990).
- [23] **O.E .Barcia**, D'Elia E, Frateur I, Mattos O.R, Pebere N, Tribollet B, Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol 47, pp 2109-2116 (2002).
- [24] **S.Ramesh**, S.Rajeswari. "Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives". *Electrochimica Acta*. Vol 49, Issue 5, pp 811-820 (2004).
- [25] **R.Solmaz**, G.Kardas, B.Yazici, M.Erbil.Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2- amino-5mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media *Colloids and Surfaces A:Phsiochem .Aspects* 312(2008)7-17.

- [26] **R.Solmaz**. "Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine". *Corrosion Science* 79, pp 169–176 (2014).
- [27] **M.A.Amin**, Mohamed M. Ibrahim. "Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by a newly synthesized glycine derivative". *Corros. Sci.*, 53, pp 873–885 (2011).
- [28] **A.Popova**, M.Christov, A.Vasilev, A. Zwetanova, "Mono-and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part I: gravimetric and voltammetric results". *Corros. Sci.* 53, pp 679–686 (2011).
- [29] **R.Solmaz**. "Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid". *Corrosion Science*. Vol 52, pp 3321-3330 (2010).
- [30] **R.Solmaz**, Ece.Altunbaş şahin, Ali.Döner, Gülfeza.Kardaş. "The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution". *Corros.Sci* 53. pp 3231-3240 (2011).
- [31] **K.F. Khaled** , Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1811–1818.
- [32] **D.Djamel** , D.Tahar , H.Hanane , C .Salah , A .Mousa .Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study *Corros.Sci.* 94 (2015) 21–37.
- [33] **R. Hagege**. La pratique du microscope électronique conventionnel, New York: Masson, 1980, p 123.
- [34] **P. Selme**, Le microscope électronique. Paris : Presses universitaires de France, 1970, p 126.
- [35] **A.Cornet**, J. P. Deville, Physique et Ingénierie de Surface, EDP Sciences (1998).

Nous avons utilisé deux inhibiteurs ; un commercial (ASCOTEC-FU) et l'autre synthétisé (la tetrathiafulvalene (TTF)). Nous avons procédé en premier lieu à leurs caractérisations qualitatives par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), FTIR et UV, et en deuxième lieu à leur étude électrochimique stationnaire et non stationnaire sur le cuivre à 99% dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de chacun des inhibiteurs à différentes concentrations.

## A. ASCOTEC FU : caractérisations et effet inhibiteur

### III.A.1. Caractérisations spectroscopiques

#### III.A.1.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

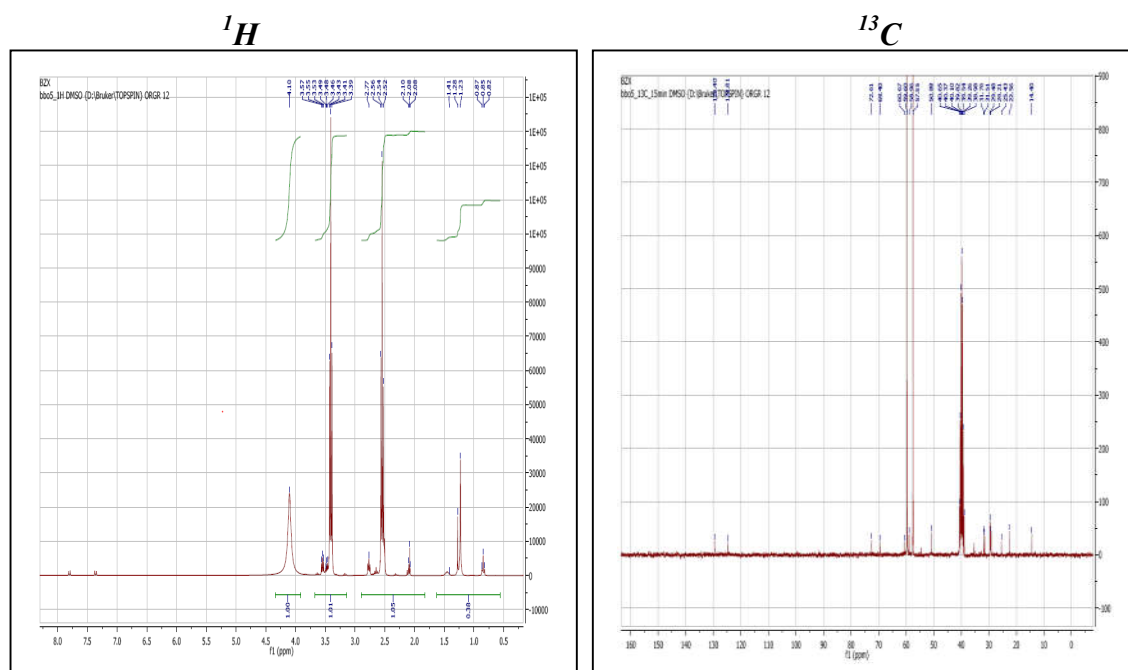
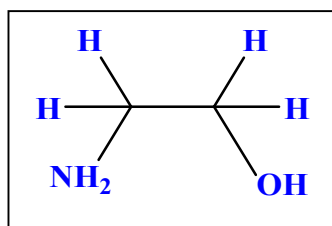


Figure III.1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de l'ASCOTEC FU.

RMN  $^1\text{H}$  (300MHz, DMSO) :  $\delta$  2.54(t, 2H,  $J=6.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.41 (t, 2H,  $J=6.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.10 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

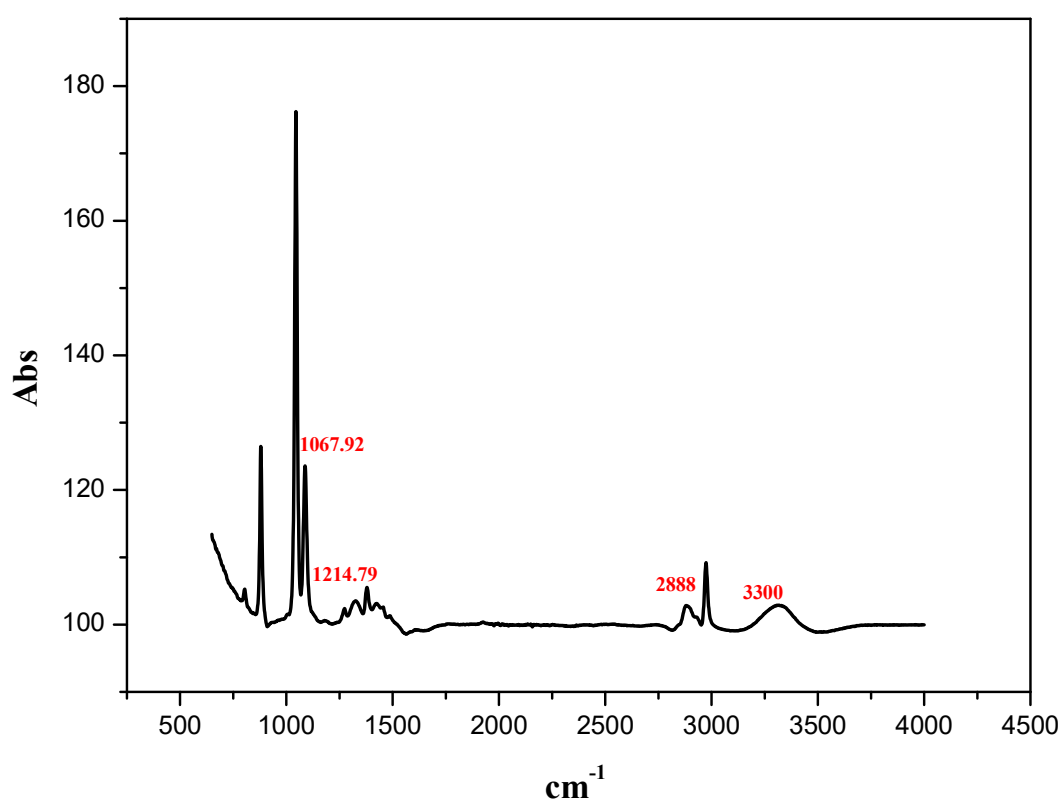
RMN  $^{13}\text{C}$  (300MHz, DMSO) :  $\delta$  57.5 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 59.6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ppm

D'après ces analyses, nous pouvons conclure que la formule générale de notre inhibiteur ASCOTEC-FU est :  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  de masse molaire égale à 61 g/mol, qui est le **2-Amino-éthanol**.



**Figure.III.2.** Structure moléculaire du 2-Amino-éthanol (ASC-FU).

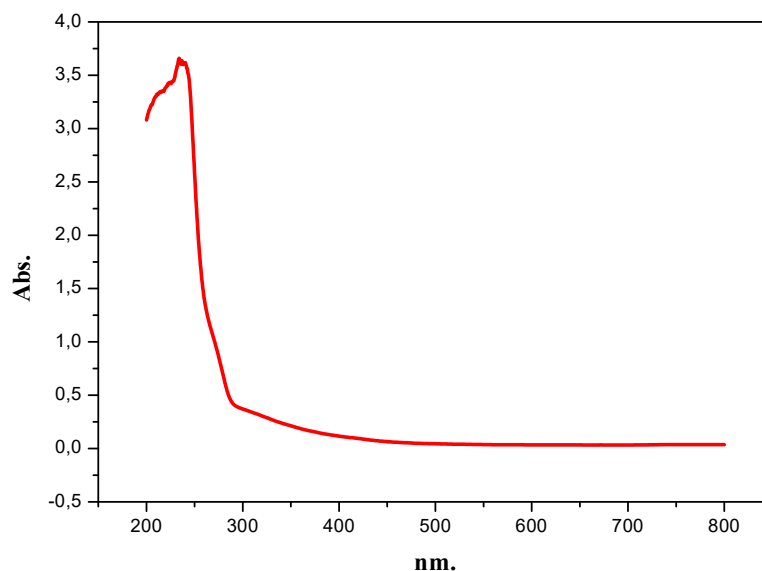
### III.A.1.2. Spectroscopie infra-rouge (IR)



**Figure.III.3.** Spectre FTIR de l'ASCOTEC FU.

Le spectre IR a été enregistré à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) qui confirme la présence des deux groupements fonctionnels : amine (NH<sub>2</sub>) et hydroxyde (OH) par deux bandes caractéristiques à 3300cm<sup>-1</sup> et 2888cm<sup>-1</sup> respectivement.

### III.A.1.3. Spectrophotométrie UV- Visible



*Figure.III.4. Spectre UV de l'ASCOTEC FU.*

### *Mécanisme réactionnelle de l'ASCOTEC-FU*

En raison de la tension d'angle dans un cycle à 3 carbones, les époxydes sont plus réactifs que les éthers acycliques et aboutissent à des produits dérivant d'une ouverture du cycle. La première étape du mécanisme de cette réaction est une protonation réversible de l'atome d'oxygène de l'époxyde, au cours de la deuxième étape, une substitution nucléophile de type  $SN_2$  a lieu sur un des carbones de l'époxyde, l'ammoniaque étant le nucléophile, puis la perte du proton conduit à la formation de 2-Amino-éthanol (ASC-FU). Le mécanisme de l'ASCOTEC FU est représenté dans la *figure .III.5.*

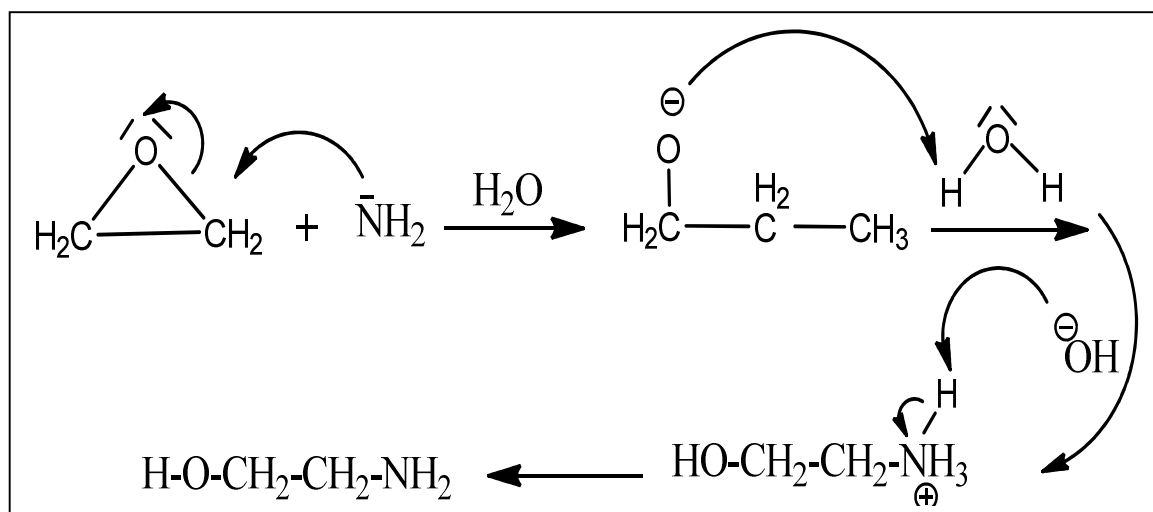


Figure III.5. Mécanisme de l'ASC-FU.

### III.A.2. Effet d'inhibition

#### III.A.2.1. Suivi du potentiel libre

Avant d'étudier le comportement du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU aux différentes concentrations (0.2, 0.3, 0.4 et 0.5%).

Il est important de suivre son évolution au cours du temps au potentiel d'abondant jusqu'à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal. Cette évolution est représentée sur la *figure.III.6*.

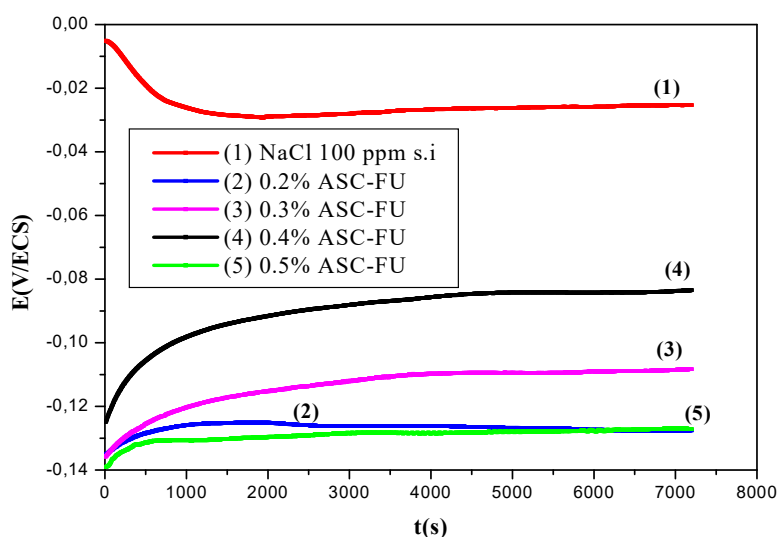


Figure III.6. Suivi du potentiel en circuit ouvert du Cu immergé dans NaCl à différentes concentrations de l'ASC-FU.

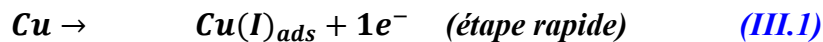
L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur est caractérisée par la stabilisation du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) à une valeur de  $-0.027V/ECS$ . Tandis qu'en présence d'inhibiteur, nous observons un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante jusqu'à 0.4%, et cela se traduit par la formation d'une couche protectrice. Nous remarquons que la stabilité de l'ASC-FU est atteinte avant 2 heures d'immersion pour toutes les concentrations.

### III.A.2.2. Courbes de polarisation

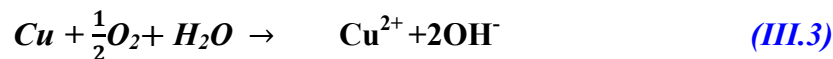
#### III.A.2.2.1. Comportement du cuivre en absence d'inhibiteur

Lorsque le cuivre se corrode dans un milieu aqueux, il se dissout anodiquement pour donner les ions  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$  selon les réactions suivantes :

-Réactions anodiques :

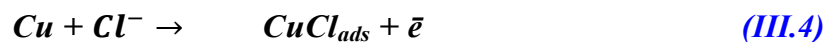


Les travaux effectués par *B.Hammouti et al.* [1] et *W.Li et al.* [2] ont montré que  $Cu(I)_{ads}$  ne diffuse pas dans la solution, de ce fait, la dissolution du cuivre est contrôlée par la diffusion du  $Cu(II)_{ads}$ . Dans les solutions neutres, où l'oxygène est présent, la réaction globale du produit de la dissolution anodique du cuivre est comme suit:

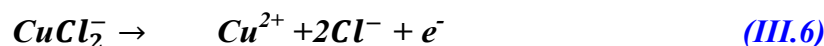


Le cuivre en présence des chlorures forme des ions complexes, tels que  $CuCl_2^-$ .

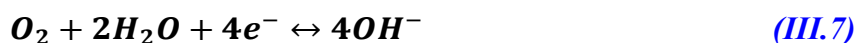
Les réactions anodiques s'écrivent comme suit [3,4] :



Le  $CuCl_2^-$  (ads) diffuse dans la solution ou/et s'oxyde en  $Cu^{2+}$  [5] selon l'équation suivante :

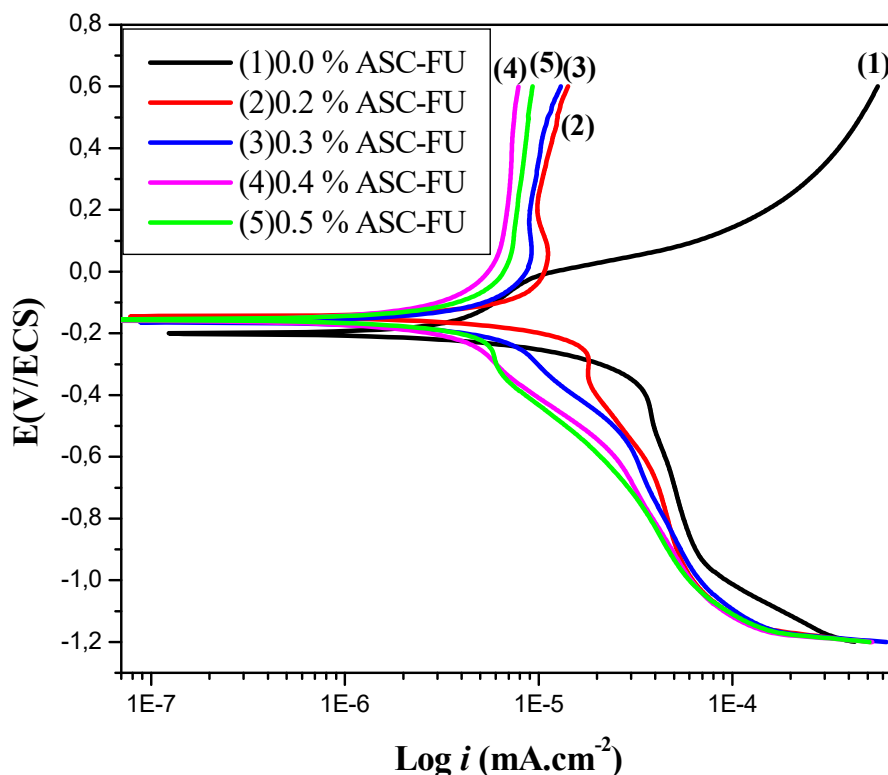


-Réaction cathodique [6] :



III.A.2.2.2. Comportement du cuivre en présence d'inhibiteur

La **figure III.7** présente les courbes de polarisation du cuivre, obtenues dans NaCl à 100ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à différentes concentrations, après 2h d'immersion à une vitesse de balayage de 1mV/s.



**Figure.III.7.** Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU aux différentes concentrations.

En présence d'inhibiteur aux différentes concentrations, nous constatons :

- Une légère variation du potentiel de corrosion de 0,1 V/ECS.
- Une diminution des branches cathodiques.
- Une diminution plus prononcée des branches anodiques induisant une diminution importante de la densité de courant correspondant à la dissolution du cuivre selon les réactions **(III.1 et III.2)**.

Ces diminutions sont dues à l'adsorption des molécules de l'ASC- FU, qui bloquent les sites actifs anodiques et cathodiques sur la surface métallique du cuivre [7]. Ce qui est caractéristique d'un mode de comportement mixte.

Le **tableau III.1** regroupe les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence des différentes concentrations de l'ASC-FU.

L'efficacité inhibitrice  $E(\%)$  est calculée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{éq. III. 1})$$

Où  $i_{corr}$  et  $i'_{corr}$  sont les valeurs respectives des densités de courant de corrosion du cuivre sans et avec inhibiteur.

**Tableau III.1.** Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation du cuivre à 100ppm NaCl en absence et en présence de l'ASC-FU à différentes concentrations.

<b>C</b> (%)	<b><math>E_{corr}</math></b> (mV/ECS)	<b><math>i_{corr}</math></b> ( $\mu A.cm^{-2}$ )	<b><math>B_a</math></b> (mV.dec <sup>-1</sup> )	<b><math>B_c</math></b> (mV.dec <sup>-1</sup> )	<b><math>R_p</math></b> ( $\Omega.cm^2$ )	<b>E</b> (%)
<b>0</b>	-202.109	235.2	800.4	87.6	4.28	/
<b>0.2</b>	-166.109	4.2	726.1	425.0	20.64	98.34
<b>0.3</b>	-162.037	4.8	606.4	481.7	24.30	98.08
<b>0.4</b>	-259.945	0.8	587.9	420.4	28.62	99.78
<b>0.5</b>	-175.872	7.1	801.0	826.1	13.02	96.98

D'après les valeurs des paramètres électrochimiques (**Tableau III.1.**), nous notons que l'addition de l'ASC-FU jusqu'à 0.4% Vol. entraîne :

- Un déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers des valeurs positives de **-202.109 mV/ECS** à **-259.945 mV/ECS**.
- Une diminution de la densité de courant ( $i_{corr}$ ) jusqu'à une valeur minimale de **0.8  $\mu A.cm^{-2}$**
- Une augmentation de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) jusqu'à une valeur maximale de **28.62  $\Omega.cm^2$**  (**Figure.III.8**).
- Une augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de **99.78%**.

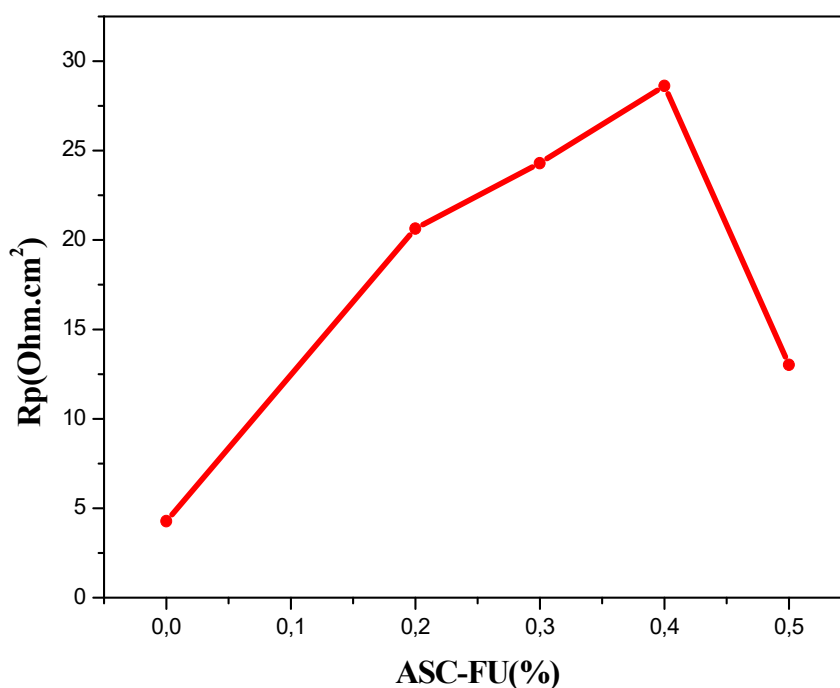
Pour la concentration 0.5% Vol.de l'ASC-FU :

- Une augmentation de la densité de courant ( $i_{corr}$ ) jusqu'à une valeur maximale de

$7.1 \mu A.cm^{-2}$ .

-Une diminution de résistance de polarisation ( $R_p$ ) jusqu'à  $13.02 \Omega.cm^2$  (Figure.III.8).

-Une diminution de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur minimale de 96.98%.



**Figure.III.8.** Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de l'ASC-FU.

### III.A.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour comprendre les mécanismes de corrosion et de protection qui se produisent à la surface du cuivre dans NaCl à 100 ppm, en absence et en présence l'ASC-FU à différentes concentrations, nous avons tracé des diagrammes d'impédance électrochimiques au potentiel de corrosion, en utilisant une chaîne de corrosion de marque Gamry (interface 1000), associée au logiciel Gamry framework.

Ces spectres ont été obtenus au potentiel d'abandon, après 2 heures d'immersion, dans un intervalle de fréquences entre 100kHz à 10 mHz, avec une amplitude de 10 mV et ils sont représentés en Nyquist (Figure.III.9.a), sur la quelle nous remarquons la présence d'une seule boucle capacitive semi-circulaire, dont la taille augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ASC-FU, due à la formation progressive d'un film protecteur sur la

surface de l'électrode ;ce processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge .

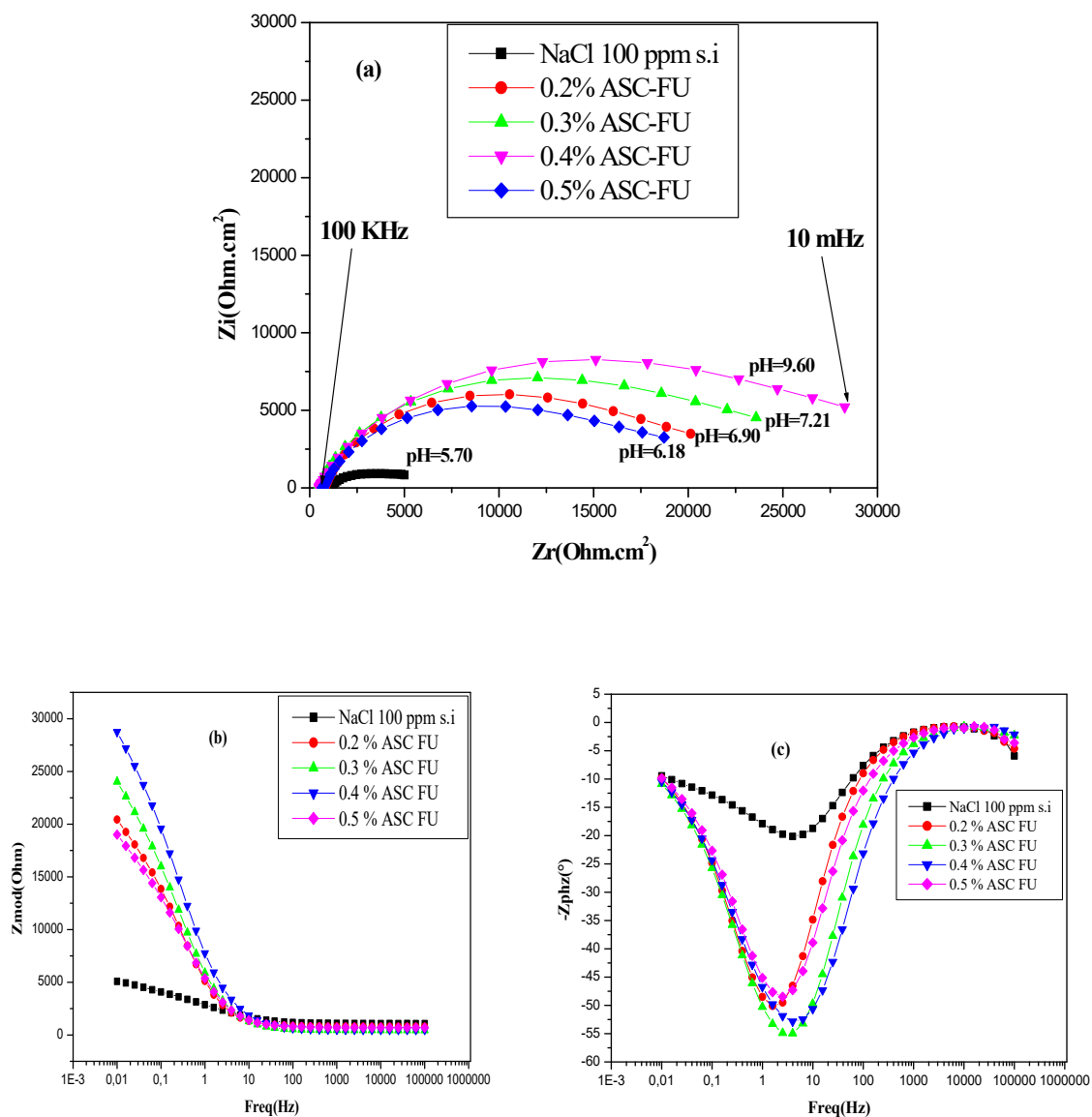


Figure III.9. Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a) Nyquist ; (b) et (c) Bode du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à différentes concentrations.

Nous remarquons sur les diagrammes de Bode:

- **Figure.III.9.b** : aux hautes fréquences, une région résistive ; la résistance de transfert de charge  $R_t$  augmente jusqu'à  $145 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour la concentration 0.4% Vol. d'inhibiteur puis diminue à  $133 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour la concentration 0.5% Vol.;

- **Figure.III.9.c** : une seule constante de temps, pour les différentes concentrations de l'ASC-FU.

Une cellule électrochimique peut être représentée par un modèle d'éléments purement électroniques. Dans ce cas, le système électrochimique (électrodes-électrolyte) fonctionne comme un circuit électrique avec des résistances, des capacités et des inductances. Donc, nous pouvons simuler un circuit électrique équivalent(CEE) au système électrochimique étudié ; en présence de l'ASC-FU, il se caractérise par une résistance de la solution ( $R_s$ ), mise en série avec un élément à phase constante du film inhibiteur ( $CPE_f$ ), ce dernier est en parallèle avec la résistance du film ( $R_f$ ). et une deuxième boucle, en série avec la première boucle, constituée d'un élément à phase constante de la double couche interface film/électrolyte ( $CPE_{dl}$ ) en parallèle à la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ).

CPE est donnée par la relation [8]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{éq. III. 2})$$

Où :

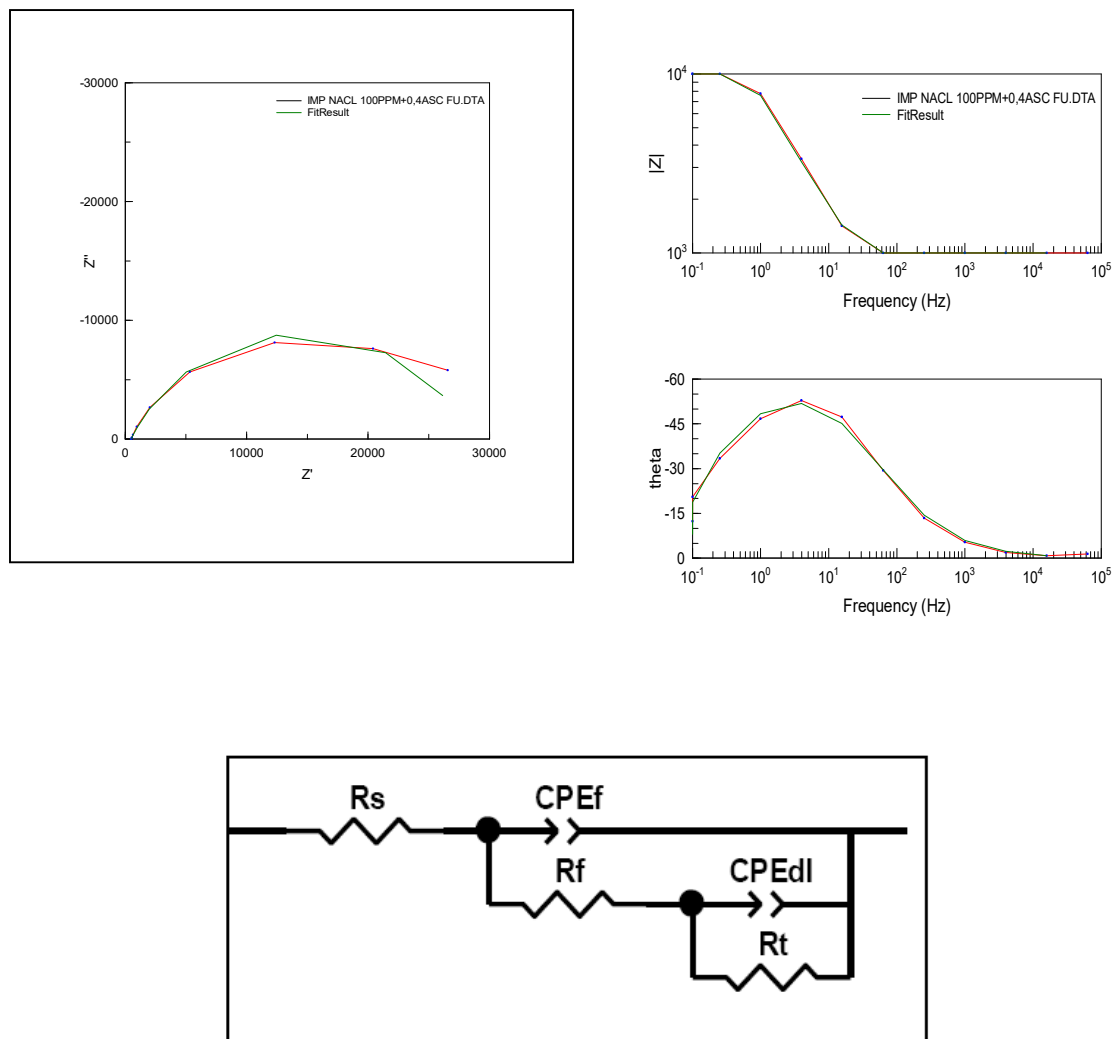
$Q (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2})$  est la magnitude de la CPE ;

$j$  est le numéro imaginaire ( $j^2 = -1$ ) ;

$\omega$  est la fréquence angulaire ;

$\alpha$  est le paramètre de déviation ( $-1 \leq \alpha \leq 1$ ).

Le circuit électrique équivalent (CEE), obtenu à l'aide des logiciels de simulation Zview et EC-lab, est représenté sur la **figure III.10**.



**Figure III.10.** Circuit électrique équivalent du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à différentes concentrations.

Les valeurs des différents paramètres, tirées de l'ajustement paramétrique et les efficacités inhibitrices calculées à partir de la relation III.3, sont regroupées dans le tableau.III.2.

$$E(\%) = \left(1 - \frac{R_t}{R_t'}\right) \times 100 \quad (\text{éq. III. 3})$$

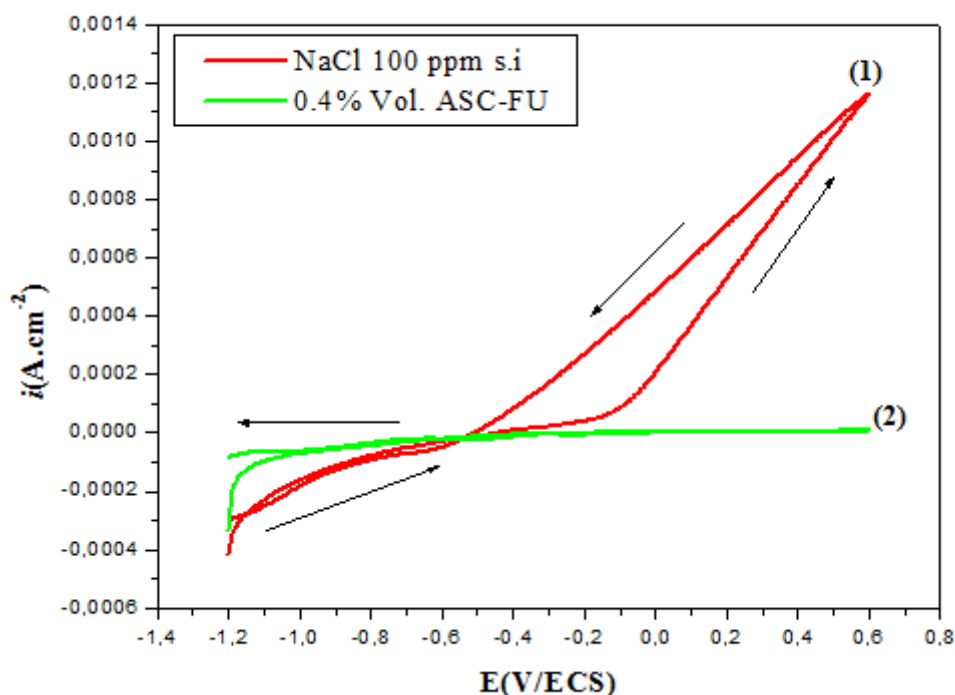
Où :  $R_t$  et  $R_t'$  représentent respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur.

**Tableau III.2.** Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU.

<b>C</b> (%)	<b>R<sub>s</sub></b> (Ω.cm <sup>2</sup> )	<b>R<sub>t</sub></b> (Ω.cm <sup>2</sup> )	<b>CPE<sub>dl</sub></b> (μF/cm <sup>2</sup> )	<b>CPE<sub>f</sub></b> (μF/cm <sup>2</sup> )	<b>E<sub>Rt</sub></b> (%)	<b>X<sup>2</sup></b> (facteur d'erreur)
<b>0</b>	5.568	45	14.4	25.5	/	8.70 E-4
<b>0.2</b>	3.369	65	8.0	7.9	92.41	5.86 E-4
<b>0.3</b>	3.978	120	7.7	7.5	94.77	7.77 E-4
<b>0.4</b>	3.222	145	6.0	10.5	97.80	6.99 E-4
<b>0.5</b>	3.987	133	7.2	6.1	95.12	9.20 E-4

D'après le [tableau III.2](#), nous observons que la résistance de la solution ( $R_s$ ) diminue pour toutes les concentrations d'inhibiteur. Tandis que la résistance de transfert de charge augmente et atteint une valeur maximale de 145 Ω.cm<sup>2</sup> pour la concentration 0.4% Vol. à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice (97.80%).

Afin d'étudier le mécanisme d'action de l'inhibiteur, des essais de polarisation cycliques du cuivre, immergé dans NaCl à 100 ppm sans et avec l'ASC-FU, ont été réalisés dans un domaine de balayage de -1200 à 600 mV / ECS avec une vitesse de 1mV.s<sup>-1</sup>. Les voltamogrammes sont représentés dans la [figure III.11](#) où le voltamogramme (1), caractérisé par une grande hystérésis en absence d'inhibiteur, est considéré comme référence de la dissolution du cuivre comme il a été constaté par [D. Q. Zhang et al.\[9\]](#). En présence de H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup> et du cuivre, l'hydroxyde de cuivre reflète une cinétique d'adsorption sur la surface de l'électrode, des résultats similaires ont été obtenus par [J.Crousier et al. \[10\]](#).



**Figure III.11.** Voltammogrammes cycliques du cuivre immergé dans NaCl à 100 ppm sans et avec l'ASC-FU.

En présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol., nous constatons que:

- L'hystérèse du voltammogramme (2) est relativement étroite par rapport à celle obtenue en absence d'inhibiteur;
- Les phénomènes électrochimiques (pic d'oxydation et/ou pic de réduction) ou d'activité de surface sont absents.

Ce qui indique que la couche protectrice est constituée d'oxy-hydroxydes stables du cuivre, et ne montre aucune activité chimique dans NaCl à 100 ppm.

### III.A.3. Isotherme d'adsorption

Les molécules organiques sont récemment utilisées comme inhibiteurs de corrosion. Leurs efficacités résident dans la capacité à être adsorbées sur la surface du métal [11].

Le processus d'adsorption dépend essentiellement de :

- La caractéristique électronique des molécules formant l'adsorbant ;
- La composition chimique de la solution existante ;
- La nature de la surface du métal ;

- La température de la réaction ;
- Du potentiel électrochimique à l'interface métal/solution.

L'adsorption nécessite l'existence des forces attractives entre l'adsorbant et le métal, selon la nature de ces forces, l'adsorption possède un caractère *physisorbé, chimisorbé ou mixte* [12-14].

Les isothermes d'adsorption sont des techniques complémentaires intéressantes et susceptibles de donner plus d'information sur les propriétés inhibitrices des composés testés.

#### *III.A.3.1. Détermination du taux de recouvrement ( $\theta$ )*

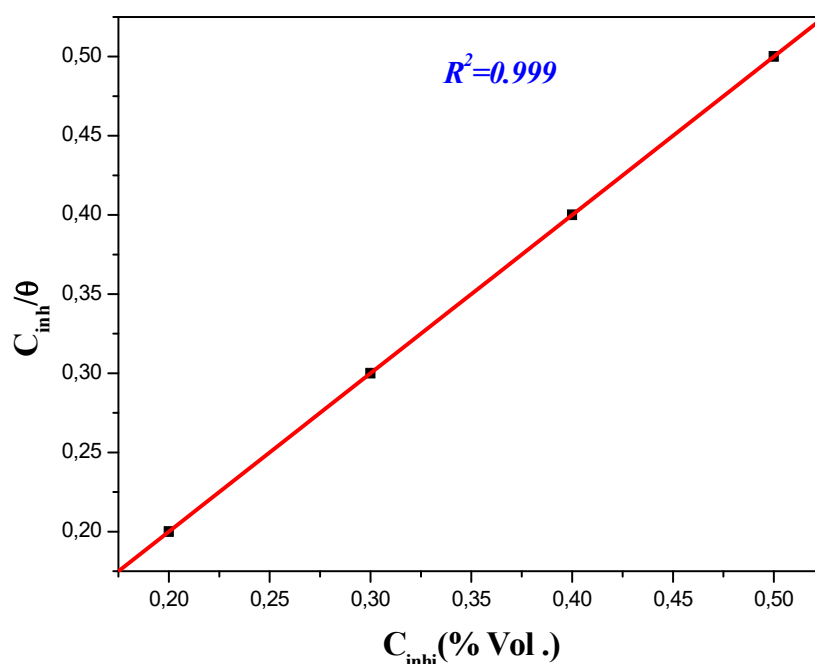
Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de l'ASC-FU sur le cuivre, les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) ont été calculées à partir des efficacités inhibitrices ( $E$ ) obtenues des diagrammes de Nyquist, selon la relation :

$$\theta = \frac{E}{100} \quad (\text{éq.III.4})$$

Parmi les isothermes d'adsorption qui ont été étudiées, l'isotherme de *Langmuir* s'est avérée la mieux adaptée pour décrire l'adsorption de l'ASC-FU. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{K \cdot C_{inh}}{1 + K \cdot C_{inh}} \quad (\text{éq.III.5})$$

La représentation de  $C_{inh} / \theta$  en fonction de  $C_{inh}$  est une courbe linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.999 (*Figure III.12*). La valeur de la pente est proche de 1 confirmant que l'adsorption de l'ASC-FU dans NaCl à 100 ppm obéit à l'isotherme de Langmuir.



**Figure III.12.** Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans NaCl à 100 ppm en présence de l'ASC-FU.

L'isotherme de Langmuir a été étudiée, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. La valeur de la constante d'équilibre est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (\text{éq.III.6})$$

La valeur négative de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads} \leq -20$  kJ/mole sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules organiques et la surface métallique (*physisorption*); alors que les valeurs de  $\Delta G_{ads} \geq -40$  kJ/mole sont dues à un partage de charge ou à un transfert de charge de molécules de l'inhibiteur à la surface du métal (*chimisorption*) [15,16].

La valeur de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  calculée est égale à  $-28.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ , cela montre que l'adsorption de l'ASC-FU est spontanée et que les molécules sont *physi-chimisorbées* à la surface du cuivre. Les paramètres d'adsorption de l'ASC-FU dans NaCl à 100 ppm sont regroupés dans le [tableau III.3](#).

Tableau III.3. Paramètres d'adsorption de l'ASC-FU sur le cuivre dans NaCl à 100 ppm

$T$ (K)	$K$ ( $M^{-1}$ )	$R^2$	$\Delta G_{ads}^\circ$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
298	$4.79. 10^4$	0.999	-28.55

### III.A.4. Mécanisme d'action de l'ASC- FU par la méthode PZC

La méthode du potentiel de charge zéro (PZC) contribue à mieux comprendre le mécanisme d'action de l'adsorption de l'ASC-FU sur la surface du cuivre. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que la charge de la surface du métal, la nature de la surface du métal, la structure chimique de l'inhibiteur, la charge de l'inhibiteur, la composition chimique de la solution, la température, etc. [17].

Pour une meilleure compréhension de la charge de la surface du cuivre, nous avons établi la variation de la résistance de polarisation  $R_p$  en fonction du potentiel ( $R_p = f(E)$ ) dans NaCl à 100 ppm + 0.4% Vol. ASC-FU, après 2h d'immersion. La courbe, obtenue (Figure III.13), représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel de charge zéro ( $E_{PZC} = -0.260V/ECS$ ), et sur laquelle est reportée le potentiel d'abandon ( $E_{ocp} = -0.030V/ECS$ ).

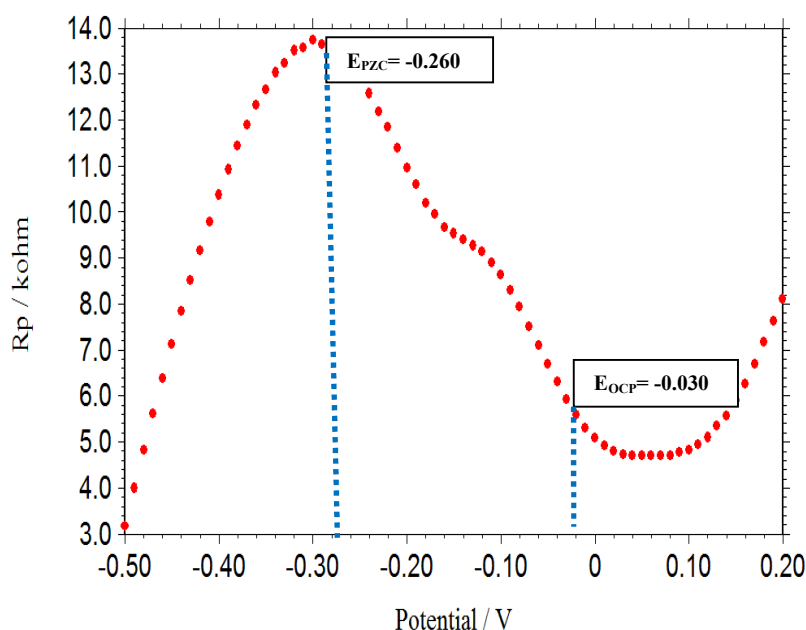


Figure III.13. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de cuivre dans NaCl à 100 ppm + 0.4 % Vol. de l'ASC -FU.

Le potentiel de corrosion rationnel d'Antropov ( $E_r$ ) est calculé d'après l'équation suivante :

$$E_r = E_{OCP} - E_{PZC} \quad (\text{éq.III.7})$$

$$E_r = -0.030 + 0.260 = 0.23 \text{V/ECS}$$

La valeur de  $E_r$  permet de conclure que la surface du cuivre est chargée positivement. Dans ce cas, les anions  $\text{Cl}^-$  s'adsorbent en premier jusqu'à ce que la surface métallique ait un excès de charges négatives, ensuite, dans ce cas, l'adsorption des molécules inhibitrices (anions) est induite par l'attraction électrostatique entre les charges négatives de la surface et les charges positives de l'ASC-FU, entraînant une réduction de la dissolution du cuivre par la formation du complexe  $[\text{Cu-inh}]$ . Une interprétation similaire a été faite par **R.Solmaz** dans un travail sur l'inhibition de la corrosion d'un acier à bas carbone par la rhodanine dans une solution à 0,5 M d'acide chlorhydrique [18].

### III.A.5. Influence du temps d'immersion: Essais de perte de masse

La variation de la perte de masse ( $\Delta m$ ) du cuivre exprimée en ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) dans NaCl à 100 ppm à différents temps d'immersion a été étudiée en absence et en présence d'inhibiteur à 298K. Elle permet de déterminer la vitesse de corrosion ( $A$ ) exprimée en ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), le taux de recouvrement de la surface ( $\theta$ ) et à calculer l'efficacité inhibitrice de l'ASC-FU ( $E_A$ ) [19], selon les équations suivantes :

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{éq.III.8})$$

$$A = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{éq.III.9})$$

$$\theta = 1 - \frac{\Delta m_{\text{corr}}}{\Delta m_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (\text{éq.III.10})$$

$$E_A (\%) = \frac{A_{\text{corr}}^{\circ} - A_{\text{corr}}}{A_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (\text{éq.III.11})$$

Où :

$m_1$  et  $m_2$  : masses respectives de l'échantillon du cuivre avant et après immersion.

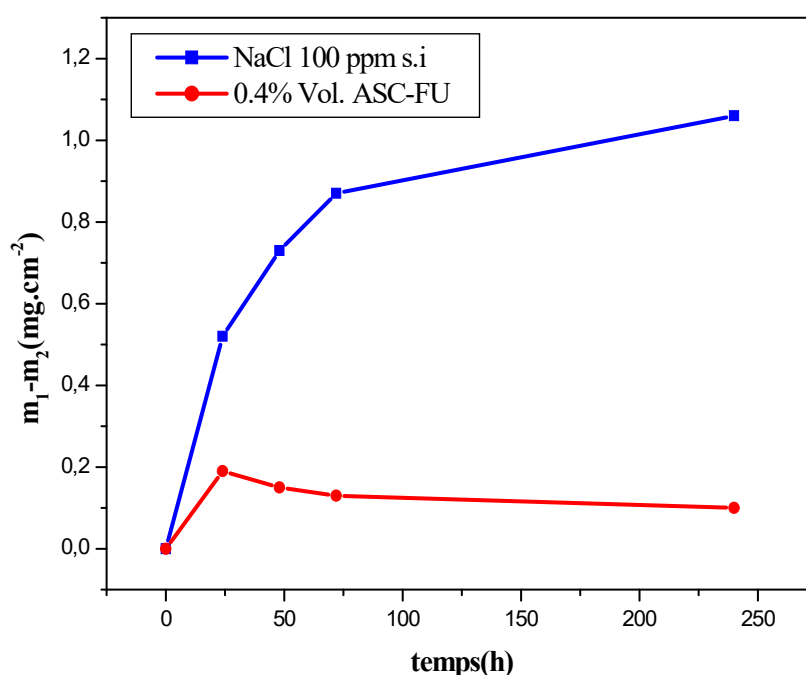
$\Delta m_{\text{corr}}^{\circ}$  et  $\Delta m_{\text{corr}}$  : pertes de masse respectives du cuivre sans et avec inhibiteur.

$A_{\text{corr}}^{\circ}$  et  $A_{\text{corr}}$  : vitesses de corrosion respectives du cuivre sans et avec inhibiteur.

Les essais ont été réalisés comme suit:

- L'électrode de travail de forme demi-cercle a une surface de  $3\text{cm}^2$ .
- Après chaque essai, L'électrode de travail subit un polissage suivi d'un rinçage à l'acétone puis à l'eau distillée et enfin un séchage à l'air.

L'évolution de la perte de masse en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur est présentée sur la *figure III.14*.



*Figure III.14.* Perte de masse du cuivre en fonction du temps d'immersion dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.

D'après la *figure III.14*, nous observons qu'en absence d'inhibiteur, la perte de masse ( $\Delta m$ ) du cuivre dans NaCl à 100 ppm augmente en fonction du temps d'immersion. Tandis qu'en présence de l'ASC-FU la perte de masse diminue de 10 fois par rapport à celle obtenue en absence d'inhibiteur pour un temps d'immersion de 10 jours. Les paramètres de corrosion du cuivre, obtenus par la méthode de la perte de masse dans NaCl à 100ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4%, sont regroupés dans le *tableau III.4*.

**Tableau III.4.** Perte de masse, vitesse de corrosion du cuivre dans NaCl à 100ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol. et efficacité inhibitrice calculée.

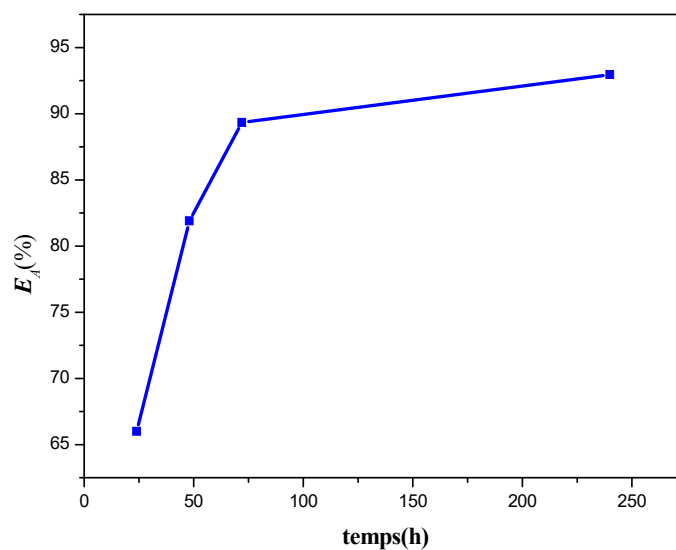
$T$ (h)	$\Delta m_{corr}$ (mg.cm <sup>-2</sup> )	$\Delta m_{corr}^{\circ}$ (mg.cm <sup>-2</sup> )	$A_{corr}$ (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$A_{corr}^{\circ}$ (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$\theta$	$E_A$ (%)
24	0.52	0.19	2.50	1.74	0.66	66.00
48	0.73	0.15	3.98	1.49	0.81	81.90
72	0.87	0.13	5.87	0.82	0.89	89.34
240	1.06	0.10	9.74	0.09	0.92	92.95

D'après les résultats ci-dessus, nous pouvons conclure que :

- En présence d'inhibiteur, la perte de masse diminue conjointement à une diminution de la vitesse de corrosion et à une augmentation du taux de recouvrement ( $\theta$ ). Ce comportement est dû à l'adsorption de l'ASC-FU sur les sites les plus actifs, formant ainsi une couche protectrice. Dans un travail sur l'inhibition de la corrosion de l'acier à bas carbone par la L-histidine *M.Bobina et al* ont observé un comportement similaire [20].

-L'efficacité inhibitrice augmente et atteint une valeur maximale de 92.95% après 240 h (*Figure III. 15*).

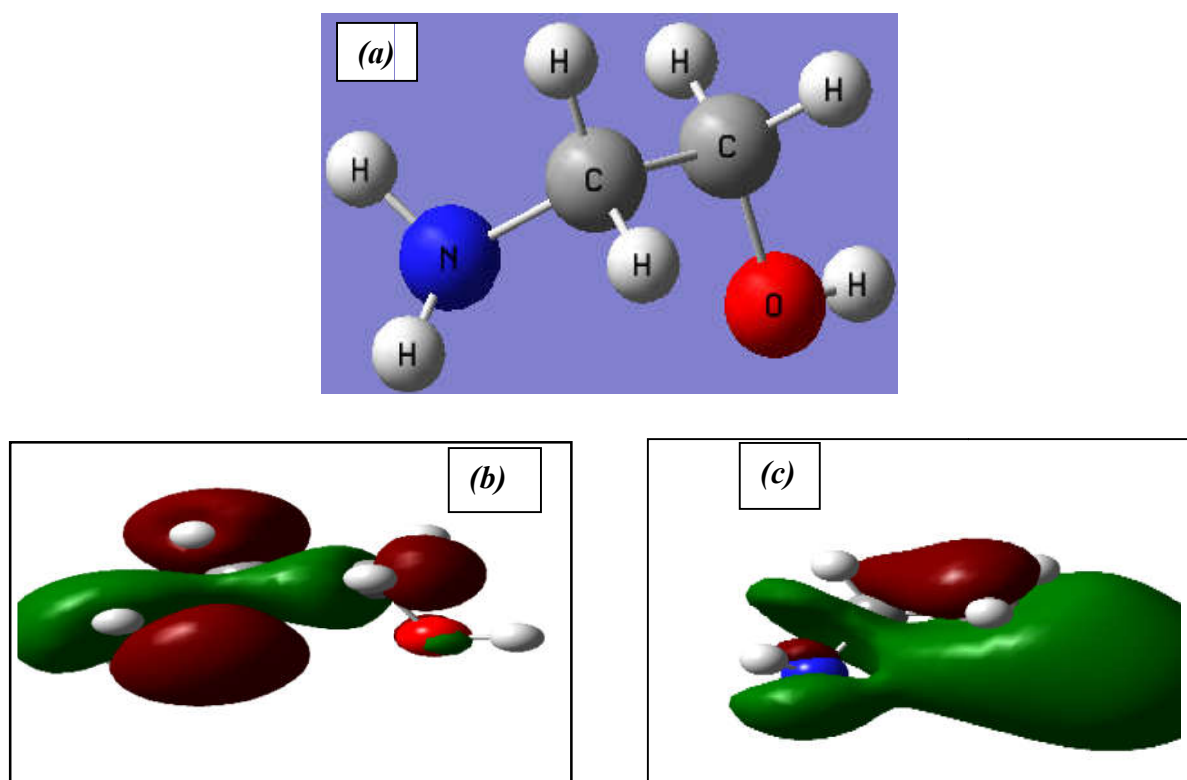
Les résultats de l'étude gravimétrique ( $\Delta m$ ) sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode électrochimique. *Figure III.15*.



**Figure III.15.** Efficacité inhibitrice de l'ASC-FU en fonction du temps d'immersion.

### III.A.6. Etude de la DFT

Dans le but d'expliquer l'adsorption des molécules de l'inhibiteur ASC-FU sur la surface du cuivre, dans une solution NaCl à 100 ppm, nous avons cherché par la DFT, une corrélation entre la structure de ces molécules et les atomes du cuivre, en utilisant le logiciel Gaussian-03- combiné aux B3LYP et 6-31G (d, p). Nous avons établi la géométrie de la molécule de l'ASC-FU (*figure III.16.a*), la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (*figure III.16.b*), et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (*figure III.16.c*).



*Figure III.16. La géométrie de l'ASC-FU(a), la distribution de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (b), et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (c).*

D'après les *figures III.16.b et c* nous pouvons voir que les orbitales suggèrent que la formation d'un état de transition en raison d'une interaction entre les orbitales frontières (HOMO et LUMO) consistant à faire interagir les espèces (N, OH, C). Les paramètres électroniques ont été calculés par le logiciel Gaussian-03- et représenté dans

le **tableau III.5**.

**Tableau III.5.** Paramètres électroniques déduits par DFT.

$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E_{gap}$ (eV)	$\mu$ (Debye)	E.T (u.a.)	W (eV)	P (eV)	A (eV)	I (eV)	X (eV)
-5.02	- 0.53	4.48	3.23	-1223.98	0,56	-2,24	0,53	5,02	2.78

$E_{HOMO}$  (eV) : énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée;

$E_{LUMO}$  (eV) : énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante;

$\Delta E_{gap} = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$  (eV): différence d'énergie;

W (eV) : électrophilicité globale de l'ASC-FU ;

P (eV) : potentiel chimique ;

A= (-  $E_{LUMO}$ ) (eV) : affinité électronique ;

I= (- $E_{HOMO}$ ) (eV) : potentiel d'ionisation ;

X= (I+A)/2 (eV) : électronégativité de l'ASC-FU.

$\mu$  (Debye): moment dipolaire.

E.T: énergie totale (u. a.).

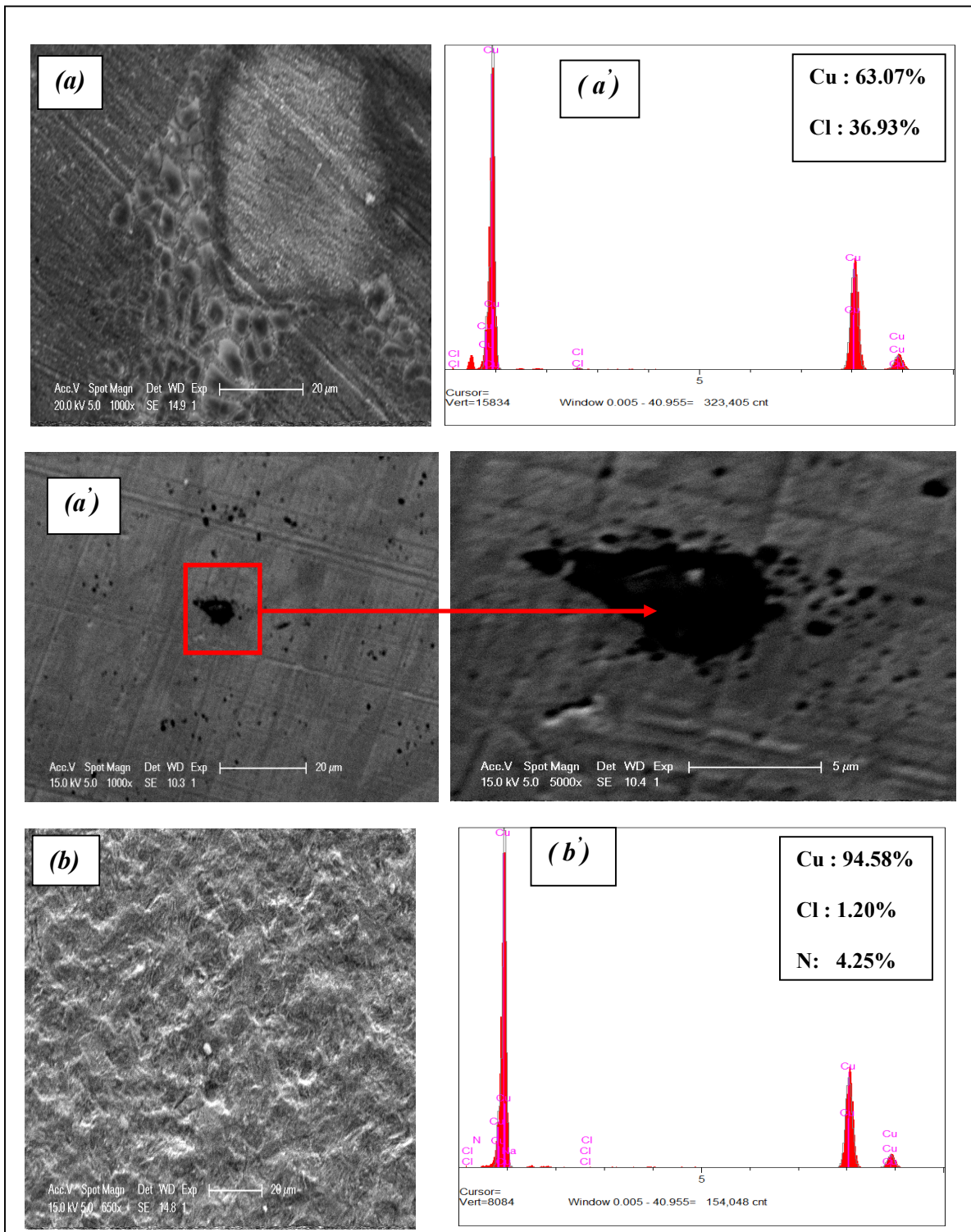
D'après **tableau III.5**, nous remarquons que la valeur de  $\Delta E_{gap}$  diminue conjointement à l'augmentation du moment dipolaire. Cette augmentation favorise l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du cuivre, formant une couche protectrice avec une bonne efficacité [21].

Nous avons par la suite déterminé les valeurs de l'électrophilicité global  $w = \frac{p^2}{2\Delta E_{gap}}$  de l'ASC-FU et pour déterminer cette dernière, nous avons calculée le potentiel chimique ( $P = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$ ) comme le montre le **tableau III.5**, nous avons trouvé une valeur importante de l'électrophilicité ( $w = 0,561$  (eV) ; au niveau de calcul B3LYP/6-31G\*) ce résultat a permis de dire que l'adsorption de l'ASC-FU sur la surface du cuivre plus favorisé [22]. et notre inhibiteur est un nucléophiles (Donneur) .

### **III.A.7. Caractérisations de l'état de surface**

#### *III.A.7.1. Analyse par microscopie électronique à balayage*

Les *figures III.17.a* et *III.17.b* représentent les micrographies de la surface du cuivre, obtenues par MEB respectivement en absence et en présence de l'ASC-FU après deux heures d'immersion à 25°C dans NaCl à 100 ppm. Les résultats d'analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (*EDS*) sont illustrés sur les *figures III.17.a'* et *III.17.b'* correspondant respectivement aux *figures III.17.a* et *III.17.b*.



**Figure III.17.** Micrographies (MEB) et spectres EDS correspondant à la surface du cuivre après 2h d'immersion dans NaCl à 100 ppm: (a, a') sans inhibiteur ; (b) en présence de 0.4% Vol. ASC-FU.

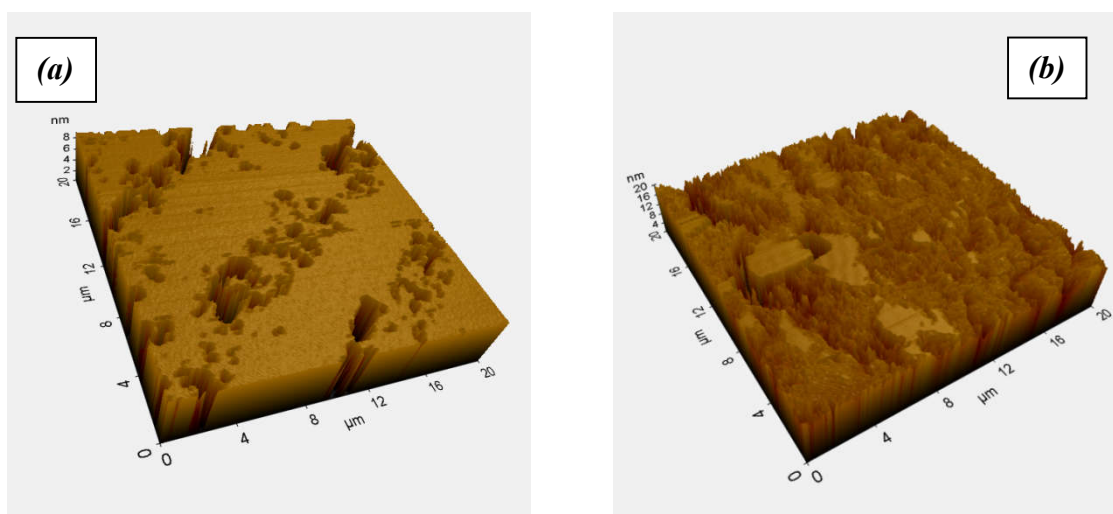
En absence d'inhibiteur (*Figure III.17.a*), nous observons l'apparition de piqûres de différentes tailles et des zones grises correspondant aux pellicules d'oxyde de cuivre. Par contre, en présence de l'ASC-FU (*Figure III.17.b*), nous constatons l'absence des piqûres à la surface de l'échantillon; ce qui indique que la surface est couverte par un film protecteur. Des observations similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs [23, 24].

Dans le but de comprendre le mécanisme de protection, des analyses par EDS de la surface du cuivre ont été réalisés après 2h d'immersion dans NaCl à 100 ppm (*Figure III.17.a*). L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre est suivie en interprétant les pics caractéristiques des éléments  $Cl_{1s}$ ,  $N_{1s}$ , et  $Cu_{1s}$ . Ces éléments constituent les témoins de la présence des composants majeurs de l'inhibiteur, à savoir: l'hydroxyde et l'amine (*Figure III.17.b*). Le pourcentage de l'azote contribue au mode d'action des amines primaires ( $-NH_2$ ). Ces derniers forment de fortes liaisons avec les cations métalliques du cuivre qui sont dû à l'interaction entre l'atome de l'azote et les atomes superficiels du cuivre [25,26]. Le complexe  $CuCl_2^-$  obtenu serait incorporé dans la couche de cuprite ou d'oxyde cuivreux pour combler les sites actifs.

#### III.A.7.2. Analyse par microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique puissante qui permet d'examiner la morphologie de la surface à l'échelle du micron et du nanomètre, la formation de la couche adsorbée "barrière" et les effets des inhibiteurs à l'interface métal / solution [27-31].

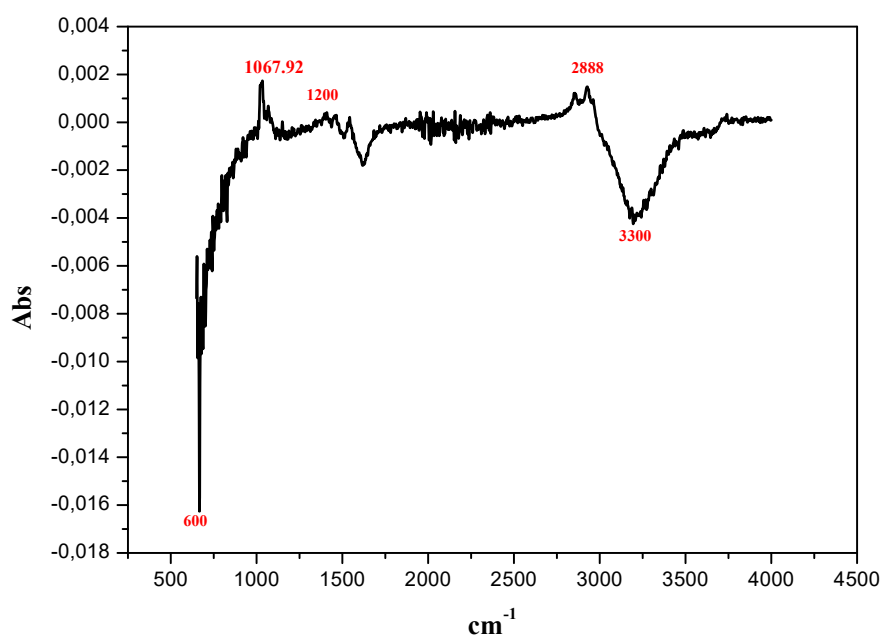
Des micrographies de la surface du cuivre immergée dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4%, sont représentées à trois dimensions par les *figures III.18.a et III.18.b*.



**Figure III.18.** Micrographies AFM après 2h d'immersion dans NaCl à 100 ppm : (a) en absence et (b) en présence de l'ASC-FU.

L'observation au microscope à force atomique permet de constater que :

En absence d'inhibiteur (**Figure III.18.a**), nous observons l'apparition de zones denses qui peuvent être attribuées à la formation des produits de corrosion ( $\text{CuCl}_2^-$ ). Alors qu'en présence d'inhibiteur (**Figure III.18.b**), toute la surface est relativement uniforme avec une faible rugosité. Cette évolution peut être associée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du cuivre.



**Figure.III.19.** Spectre FTIR de 0.4% ASC- FU+100ppm NaCl.

Le spectre IR du film obtenu après 2 heures d'immersion dans NaCl à 100ppm en présence de 0.4% Vol. ASC-FU (**Figure.III.19**), confirme la présence des trois groupements fonctionnels : amine (NH<sub>2</sub>), hydroxyde (OH) et chlorures par trois bandes caractéristiques respectives : 3300cm<sup>-1</sup>, 2888cm<sup>-1</sup> et 600 cm<sup>-1</sup>.

### III.A.8. Effet de la température

En général la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : son augmentation provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion et induit *de facto*, des changements de l'action des inhibiteurs [32]. Dans l'intervalle [25-55] °C *S. Hong* [19] a étudié l'effet de la température sur l'efficacité du 4-amino-antipyrine dans NaCl à 3%. Il a montré que le pouvoir filmant des inhibiteurs diminue quand la température augmente.

Le même comportement a été confirmé et expliqué par *G. Quartarone* [33] et *A. Chetouani et al.* [34] en travaillant sur des composés organiques de type bipyrazolique,

La dépendance de la vitesse de corrosion et de la température permet de calculer l'énergie d'activation à partir de la densité de courant selon l'équation d'Arrhenius [17] (III.12) :

$$i_{corr} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{éq. III.12})$$

Où

$i_{corr}$  : densité de courant de corrosion ( $A \cdot cm^{-2}$ ) ;

$A$  : constante d'Arrhenius ;

$E_a$  : énergie d'activation ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) ;

$R$  : constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;

$T$  : Température absolue (K).

#### III.A.8. 1. Effet de la température en présence d'inhibiteur

Pour une meilleure compréhension de l'évolution du pouvoir filmant en fonction de la température et le mécanisme d'inhibition associé, l'étude du pouvoir filmant de l'ASC-FU à 0.4% Vol. dans l'intervalle de température (25-75) °C est effectuée sur le cuivre dans NaCl à 100 ppm ; en vue de déterminer la température optimale d'utilisation de l'inhibiteur, la même étude est menée dans les mêmes conditions en absence d'inhibiteur.

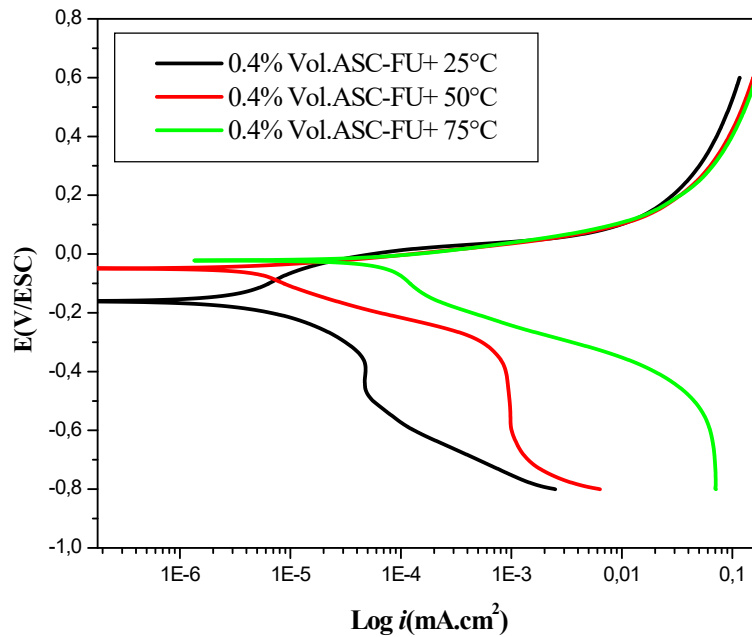
Les courbes de polarisation du cuivre obtenues dans NaCl à 100 ppm en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol. pour les températures 25°C, 50°C et 75°C sont représentées sur la *figure III.20*. Nous remarquons que l'augmentation de la température affecte les branches cathodiques qui se caractérisent par :

-Un palier de passivation plus large à 50°C qu'à 25°C, et son absence à 75°C. La présence de palier s'explique par la réduction de l'oxygène et la formation d'un film

protecteur qui bloque les sites cathodiques à la surface du cuivre.

-Une augmentation de deux fois de la densité de courant correspondant à la température 75°C par rapport à celle de 25°C.

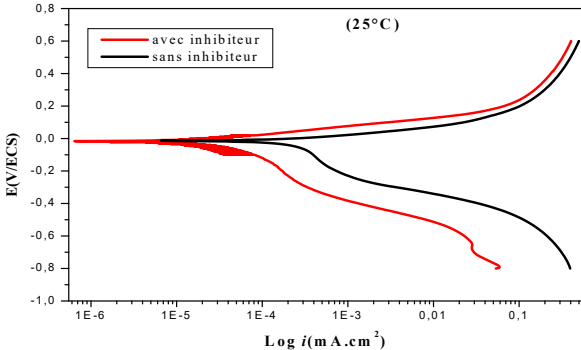
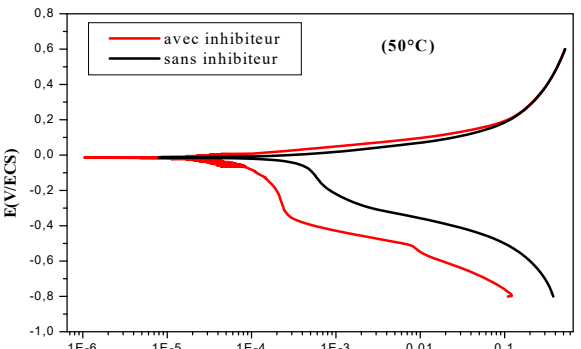
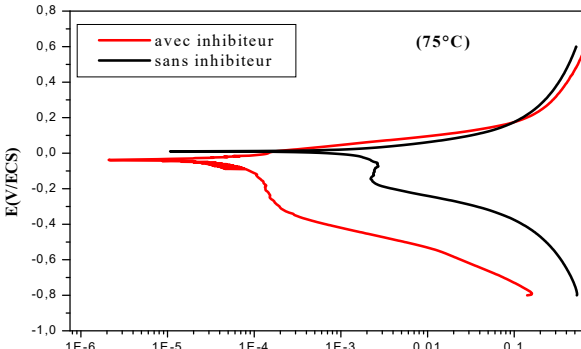
Tandis que les branches anodiques sont pratiquement superposées.



**Figure III.20.** Courbes de polarisation du cuivre immergé dans NaCl à 100ppm+0.4%Vol. ASC-FU à différentes températures

Le **tableau III.6** regroupe les courbes de polarisation sans et avec inhibiteur, les densités de courant de corrosion déduites et les valeurs des pouvoirs protecteurs calculées pour les températures 25, 50 et 75°C. Les efficacités inhibitrices (E) sont calculées selon l'équation (III.1).

**Tableau III.6.** Densités de courant et efficacités inhibitrices, déduites des courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol, en fonction de la température.

$T$ (°C)	<b>Courbes de polarisation</b>	$i_{corr}^{-2}$ ( $\mu A.cm$ )	$i_{corr}^{inh}^{-2}$ ( $\mu A.cm$ )	$E(\%)$
25		130.39	14.24	90
50		269.04	37.57	67
75		500.21	323.36	36

D'après les résultats obtenus dans le [tableau III.6](#), nous remarquons ce qui suit :

- A une température de 25°C, l'ASC-FU présente un pouvoir protecteur avec une bonne efficacité de 90%; elle est de 67% à 50°C, puis diminue jusqu'à 36% à 75°C.

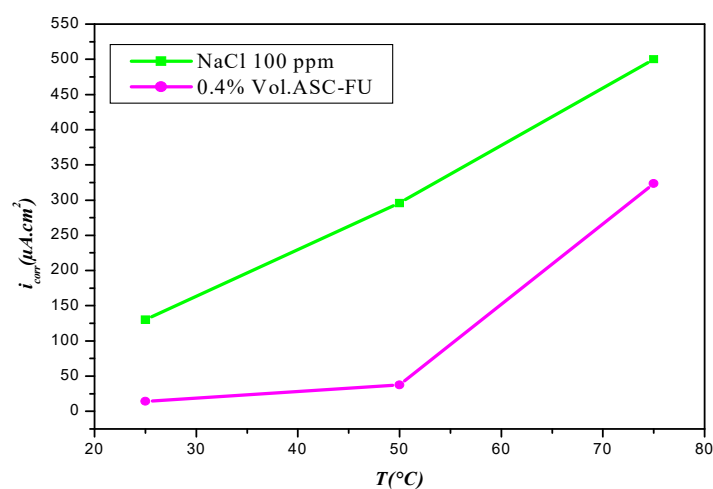
- L'augmentation de la température favorise la destruction du film adsorbé physiquement.

- La diminution de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'augmentation de la température a été causée par la rupture des interactions physiques de type *Van der Waals* entre la surface métallique et les groupements fonctionnels de l'ASC-FU, ce qui nous donne, une désorption de ces derniers. Finalement, la diminution du phénomène d'inhibition est due à l'augmentation de la température, ce qui déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption. Sur un travail réalisé sur l'inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par deux composés S-hétérocycliques dans un milieu acide (HCl à 1 M) **D. Daoud et al.** [35] ont rapporté que l'efficacité diminue avec l'augmentation de la température de 25°C à 65°C.

- A la température 25°C, l'ASC-FU présente un pouvoir protecteur avec une bonne efficacité de 90%; elle est de 67% à 50°C, puis diminue jusqu'à 36% à 75°C.

- L'augmentation de la température favorise la destruction du film adsorbé physiquement.

Par ailleurs, le processus de corrosion du cuivre ne peut pas dépendre uniquement de la réaction qui a lieu à l'interface métallique, mais également de la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à travers la couche protectrice adsorbée [23].



**Figure III.21.** Densité du courant en fonction de la température du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU.

### III.A.8.2. Calcul des énergies d'activation ( $E_a$ )

La dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur en fonction de la température a été étudié en tenant compte de l'énergie d'activation en présence ( $E'_a$ ) et en absence ( $E_a$ ) d'inhibiteur. D'après nos résultats ( $E'_a > E_a$ ), l'adsorption des inhibiteurs sur le substrat est dûe à des liaisons faibles de type électrostatique sensibles à l'augmentation de la température, induisant ainsi la diminution de l'efficacité inhibitrice. Cette énergie a été interprétée par *P.Bommersbach* [36].

La corrélation de type Arrhenius a permis de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  du processus de corrosion pour différentes températures, à l'aide du courant de corrosion et la température en absence et en présence de 0.4% Vol. ASC-FU, selon la relation (éq.III.12)

Les pentes des droites obtenues d'après la relation d'Arrhenius, représentée en  $\ln i_{corr}$  en fonction de  $1/T$  (Figure III.22), nous permettent de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$ .

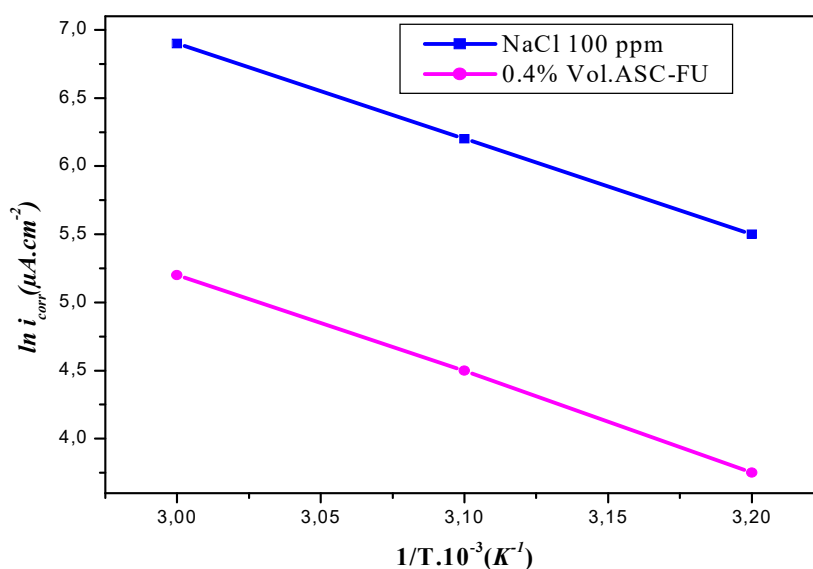


Figure III.22. Droites d'Arrhenius du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.

Les énergies d'activation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol., sont respectivement 51.05 et 61.10  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature [23]. Cette augmentation de l'énergie d'activation

( $E_a$ ) en présence d'inhibiteur favorise le phénomène d'adsorption des molécules de l'ASC-FU à la surface du métal.

En effet, le phénomène d'adsorption dépend d'autres paramètres expérimentaux tels que les variations de la charge métallique, le moment dipolaire et le potentiel chimique des molécules organiques [37- 40].

L'équation d'Arrhenius peut être exprimée en fonction de l'enthalpie  $\Delta H_a^\circ$  et de l'entropie  $\Delta S_a^\circ$ , selon l'équation suivante :

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{éq.III.13})$$

Où :

$i_{corr}$  : densité de courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) ;

$R$  : constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;

$T$  : température (K) ;

$h$  : Constante de Planck;

$N$  : Nombre d'Avogadro;

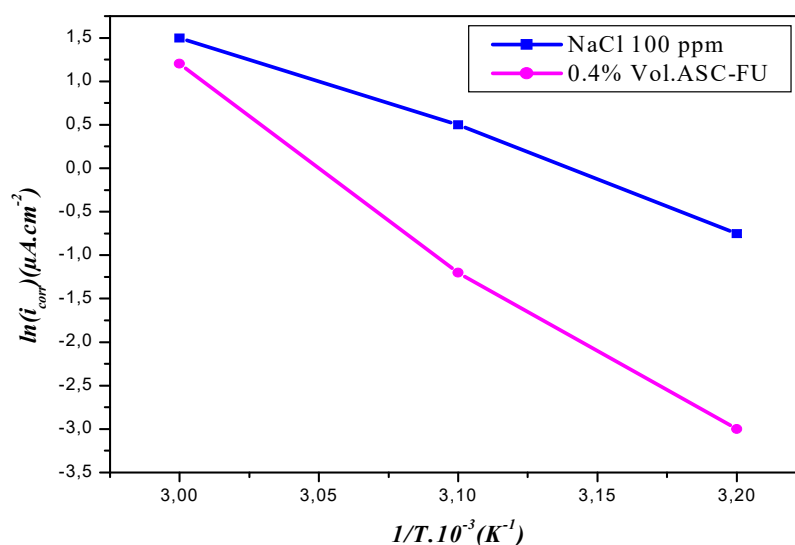
$\Delta H_a^\circ$  : Enthalpie standard d'adsorption;

$\Delta S_a^\circ$  : Entropie standard d'adsorption.

La **figure.III.23** présente les droites d'Arrhenius  $\ln(i_{corr})$  en fonction de  $\left(\frac{1}{T}\right)$  du cuivre

dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol. les droites

obtenues ont une pente égale à  $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\left(\ln\frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)$ .



**Figure.III.23.** Droites d'Arrhenius du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.

Les valeurs de  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$  déduites de la **figure.III.23** sont regroupées dans le **tableau III.7**.

**Tableau.III.7.** Grandeurs thermodynamiques du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU à 0.4% Vol.

Milieu	$\Delta H_a^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
100 ppm NaCl	48.82	-17.22
100 ppm NaCl +0.4% ASC-FU	103.17	158.53

D'après les valeurs thermodynamiques d'adsorption obtenues dans le tableau ci-dessus, nous remarquons que :

- le processus d'adsorption des molécules organiques de l'ASC-FU est **endothermique** ( $\Delta H_a^\circ > 0$ ).

- la diminution de la dissolution du métal est proportionnelle à l'augmentation de l'enthalpie d'activation [41].

- $\Delta S_a^\circ > 0$ , cela est dû au processus d'adsorption de l'ASC-FU sur la surface du cuivre qui se produit en deux étapes simultanées: l'adsorption des molécules inhibitrices et la désorption des molécules d'eau à la surface métallique [42].

### **III.A.9. Etude hydrodynamique**

Il a été démontré que l'étude de l'influence d'hydrodynamique sur la formation et la résistance du film inhibiteur est incontournable. En effet, ce régime conditionne considérablement le transport de masse à l'interface, il est ainsi responsable des contraintes de cisaillement, plus ou moins importantes, suivant l'écoulement au niveau de la surface active.

L'influence de l'étude hydrodynamique quand aux régimes laminaire et turbulent, sur les performances des inhibiteurs de corrosion, a fait l'objet de plusieurs études [43].

#### ***a- Régime turbulent***

En termes d'applications industrielles, les inhibiteurs de corrosion organiques sont les plus appropriés pour la protection des conduites en acier destinées au transport des produits pétroliers. Quelques travaux sur les mécanismes d'inhibition à base d'imidazole ont déjà été effectués à l'échelle du laboratoire sur une électrode à disque tournant (EDT) visant à simuler les conditions d'écoulement dans les pipelines [44].

Des chercheurs se sont penchés sur l'étude du comportement de l'inhibiteur sous écoulement multiphasé on doit noté que le transport multiphasé est particulièrement développé car, d'un point de vue économique, il est bien plus intéressant de transporter le pétrole et le gaz de manière combinée. Des études ont été menées dans une boucle de circulation dont le diamètre des conduites est élevé ( $\text{Ø} = 10\text{cm}$ ) [45-47]; des régimes turbulents ont ainsi été atteints. De même, *B.Heeg et al.* ont étudié la tenue de films inhibiteurs dans des écoulements à jet liquide sur une EDT [48].

Les précédents travaux étaient menés majoritairement par spectroscopie d'impédance, révèlent une diminution des performances de l'inhibiteur lorsque les débits de fluide augmentent. Cette évolution est attribuée à un endommagement voire même éjection du film sous l'effet des turbulences ou celle de l'impact de bulles à l'interface.

#### ***b- Régime laminaire***

*Ochoa et al.* [49,50] ont étudié le comportement de l'interface acier au carbone / NaCl 200 mg. L<sup>-1</sup> en présence d'un inhibiteur (mélange amines grasses et sels d'acide phosphonocarboxyliques) dans la configuration de l'EDT. Les auteurs ont démontré particulièrement que la vitesse de rotation de l'électrode conditionne les propriétés

inhibitrices du film. Puisque des densités de courant de plus en plus faibles sont enregistrées avec une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode.

**III.A.9.1. Montage expérimental**

Le montage électrochimique utilisé à température ambiante pour étudier l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode est un montage classique à 3 électrodes déjà décrit au chapitre II.

L'électrode de travail est constituée d'un barreau de cuivre enrobé dans une résine araldite, de 0,2 cm<sup>2</sup> de surface libre circulaire. L'échantillon est poli jusqu'au papier 4000 SiC. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en contact avec la solution par l'intermédiaire d'un pont électrolytique. La contre-électrode est en platine de 1 cm<sup>2</sup> de surface.

**III.A.9.2. Caractérisation du régime d'écoulement**

Un régime d'écoulement laminaire ou turbulent donné, est caractérisé par le nombre de Reynolds ( $R_e$ ), la vitesse de transport de masse à l'électrode par le nombre de Sherwood ( $S_h$ ) et la contrainte à la paroi de l'électrode par la force de frottement ( $F_e$ ). Dans le cas d'un disque tournant le nombre de Reynolds  $R_e$ , se calcule simplement à partir de la relation suivante :

$$R_e = \frac{\Omega r^2}{\nu} \quad (\text{éq.III.14})$$

Où :

$\Omega$  : est la vitesse de rotation de l'électrode (rad/s).

$r$  : est le rayon de l'électrode ;

$\nu$  : est la viscosité cinématique cm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup> .

Les équations qui caractérisent le nombre de Sherwood ( $S_h$ ) et la force de frottement ( $F_e$ ) sur l'électrode tournante sont respectivement :

$$S_h = 0,62 . R_e^{0,5} S_c^{1/3} \quad (\text{éq.III.15})$$

$$F_e = \rho . \Omega . D . S_h . S_c^{0,644} \quad (\text{éq.III.16})$$

$$S_c = \frac{\mu}{D . \rho} \quad (\text{éq.III.17})$$

Où:

$\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{Kg}/\text{cm}^3$ ).

$\Omega$  : vitesse de rotation de l'électrode ( $\text{rad}/\text{s}$ ).

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

$F_e$  : force de frottement ( $\text{N}/\text{m}^2$ ).

$\mu$  : viscosité( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).

Nous avons reporté dans le [tableau.III.8](#), les valeurs de  $Re$ ,  $Sh$  et  $F_e$  calculées en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode.

**Tableau.III.8.** Paramètres hydrodynamiques dans le cas d'une électrode tournante en cuivre

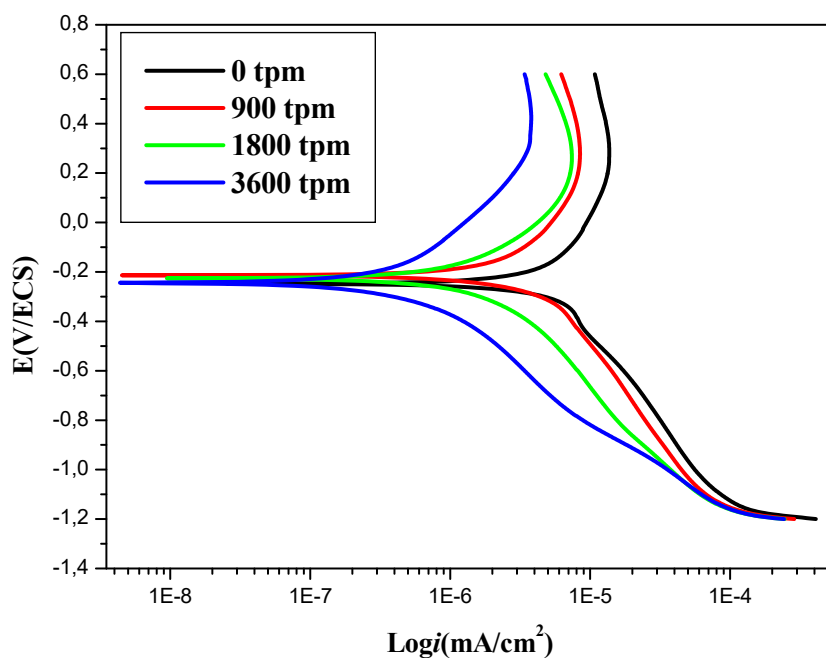
$\Omega$ (rad/s)	$Re$	$Sh$	$F_e$ ( $\text{N}/\text{m}^2$ )
10	65	56	0.05
52	327	126	0.5
105	654	179	1.4
209	1308	253	4.0
314	1963	309	7.3
419	2618	357	11.3

Pour des vitesses de rotation d'électrode inférieures ou égales à 314 rad/s (3000 tr/min), le régime d'écoulement est de type laminaire.

### **III.A.9.3. Effet de l'inhibition**

#### **III.A.9.3.1 Courbes de polarisation**

L'étude de l'action inhibitrice de l'ASC-FU pour différentes vitesses de rotation (0, 900, 1800 et 3600tpm) sur la corrosion du cuivre dans NaCl à 100 ppm a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales de l'ASC-FU sous l'effet hydrostatique, à savoir : temps d'immersion (2h) suivi d'un balayage à la vitesse (1mV/s) dans l'intervalle de potentiel (-1,2V à +0.6V/ ECS). Les courbes de polarisation obtenues sont présentées sur la [figure.III.24](#).



**Figure.III.24.** Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm+0.4% ASC-FU à différentes vitesses de rotation (0,900, 1800 et 3600 tpm).

L'augmentation de la vitesse de rotation induit :

- la diminution de la densité de courant dans tout le domaine anodique correspondant à diminution de la dissolution du métal ;
- la diminution de la densité de courant dans le domaine cathodique jusqu'à la valeur de potentiel de -1 V/ECS, au-delà de cette dernière, nous remarquons une convergence des densités de courant.

Les valeurs des paramètres électrochimiques tirées des courbes de polarisation (**figure.III.24**) et les efficacités inhibitrices E(%) calculées selon l'équation (**III.1**) sont représentées dans le **tableau.III.9**.

**Tableau III.9.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm+0.4% ASC-FU à vitesses de rotation et efficacités inhibitrices calculées.

$V$ (tpm)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$b_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$E$ (%)
0	-200.28	103.66	90.13	245.82	7.61	-
900	-202.30	56.06	94.52	276.01	25.68	56.13
1800	-223.17	23.89	97.09	400.53	62.68	78.68
3600	-240.17	10.42	99.56	522.42	170.30	93.38

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Lorsque la vitesse de rotation augmente,  $R_p$  augmente conjointement avec la diminution de  $i_{corr}$ . Ces évolutions respectives caractérisent d'une part un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'électrode et d'autre part une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur.

-L'augmentation de la vitesse de rotation conduit à l'augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de 93.38% pour 3600 tpm.

#### III.A.9.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

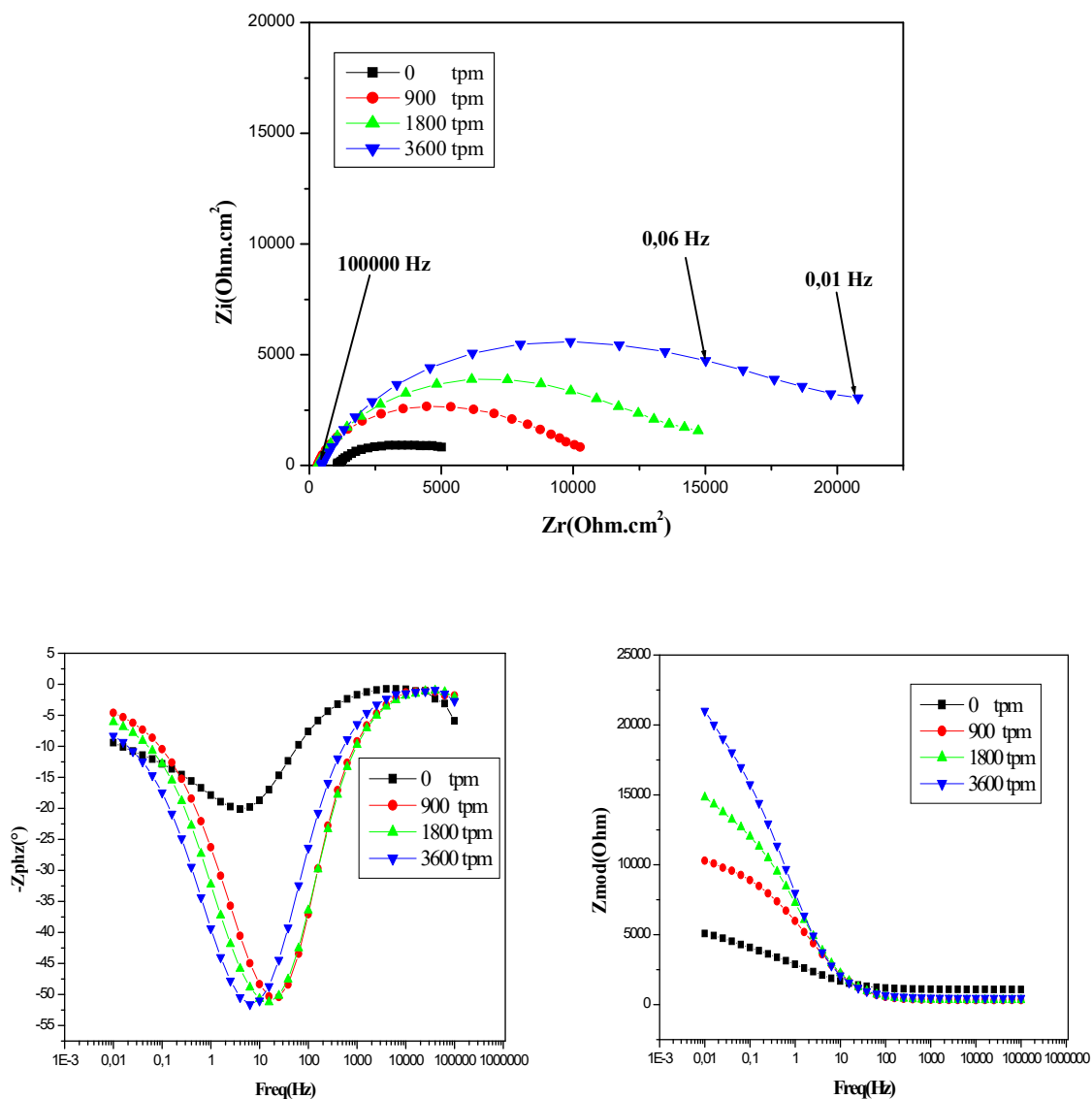
Les spectres d'impédance électrochimique du cuivre dans NaCl à 100 ppm tracés après 2h d'immersion en présence de 0.4% ASC-FU à différentes vitesses de rotation (0tpm, 900tpm, 1800tpm et 3600tpm) sont présentés sur la [figure.III.25](#).([III.25.a](#) en représentation de Nyquist, [III.25.b](#) et [III.25.c](#) en représentation de Bode en fonction du module et de l'angle de phase respectivement).

Nous observons que les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures d'immersion présentent une boucle capacitive quelle que soit la vitesse de rotation appliquée ([figure III. 25.a](#)),

La boucle capacitive est d'autant plus grande que la vitesse de rotation est élevée, cela peut être attribué à une évolution du film en régime hydrodynamique [51], et également à une évolution du mécanisme de diffusion-convection de l'oxygène dissous : il s'agit alors de décomposer les différents processus s'établissant dans les domaines anodique et cathodique.

Les résultats d'impédance en représentation de Bode ([figure III. 25.b](#)) permettent de confirmer les résultats obtenus par la Nyquist ([figure III. 25.a](#)) à savoir l'augmentation de la  $R_p$  en fonction de l'augmentation de la concentration de l'ASC-FU.

Les résultats d'impédance en représentation de Bode (*Figure III. 25.c*) permettent de confirmer l'existence d'une constante de temps correspondant à l'apparition d'une boucle capacitive mentionnée précédemment.



*Figure III.25. Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a) Nyquist ; (b) et (c) Bode du cuivre dans NaCl à 100 ppm + 0.4% ASC-FU à différentes vitesses de rotation.*

**Tableau III.10.** Paramètre électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance du cuivre dans NaCl à 100 ppm+0.4% ASC-FU à différentes vitesses de rotation, les efficacités inhibitrices calculées et le facteur d'erreur( $X^2$ ) simulé.

$V$ (tpm)	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_t$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	$\alpha$	$E_{Rt}$ (%)	$X^2$ (facteur d'erreur)
<b>0</b>	2.568	41	17.3	0.68	74.05	9.70 E-4
<b>900</b>	1.969	45	9.5	0.72	82.45	5.86 E-4
<b>1800</b>	1.678	111	7.9	0.75	91.62	7.77 E-4
<b>3600</b>	1.022	125	7.0	0.81	95.33	6.99 E-4

D'après le [tableau III.10](#), nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de rotation diminue la résistance de la solution ( $R_s$ ) et augmente la résistance de transfert de charge jusqu'à une valeur maximale de 125  $\Omega.cm^2$  pour la vitesse 3600 tpm. à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice (95.33%).

### III.B. TETRATHIAFULVALENE (TTF)

#### III.B.1. Synthèse de la molécule 4,4'(5')- [Bis[2 - (4-nitrobenzène)éthényl]] 3,7-diméthyltétrathiafulvalène (TTF) [52]:

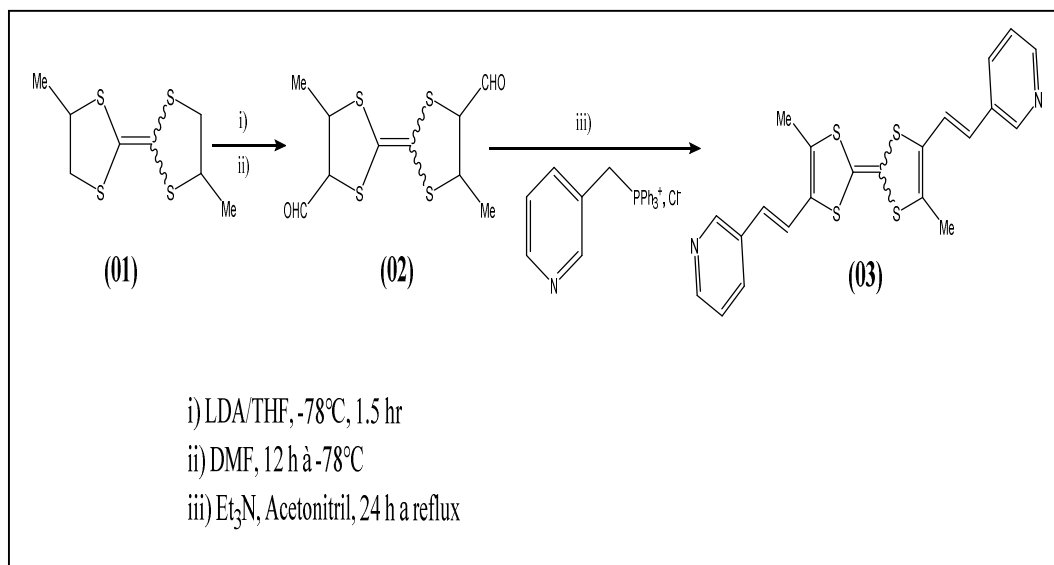


Figure .III.26. Méthode de préparation du composé 03

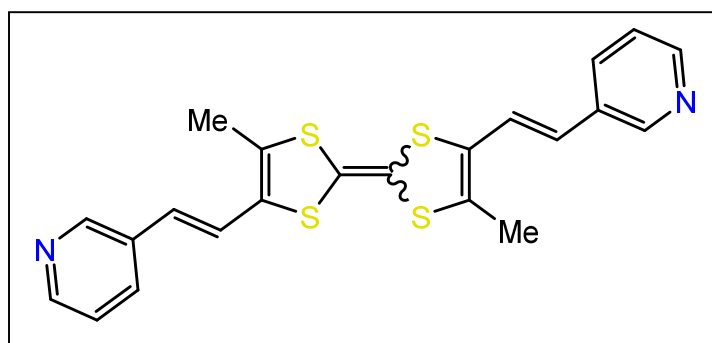
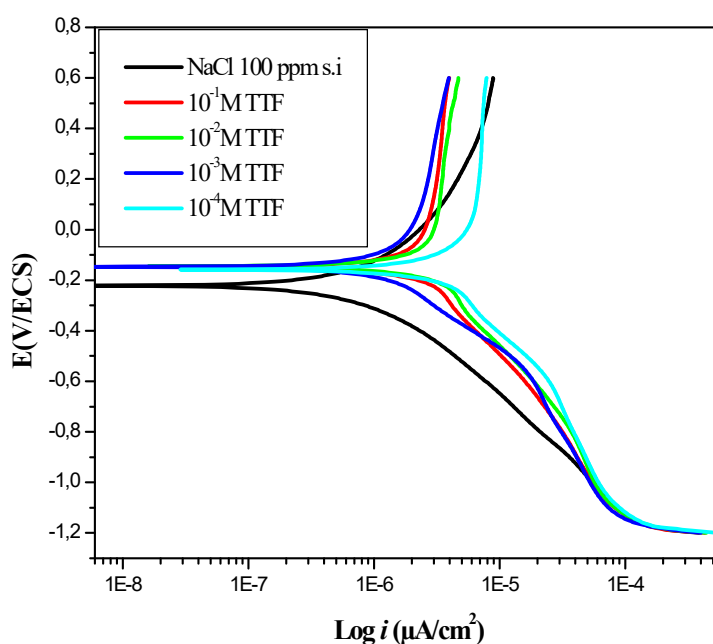


Figure .III.27. La structure chimique de la molécule 4,4'(5')- [Bis[2 - (4-nitrobenzène)éthényl]] 3,7-diméthyltétrathiafulvalène (TTF).

### III.B.2. Caractérisation électrochimique stationnaire

L'action inhibitrice de la TTF à différentes concentrations ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , et  $10^{-4}$ M) sur la corrosion du cuivre dans NaCl à 100 ppm a été suivie dans les mêmes conditions expérimentales que l'ASC-FU, à savoir : temps d'immersion (2h) suivi d'un balayage de -1200 à +600mV/ ECS, à une vitesse de 1mV/s. Les courbes de polarisation enregistrées sont présentées sur la [figure.III.29](#).



**Figure.III.28.** Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de différentes concentrations de la TTF.

D'après la [figure.III.28](#), en absence d'inhibiteur, nous observons que la densité de courant est supérieure par rapport aux densités de courant pour les différentes concentrations de la TTF, ainsi, le potentiel de corrosion dans ce cas prend une valeur intermédiaire.

En présence d'inhibiteur la densité de courant anodique diminue pour les concentrations  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  M et augmente pour la concentration  $10^{-4}$  M tandis que pour ces mêmes concentrations la densité de courant cathodique augmente par rapport à celle obtenue en absence d'inhibiteur.

Les réactions anodiques et cathodiques de la corrosion du cuivre sont la dissolution du cuivre, et la réduction de l'oxygène selon les équations (éq.III.1-7)

Le **tableau III.11** regroupe les différents paramètres électrochimiques (la densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la résistance de polarisation (déterminée à  $\pm 20$  mV par rapport à  $E_{corr}$ ) déduits des courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de différentes concentrations de la TTF, et les efficacités inhibitrice  $E(\%)$  calculées d'après la relation (III.1).

**Tableau III.11.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de la TTF à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

<b>C</b> (M)	<b><math>E_{corr}</math></b> (mV/ECS)	<b><math>i_{corr}</math></b> ( $\mu A.cm^{-2}$ )	<b>Ba</b> (mV.dec <sup>-1</sup> )	<b>Bc</b> (mV.dec <sup>-1</sup> )	<b><math>\nu</math></b> (mm y <sup>-1</sup> )	<b>Rp</b> ( $\Omega.cm^2$ )	<b>E</b> (%)
<b>0</b>	-202.43	235.2	800.41	287.63	0.97	4.28	-
<b>10<sup>-1</sup></b>	-172,43	3,28	588,11	335,52	0.45	17,61	78.31
<b>10<sup>-2</sup></b>	-178,13	2,28	388,62	316,71	0.24	24,54	89.08
<b>10<sup>-3</sup></b>	-165.87	0,20	356,62	271,90	0.03	50,03	99,89
<b>10<sup>-4</sup></b>	-180,87	7.11	434,12	272,10	0.75	13.02	66.98

D'après les résultats obtenus dans le **tableau III.11**, nous pouvons conclure que :

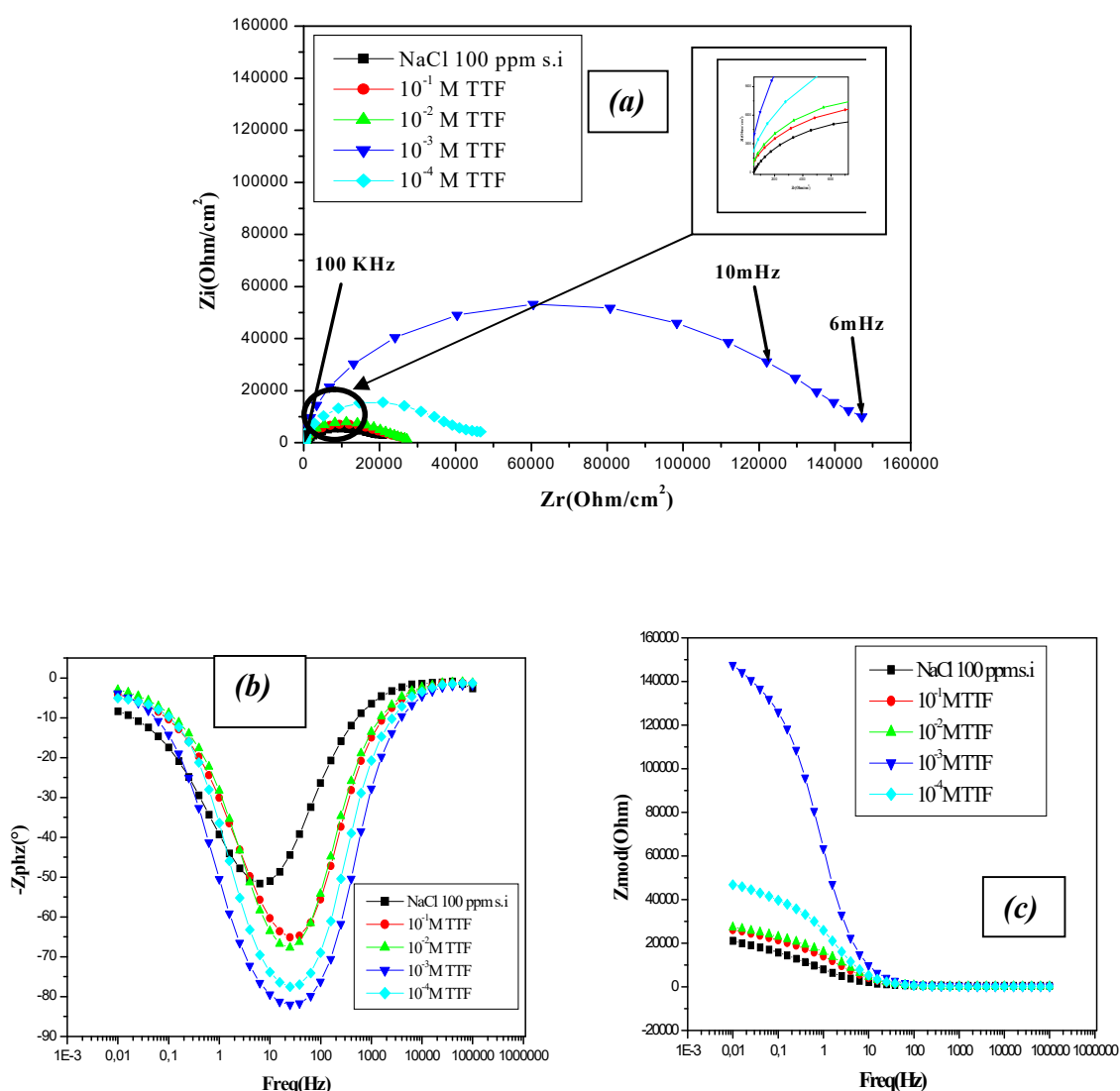
- Les densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminuent et les résistances de polarisation ( $R_p$ ) augmentent au fur et à mesure que la concentration de la TTF diminue jusqu'à  $10^{-3}$ M.
- La diminution de la concentration de la TTF conduit à l'augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de 99,89 % correspondant à  $10^{-3}$ M.
- La TTF porte un caractère anodique.

### III.B.3. Caractérisation électrochimique non stationnaire

Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist (présentés sur la **figure.III.29.a**) tracés en absence et en présence de la tetrathiafulvalene après deux heures d'immersion montrent l'existence d'une seule boucle capacitive, ce qui indique que, le processus de corrosion a été contrôlé par un seul phénomène qui est le transfert de charge.

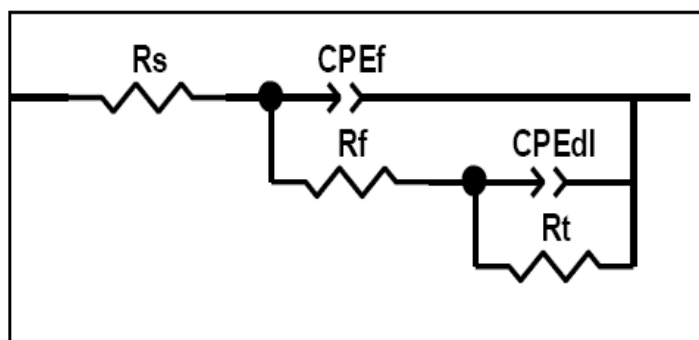
Nous observons que la taille de la boucle augmente progressivement avec la diminution de la concentration en inhibiteur.

Les diagrammes d'impédance en représentation de Bode en fonction de l'angle de phase (*Figure III.29.b*) confirment l'existence d'une seule constante de temps pour toutes les concentrations, ce qui met en évidence la présence d'une seule boucle capacitive. Tandis que ceux en fonction du module (*Figure III.29.c*) montrent bien que la résistance de polarisation augmente en fonction de la diminution de la concentration de la TTF.



*Figure.III.29.* Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a)Nyquist ; (b) et (c) Bode du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de la TTF à différentes concentrations.

Le circuit électrique équivalent (CEE) obtenu à l'aide des logiciels de simulation Zview et EC-lab, est présenté sur la *figure III.30*.



*Figure.III.30.* Circuit électrique équivalent du cuivre dans NaCl à 100 ppm en présence de la TTF à différentes concentrations.

Le schéma du circuit électrique équivalent (*Figure III.30*) correspond au diagramme d'impédance électrochimique en présence de la TTF, qui est constitué d'une résistance d'électrolyte ( $R_s$ ), mise en série avec un élément à phase constante du film inhibiteur ( $CPE_f$ ), ce dernier est en parallèle avec la résistance du film ( $R_f$ ). et une deuxième boucle, en série avec la première boucle, constituée d'un élément à phase constante de la double couche interface film/électrolyte ( $CPE_{dl}$ ) en parallèle à la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ).

Les différents paramètres issus de l'ajustement paramétrique, le coefficient de l'hétérogénéité ( $\alpha$ ) lié au déphasage. ainsi que les efficacités inhibitrices calculées à partir des valeurs de  $R_t$  selon la *relation III.3*, sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

*Tableau III.12.* Paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique équivalent du cuivre dans NaCl à 100 ppm en absence de la TTF.

$C$ (M)	$R_s$ ( $\Omega cm^2$ )	$R_t$ ( $\Omega cm^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$R_f$ ( $\Omega cm^2$ )	$CPE_f$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$\alpha$	$E$ (%)	$X^2$ (facteur d'erreur)
0	5.568	45	14.4	/	25.5	0.51	-	9.20 E-4
$10^{-1}$	3.369	65	8.0	391	7.9	0.72	72.41	7.72 E-4
$10^{-2}$	3.978	120	7.7	485	7.5	0.75	84.77	6.88 E-4
$10^{-3}$	3.222	145	6.0	781	10.5	0.82	99.80	5.86 E-4
$10^{-4}$	2.987	133	7.2	550	6.1	0.62	68.12	8.76 E-4

Les résultats obtenus (*tableau III.12*) montrent que la diminution de la concentration de la TTF jusqu'à  $10^{-3}$ M induit l'augmentation de la  $R_t$  et la diminution de la  $C_{dl}$ , ce qui indique la formation d'un film inhibiteur sur la surface métallique.

### III.B.4. Isotherme d'adsorption

L'adsorption des molécules organiques à l'interface métal / solution consiste à la substitution des molécules d'eau par des molécules organiques de l'inhibiteur selon *l'équation.III.17*. [53].



Où

$\text{Org}_{\text{aq}}$ : les molécules organiques dans la solution;

$\text{Org}_{\text{ads}}$ : les molécules organiques adsorbées sur la surface métallique;

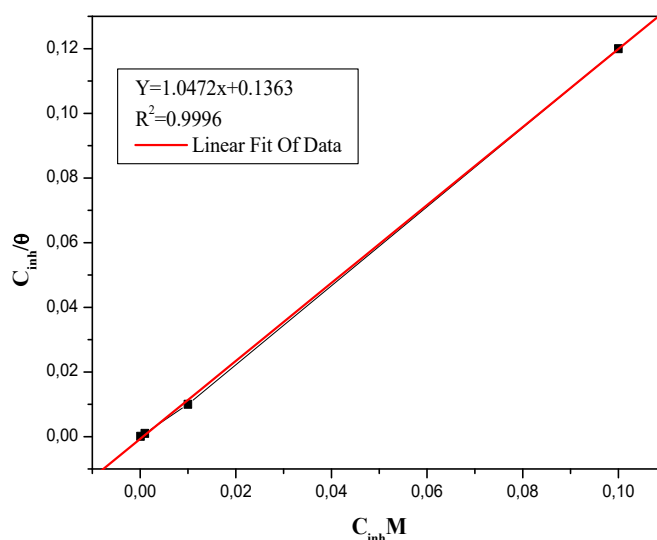
X: le nombre de molécules d'eau remplacées par des molécules organiques.

L'adsorption de l'inhibiteur donne lieu à un taux de recouvrement  $\Theta$  qui peut être évalué à partir des résultats de l'étude gravimétrique (perte de masse), des courbes de polarisation ou des essais d'impédance électrochimique. Nous avons déterminé  $\Theta$  selon *l'équation.III.4*.

Les valeurs de  $\Theta$  ont été tirées graphiquement pour permettre de déterminer le type approprié d'isotherme d'adsorption. La courbe obtenue (*Figure III.31*) représentant

$$\frac{C}{\theta} = f(C) \text{ donne lieu à une droite ayant une pente presque égale à 1; ce qui permet de}$$

conclure que l'adsorption de la TTF obéit à l'isotherme de Langmuir.



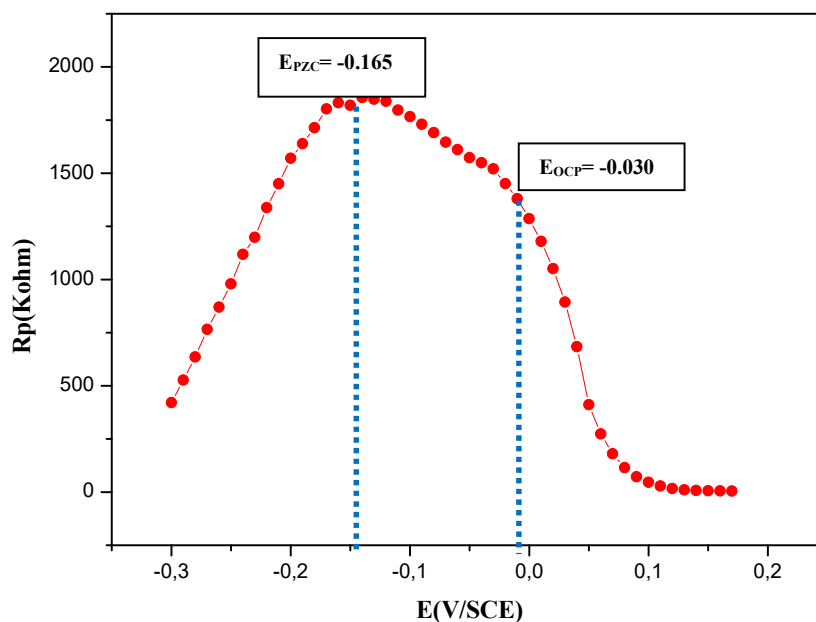
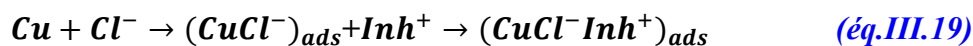
**Figure.III.31.** Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans NaCl à 100 ppm en présence de la TTF à différentes concentrations.

A la température  $T=298\text{ K}$ , la valeur de  $K=5.12\times 10^4\text{ M}^{-1}$  est obtenue à partir de l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. En utilisant la même méthode que pour l'ASC-FU, la valeur de  $\Delta G_{ads}^\circ$  calculée est de  $-29.54\text{ kJ mol}^{-1}$  montre que l'adsorption de la TTF est spontanée et que les molécules sont *physi-chimisorbées* à la surface du cuivre. Les mêmes résultats ont été obtenus par *I.Ahamad et al [53]*, en étudiant l'inhibition de la corrosion de l'acier dans un milieu acide.

### III.B.5. Mécanisme d'action de la TTF par la méthode de potentiel à zéro charge (PZC)

La courbe obtenue (*Figure.III.32*) présente une parabole avec un maximum ( $E_{PZC}=-0.165\text{V/ECS}$ ), et le potentiel d'abandon ( $E_{OCP}=-0.030\text{V/ECS}$ ) du cuivre dans NaCl en présence de la TTF à  $10^{-3}\text{M}$ .

D'après *l'équation.III.7*, la valeur du potentiel d'Antropov ( $E_r$ ) est de  $0.135\text{V/ECS}$ , la surface du cuivre est donc chargée positivement. Les anions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) s'adsorbent en premier, jusqu'à ce que la surface métallique devient négative (excès de charges négatives); ce qui favorise l'adsorption de la TTF en formant le complexe  $[\text{CuCl}^--\text{Inh}^+]$  selon l'équation suivante [17]:



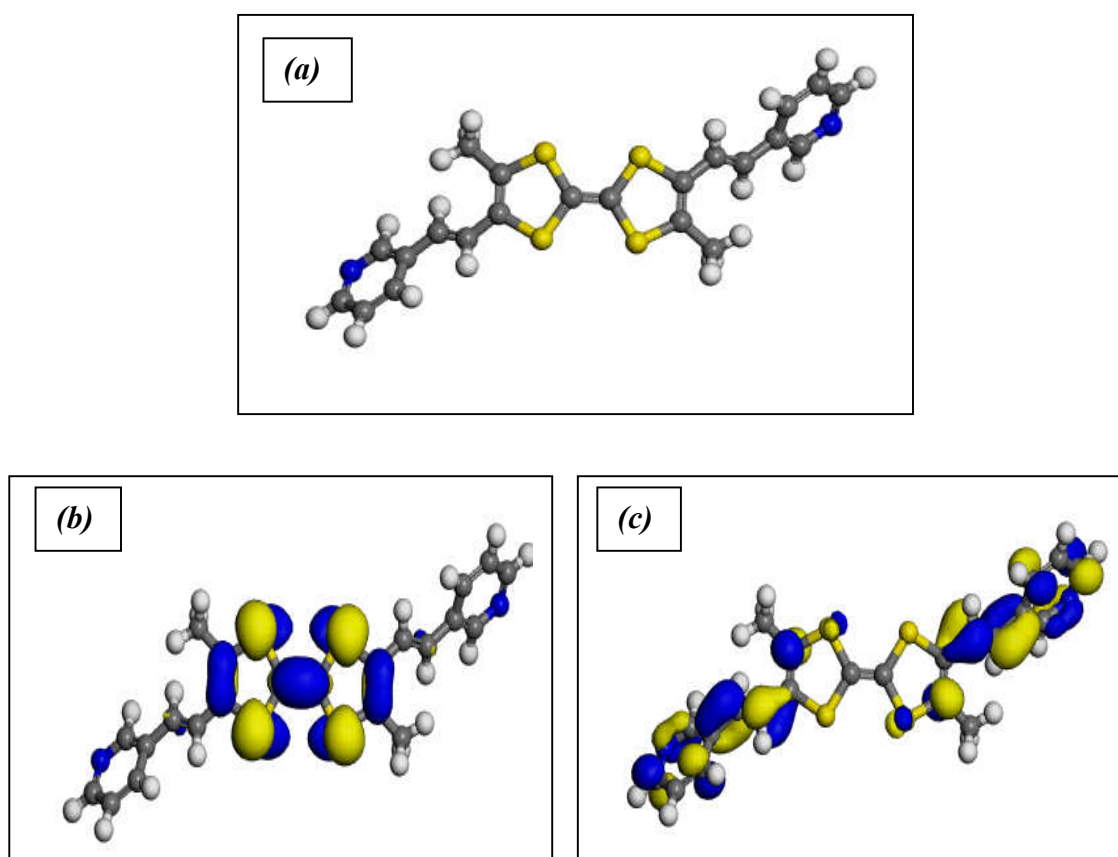
**Figure.III.32.** Variation de la résistance de polarisation en fonction du potentiel du cuivre dans 100 ppm NaCl +  $10^{-3}$ M de la TTF.

### III.B.6. Etude de la réactivité chimique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les calculs de chimie quantique ont une application dans la conception et le développement d'inhibiteurs organiques dans le domaine de la corrosion, l'utilisation de ces méthodes de calcul est très importante dans l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'effet d'inhibition de la corrosion [35].

Les paramètres électroniques associés à l'interaction entre les molécules inhibitrices et les atomes du cuivre dans une solution NaCl à 100 ppm, sont calculés en utilisant le logiciel Gaussian-03- combiné aux B3LYP et 6-31G (d, p), pour expliquer l'adsorption et déterminer la géométrie moléculaire de la TTF sur la surface du cuivre.

Nous avons obtenu la géométrie de la TTF (*figure III.33.a*), la distribution de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (*figure III.33.b*), et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (*figure III.33.c*).



**Figure III.33.** La géométrie de la TTF(a), la distribution de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (b) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (c).

D'après les *figures III.33.b et III.33.c*, nous remarquons que les orbitales moléculaires de la TTF conduisent à la formation d'un état de transition en raison d'une interaction entre les orbitales frontières (HOMO et LUMO) consistant à contrôler l'interaction adsorbat-surface et faire réagir les groupements fonctionnels ( $\text{NH}_2$ , OH, S-C).

Les paramètres électroniques ont été traités par le logiciel Gaussian-03- et représentés dans le [tableau III.13](#).

**Tableau III.13.** Paramètres électroniques déduits par la DFT.

Descriptors	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	ΔE (eV)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	γ (eV)	μ (Debey)
TTF	-3.954	-2.463	1.491	3.954	2.463	3.209	0.746	9.652

D'après le [tableau III.13](#), nous remarquons que :

- la valeur de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E<sub>HOMO</sub>) -3.954 eV est plus élevée ce qui indique que les orbitales moléculaires ont tendance à donner des électrons aux orbitales atomiques; celles-ci ont une aptitude à les accepter selon la valeur de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante E<sub>LUMO</sub> (- 2.463eV) [54,55].
- la diminution de ΔE<sub>gap</sub> (1,491 eV), ainsi que du moment dipolaire (9.652Debye) indiquent que l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du cuivre est stable et plus efficace. Nous avons calculé l'électrophilicité globale (γ) de la TTF, selon la relation suivante :

$$\gamma = \frac{X^2}{2\Delta E_{gap}} \quad (\text{éq.III.20})$$

Où :

X : le potentiel chimique ;

ΔE<sub>gap</sub>: la différence d'énergie entre E<sub>LUMO</sub> et E<sub>HOMO</sub> (eV).

Le potentiel chimique a été calculé selon la relation suivante :

$$X = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (\text{éq.III.21})$$

D'après la valeur de l'électrophilicité (γ = 0,746 (eV) ([tableau III. 13](#)), nous pouvons conclure que la TTF est une molécule nucléophile [22].

#### III.B.7. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les [figures III.34.a](#) et [III.34.b](#) montrent la morphologie de la surface du cuivre obtenue dans NaCl à 100 ppm après 2h d'immersion respectivement, en absence et en présence de la TTF.

En absence d'inhibiteur, la surface du cuivre se caractérise par l'apparition de piqûres. Alors qu'en présence de la TTF, nous observons une amélioration de l'état de surface qui est due à la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique avec un aspect moins rugueux.

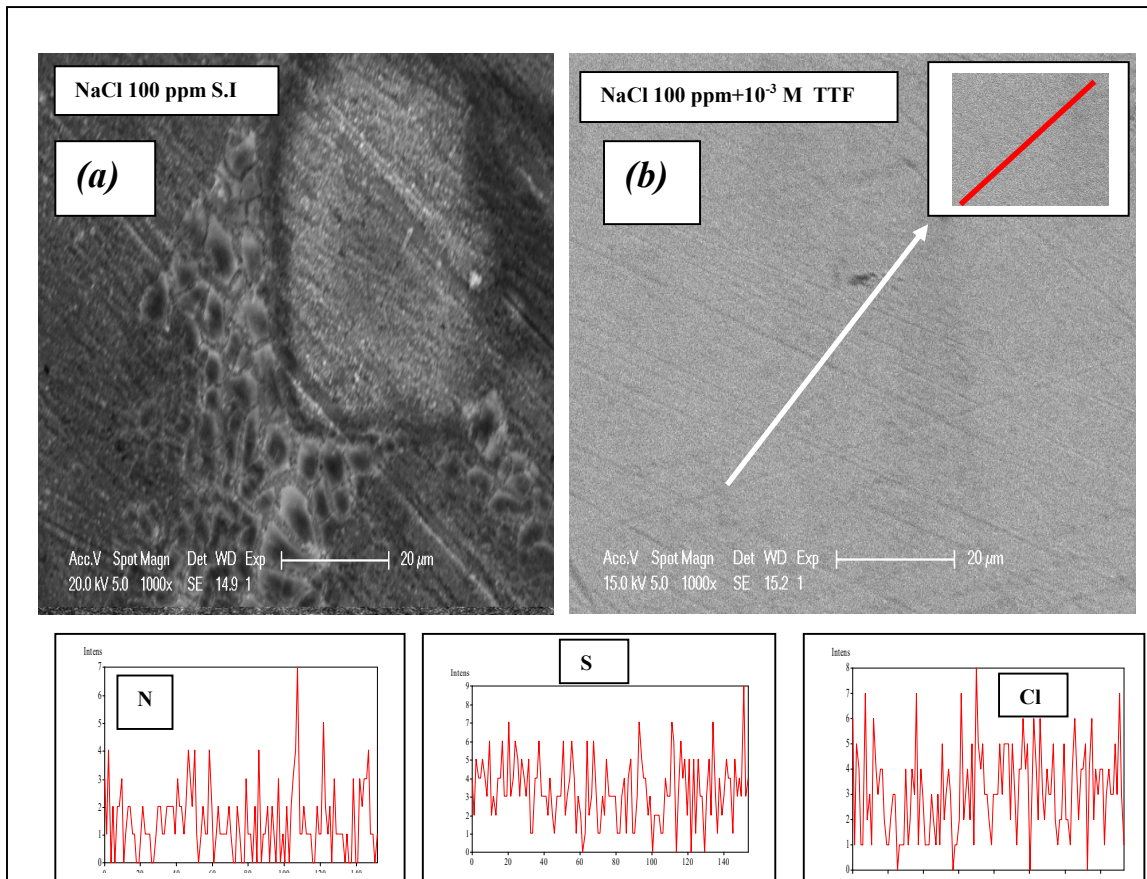


Figure.III.34. Micrographies (MEB) du cuivre après 2h d'immersion dans NaCl à 100 ppm (a) sans inhibiteur ; (b) en présence de la TTF à  $10^{-3}M$ .

Le [tableau III.14](#) représente les intensités relatives des éléments existants après analyse sur la longueur schématisée sur la micrographie ([figure.III.34.b](#)).

Tableau III.14.

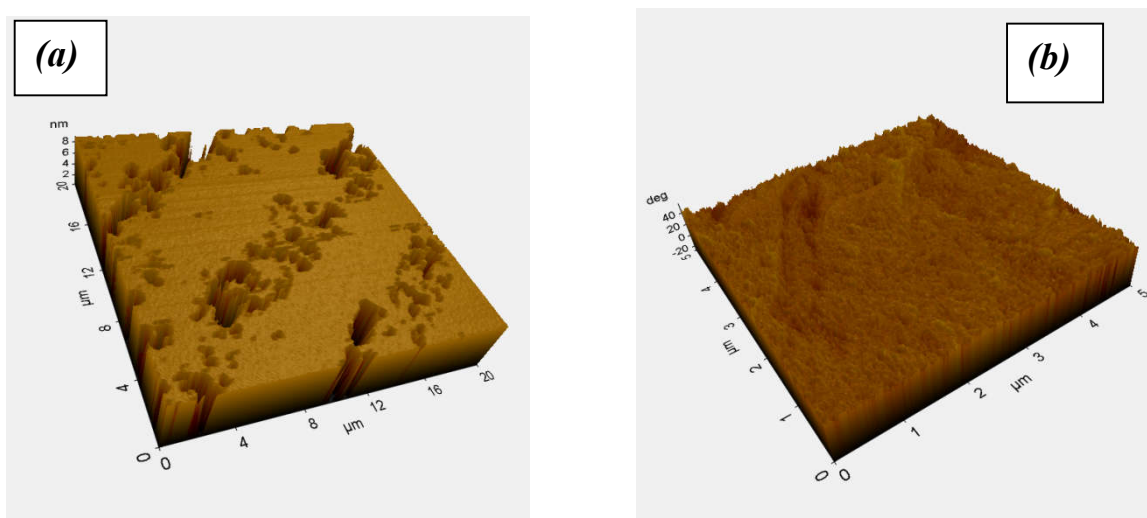
Elément	Intensité (c/s)	Erreur	Temps d'écoulement (s)	Angle de décollage (°)
N	9.24	1.51	60	10
S	8.32	1.33		
Cl	6.23	0.16		
Cu	1,96	99.31		

### III.B.8. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Les micrographies du cuivre, obtenues à trois dimensions par AFM dans NaCl à 100 ppm, en absence et en présence de la TTF à  $10^{-3}$ M, sont représentées respectivement sur les *figures III.35.a* et *figure III.35.b*.

La *figure III.35.a*, se caractérise par une corrosion par piqûres.

La *figure III.35.b*, présente une surface plus ou moins uniforme et moins rugueuse ; cette morphologie est due à l'adsorption de la TTF sur la surface du cuivre.



*Figure.III.35. Micrographies AFM à trois dimensions du cuivre après 2h d'immersion dans NaCl à 100 ppm : (a) en absence et (b) en présence de la TTF à  $10^{-3}$  M.*

### III.C. EFFET SYNERGIQUE DE L'ASCOTEC-FU ET DE LA TETRATHIAFULVALENE

Le potentiel  $E_{corr}$  au cours du temps, du tracé des courbes courant-tension a permis d'étudier les propriétés inhibitrices de différentes synergies .

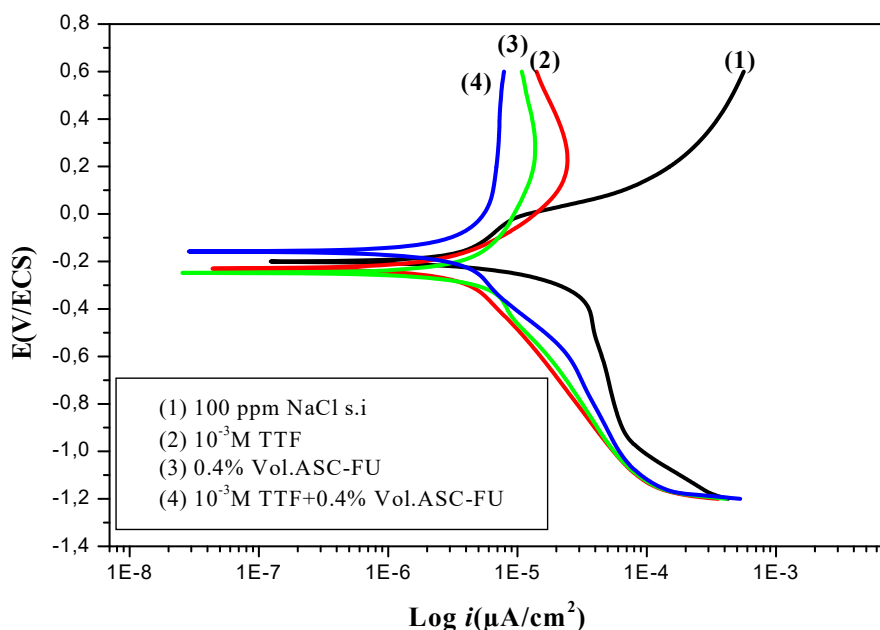
Ces mesures ont été réalisées avec les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour chaque inhibiteur.

L'objectif principal de ce mélange d'inhibiteurs est d'économiser les quantités, et d'améliorer l'efficacité inhibitrice dans différents milieux. Dans ce cas, l'effet synergique joue un rôle essentiel. Ce phénomène a été étudié par de nombreux chercheurs, parmi les quels *R. Solmaz* [56], *G. Ailing* [57] et *A. Ahmed et al* [58].

Cette étude évalue l'efficacité inhibitrice de la synergie de l'ASC-FU et de la TTF à partir de leurs concentrations optimales, dans NaCl à 100 ppm, en utilisant les mêmes techniques expérimentales pour chaque inhibiteur seul.

#### III.C.1. Courbes de polarisation

La *figure III.36*, présente les courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm (1) en présence de :  $10^{-3}$ M TTF (2), 0.4% Vol ASC-FU (3) et la synergie de  $10^{-3}$ M TTF + 0.4% Vol ASC-FU (4). Les paramètres électrochimiques déduits à partir de ces courbes sont présentés dans le *tableau III.14*.



**Figure.III.36.** Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl à 100 ppm (1) en présence de :  $10^{-3}M$  TTF (2), 0.4% Vol ASC-FU (3) et de  $10^{-3}M$  TTF + 0.4% Vol ASC-FU (4).

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que :

- En absence d'inhibiteurs, nous remarquons dans le domaine cathodique un palier de diffusion entre ( $E_{corr}$  et  $-0,9V/ECS$ ), provenant de la réaction de l'oxygène dissous suivant la réaction (III.7). Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de corrosion sont  $-202,10 mV/ECS$  et  $235.2 \mu A/cm^2$ .
- En présence de l'ASC-FU (Figure.III.36.(2))et la TTF (Figure.III.36.(3)) nous observons:
  - une légère diminution des potentiels de corrosion respectifs ( $-259,94mV/ECS$  ;  $-265,03mV/ECS$ ) et une diminution des densités des courants anodiques respectives,  $0.8$  et  $0.20 \mu A/cm^2$ .
  - une synergie entre l'ASC-FU à 0.4% Vol. et la TTF à  $10^{-3}M$  (Figure.III.36. (4)), qui provoque une diminution de la densité de courant anodique de  $235.2 \mu A/cm^2$  à  $0.03\mu A/cm^2$ , dû à la réduction de l'oxygène.

-un caractère mixte des inhibiteurs l'ASC-FU et la TTF ainsi que de leur synergie. Ce comportement est plus important dans le cas de la synergie, où les interactions entre les anions de l'ASC-FU et la TTF stabilisent l'adsorption sur la surface du cuivre [59-62].

D'après le [tableau.III.15](#), dans le cas de la synergie, la résistance de polarisation augmente sensiblement jusqu'à 83.28 ( $Ohm.cm^2$ ), comparée à celle de l'ASC-FU ( $28.62Ohm.cm^2$ ) et la TTF ( $24,30 Ohm.cm^2$ ) et l'efficacité inhibitrice maximale atteinte est de (99.82%).

**Tableau.III.15.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation du cuivre après 2 h d'immersion dans NaCl à 100 ppm en absence et en présence de l'ASC-FU, la TTF et leur synergie; facteur de synergie et efficacités inhibitrices.

Solutions	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$B_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$B_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	E (%)	s
NaCl à 100 ppm	-202,10	235,2	800,4	87,6	4,28	/	/
0.4 % Vol ASC-FU	-259,94	0,8	587,9	420,4	28,62	99,78	/
$10^{-3}M$ TTF	-265,03	4,8	606,4	481,7	24,30	98,08	/
0.4 % Vol ASC-FU + $10^{-3}M$ TTF	-165,87	0,07	356,62	271,90	83,28	99,95	1,356

### III.C.2. Paramètre de synergie (s)

Selon *Aramaki et al* [63], l'effet de synergie de deux inhibiteurs est déterminé par deux types d'adsorption :

-*adsorption compétitive* : les deux inhibiteurs sont adsorbés d'une manière compétitive sur différents sites de la surface du métal.

-*adsorption coopérative* : l'un des inhibiteurs est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre est physisorbé sur le premier.

Ces phénomènes d'adsorption [64,65], sont caractérisés par un facteur de synergie "s" défini par l'équation:

$$s = \frac{1 - (E_1 + E_2)}{1 - E'_{1+2}} \quad (\text{éq. III. 22})$$

Où :

$E_1$  : efficacité inhibitrice de l'ASC-FU;

$E_2$  : efficacité inhibitrice de la TTF ;

$E'_{1+2}$ : efficacité du mélange d'inhibiteurs.

Si :

$s > 1 \rightarrow$  l'adsorption est compétitive ;

$s < 1 \rightarrow$  l'adsorption est coopérative.

Le facteur de synergie ( $s$ ), calculé à partir des paramètres déduits des courbes de polarisations et des diagrammes d'impédances électrochimiques, est représenté dans le [tableau III.15](#). La valeur du paramètre de synergie  $s$  est supérieure à l'unité ( $s > 1$ ). Ce résultat indique une adsorption compétitive entre l'ASC-FU et la TTF.

Références bibliographiques

- [1] **B.Hammouti**, A.Dafali, R.Touzani, and M.Bouachrine, Inhibition of copper corrosion by bipyrazole compound in aerated 3% NaCl, *J.Saudi Chem.Soc*, 16 ,p 413- 418, in English (2012).
- [2] **W.Li**, L.Hu, S.Zhang , and B.Hou, Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5 NaCl solution under various conditions , *Corros.Sci* , 53,p 735-745, in English (2011).
- [3] **K.Benchekroum**, F.dalard, J.rameau, A.elghazali. Inhibition de la Corrosion du fer dans HCl 1M partie II. Etude des propriétés inhibitrice du 2-Aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance. pp, 950.Maroc (2002).
- [4] **F. Zucchi**, G. Brunoro, G.Trabane, The action of some inhibitors against dezincification. *Metall.*, vol 69, N°12, pp.493-496. Ital. (1977).
- [5] **G. Bianchi** and P. Longhi. Copper in sea-water, Potential-Ph Diagrams. *Corrosion Science*, pp.853-864(1973).
- [6] **Sudheer** ,M.A.Quraishi ,Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behaviour of copper in hydrochloric acid medium, *Corros.Sci.* 70,p 161-169,in English (2013).
- [7] **K.F. Khaled**. "Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – A combined experimental and theoretical study". *Corrosion science* 52, pp 3225-3234 (2010).
- [8] **B.Xu**, W.Yang.Y.Liu.X.Yin, W.Gong.Y.Chen .Experimental and theoretical evaluation of two pyridine carboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochlorid acid solution. *Corros.Sci.*78260-268(2014).
- [9] **D. Q .Zhang**, An. Z. X, Pan .Q. Y, Gao. L. X. and Zhou .G. D, "Comparative Study of Bis- Piperidiniummethyl Urea and Mono-Piperidiniummethyl-Urea as Volatile Corrosion Inhibitors for Mild Steel," *Corrosion Science*, 48(6), p 1437-1448, in English(2006).
- [10] **J. Crousier**, Pardessus. L, Crousier .J.P, Voltammetry Study of Copper in Chloride Solution, *Electrochim. Acta*, 33(8),p 1039-1042,in English(1988).
- [11] **O.K.Abiola**, *Corros .Sci* .48 pp 3078(2006).
- [12] **Dafali.B**, Hammouti.A, Aouniti.R, Mokhlisse.S, Kertit.K.Elzacemi. "2-mercapto-1-methylimidazole as corrosion Inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution". *chim. Sci. Mat*, Vol 25 N°3 pp 437-446 (2000).

- [13] **R.Fuchs-Godec**, G.Miomir, Pavlovic."Synergistic effect between non-ionic surfactant and halid ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid". Corros.Sci 58, pp 192-201 (2012).
- [14] **I .Ahamed** , R. Prasad,M.A.Quraishi,Corros.Sci.52 pp 3033-3041(2010).
- [15] **Ahmed A. Nazeer**, Nageh K.Allam, A.S. Fouda, E.A.Ashour. "Effect of cysteine on the electrochemical behavior of Cu10Ni alloy in sulfide polluted environments: Experimental and theoretical aspects" Materials Chemistry and Physics. 136, pp1-9 (2012).
- [16] **K.Barouni**, M.Mihit,L.Bazzi, R.Salghi, S.S. AlDeyab,B.Hammouti,A.Albourine."The inhibited effect of cysteine towards the corrosion of copper in nitric acid solution". The open corrosion Journal 3 pp 58-63 (2010).
- [17] **R.Solmaz**, G.Kardas, B.Yazici, M.Erbil.Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2- amino-5mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media Colloids and Surfaces A:Phsiochem .Aspects 312 pp 7-17(2008).
- [18] **R.Solmaz**. Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochlorid acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine Corros.Sci.79 pp 169-176 (2014).
- [19] **S. Hong**,W. C,Hong ,Q. L,Nian Bing Li. Inhibition effect of 4-amino-antipyrine on the corrosion of copper in 3 wt. %NaCl solution Corros.Sci.57 pp 270-278(2012).
- [20] **M.Bobina**,A.Kellenberger,J-P..Millet,C.Muntean,N.Vaszilcsin,Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor Corros.Sci.69 pp 389-395 (2013).
- [21] **D.Daoud**, T.Douadi, S.Issaadi, S.Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions Corros.Sci.79 pp 50-58 (2014).
- [22] **S.Ayadi**, Abderrabba Manef DFT Stady of the competition between cycloaddition reactions type (2+2)et (4+2)applied to the fullerene molecule ,J.Mater.Environ. Sci.5 pp1683-1690) (2014).
- [23] **A. Fiala**, Thèse de doctorat. Université Mantouri Constantine. "Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides " pp 45 (2007).
- [24] **M. Faustin**. "Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*(Apocynacées)". *Thèse de Doctorat. Université des Antilles et de la Guyane*.

- Cayennes*, pp 55 (2013).
- [25] **H. Saifi**, M.C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B. Talhi. "Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu–30Ni alloy in aerated 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>". *Materials Chemistry and Physics*. 120, pp 661–669 (2010).
- [26] **Dafali.B**, Hammouti.A, Aouniti.R, Mokhlisse.S, Kertit.K.Elzacemi. "2-mercapto-1-methylimidazole as corrosion Inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution". *chim. Sci. Mat*, Vol 25 N°3 pp 437-446 (2000).
- [27] **R.Fuchs-Godec**, G.Miomir, Pavlovic."Synergistic effect between non-ionic surfactant and halid ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid". *Corros.Sci* 58, pp 192-201 (2012).
- [28] **R. Solmaz**, G. Kardas\_, M. Culha, B. Yazıcı, M. Erbil, Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochim. Acta* 53 pp 5941–5952(2008).
- [29] **R. Solmaz**, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 pp 3321–3330(2010).
- [30] **S.A. Umoren**, Y. Li, F.H. Wang, Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: synergistic effect of iodide ions, *Corros. Sci.* 52 pp 1777–1786(2010).
- [31] **B. Wang**, M. Du, J. Zhang, C.J. Gao, Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO<sub>2</sub> corrosion, *Corros. Sci.* 53 pp 353–361(2011).
- [32] **F. Bentiss**, Habilitation à diriger des recherches, présentée à L'université des Sciences Et Technologies De Lille, (2006).
- [33] **G. Quartarone**, L. Ronchin, A. Vavasori, C. Tortato, L. Bonaldo Inhibitive action of gamine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions *Corros. Sci.* 64 pp 82–89(2012).
- [34] **A .Chetouani**, Hammouti.B, Aouniti.A, Benchat.N, Benhadda.T. "New synthesized pyridazine derivatives effective inhibitors for the corrosion of pure iron in HCl medium." *Progress in Organic Coatings* Vol 45, pp 373-378 (2002).
- [35] **D.Daoud**, T.Douadi, H.Hamani, S.Chafaa, M.Al-Noaimi. "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1M HCl: Experimental and computational study". *Corrosion Science* 94, pp 21-37 (2015).

- [36] **P. Bommersbach** . *Thèse de Doctorat* Ecole doctorale Matériaux de Lyon "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques "pp 63(2005).
- [37] **F.Bentiss**,M.Lebrini M.Lagrene. "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system". *Corrosion Science* 47, pp 2915–2931(2005).
- [38] **E.A.Noor**. "The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compound sinthesalt form". *Corrosion science*, 47, pp 33-45 (2005).
- [39] **R. Solmaz**, G. Kardas, B. Yazıcı, M. Erbil."Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 312, pp 7–17 (2008).
- [40] **H. Ashassi-Sorkhabi**, B. Shaabani, D. Seifzadeh."Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid". *Applied Surface Science*. Issue 2, vol 239, pp 154–164 (2005).
- [41] **M.M. Saleh**. "Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>". *Mat. Chem. Phys.* 98 pp 83–89 (2006).
- [42] **G. Moretti**, F. Guidi, G. Grion." Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5M deaerated sulphuric acid". *Corrosion Science*, Issue 2, Vol 46, pp 387-403 (2004).
- [43] **S. Ouchenane**, S. ABDERRAHMANE, A. HIMOUR "Effect of Ions Y+3 Inhibitor on Mild Steel Corrosion in 0.5 N NaCl Under Hydrostatic and Hydrodynamic Regime".*Sensors & Transducers*, vol. 27, pp. 305-311. (2014).
- [44] **T. Hong**, Y. H. SUN, W. P. JEPSON. Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS. *Corrosion Science*, vol, 44, pp. 101-112. (2002).
- [45] **H. Schlichting**, J. KESTIN. *Boundary Layer Theory*, 7<sup>th</sup> ed. New York: McGrw-Hill, 817 p. ISBN: 0070553343(1979).
- [46] **T. Hong**, W. P. JEPSON. Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure. *Corrosion Science*, vol. 43, pp. 1831-1849(2001).
- [47] **Y. Chen**, W. P. JEPSON. EIS measurement for corrosion monitoring under mutiphase flow condition. *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 4453-4464(1999).
- [48] **B. Heeg**, T. MOROS, D. KLENERMAN. Persistency of corrosion inhibitor films on C-steel under multiphase flow conditions. Part I: the jet-cylinder arrangement. *Corrosion Science*, vol. 40, pp. 1303-1311(1998).

- [49] **N. Ochoa**, F. MORAN, N. PEBERE, B. TRIBOLLET. Influence of flow on the corrosion inhibition of carbon steel by fatty amines in association with phosphonocarboxyliques acide salts. *Corrosion Science*, vol. 47, N°3, pp. 593-604(2005).
- [50] **N. Ochoa**, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sels d'acide phosphonocarboxyliques vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone. Influence des conditions hydrodynamiques sur le mécanisme d'inhibition. Thèse de doctorat. Toulouse: Institut National Polytechnique de Toulouse, 124p. (2004).
- [51] **K.Barouni**, M.Mihit, L.Bazzi, R.Salghi, S.S. AlDeyab,B.Hammouti,A.Albourine."The inhibited effect of cysteine towards the corrosion of copper in nitric acid solution". *The open corrosion Journal* 3 pp 58-63 (2010).
- [52] **A.Zitouni**,A.Hamel,S.Bouguessa,A.Guasmia,A.El.Gayoury,P.Frère,M.Sallé.Synthesis spectroscopic and electrochemical properties of new covalent assemblies between TTF and various acceptors,*Synthetic Metals* 204(2015) 84-89.
- [53] **I.Ahamad**, Prasad . Quraishi . R,M.A,Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by pheniramine drug: Experimental and theoretical study, *Corros. Sci.*,52, p.3033 (2010).
- [54] **E. Ali**, Mohammad. G, Reza. M, Hossein .M and Javad .S, Electrochemical and DFT study on the inhibition of 316L stainless steel corrosion in acidic medium by 1-(4-nitrophenyl)-5-amino-1H-tetrazole, *RSC.Adv*,4, p.20031 (2014).
- [55] **Ali. E** , Reza. M, Maliheh. A, Electrochemical investigation of inhibitory of new synthesized 3-(4-Iodophenyl)- 2 Imino-2,3-Dihydrobenzo[d] Oxazol-5-yl4-Methyl-benzensulfonate on corrosion of stainless steel in acidic medium, *J.Electrochem.Sci.Technol*, 6 (1), p.7 (2015).
- [56] **R. Solmaz**, Ece Altunbaş Şahin, Ali Döner, Gülfeza Kardaş. "The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution". *Corrosion Science* 53, pp 3231-3240 (2011).
- [57] **A.Guo**, Guangcai Duan, Kun He, Bin Sun, Chengcheng Fan, Songqing Hu."Synergistic effect between 2-oley-1-oleylamidoethyl imidazoline ammonium methyl sulfate and halide ion by molecular dynamics simulation". *Computational and Theoretical Chemistry* 105 pp 21-26 (2013).
- [58] **A.Ahmed Farag**, M.A. Hegazy. "Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>". *Corrosion Science* 74, pp 168-177 (2013).

- [59] **J.Tremont Rolando**, Daniel R. Blasini, Carlo R. Cabrera. Controlled self-assembly of mercapto and silane terminated molecules at Cu surfaces. *J. Electroanalytical Chemistry*, Vol 556 pp 147-158 (2003).
- [60] **I.O.Arukalam**. "Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methyl cellulose". *Carbohydrate Polymers* 112, pp 291-299 (2014).
- [61] **E.E.Oguzie**, Unaegbu.C, Ogukwe.C.N, Okolue.B.N, Onuchukwu.A.I."Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives". *Materials chemistry and Physics*. 84, 363-368 (2004).
- [62] **B.Dafali**, Hammouti.A, Aouniti.R, Mokhlisse.S, Kertit K.Elkcemi.2-mercapto-methylimidazole as corrosion Inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution. *chim. Sci. Mat*, Vol 25 N°3 pp 437-446 (2000).
- [63] **K. Aramaki**, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 116, pp 568-574 (1969).
- [64] **M.K. Pavithra**, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, K.O. Nayana. "Synergistic effect of halide ions on improving corrosion inhibition behaviour of benzisothiazole-3-piperazine hydrochloride on mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium", *Corros. Sci.* 52, pp 3811–3819 (2010).
- [65] **S.A. Umoren**, O. Ogbobe, I.O. Igwe, E.E. Ebenso. "Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives". *Corros. Sci.* 50, pp 1998–2006 (2008).

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Conclusion générale

---

Ce travail mené dans le cadre de la préparation du mémoire de Doctorat est consacré à l'étude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrices de *l'ASCOTEC-FU* et de *la Tetrathiafulvalene* sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux.

Dans un premier temps nous avons procédé à la caractérisation chimique de *l'ASCOTEC-FU* et *la Tetrathiafulvalene* par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), FTIR et UV.

Dans un deuxième temps nous avons évalué le pouvoir inhibiteur de la corrosion du cuivre à 99.95% dans 100 ppm NaCl en absence et en présence de chaque inhibiteur, et les résultats obtenus sont les suivants :

✓ **Pour *L'ASCOTEC-FU* :**

- ✓ l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur a montré la formation de produits de corrosion. L'anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en présence de *l'ASC-FU* est importante jusqu'à 0.4% après 2 heures d'immersion, et cela se traduit par la formation d'une couche protectrice.
- ✓ *l'ASCOTEC-FU* a un caractère mixte aux différentes concentrations (0.2 ,0.3, 0.4 et 0.5%), avec une efficacité inhibitrice maximale de 99.78% correspondant à la concentration optimale de 0.4%.
- ✓ les diagrammes d'impédance électrochimiques ont montré l'existence d'une seule boucle capacitive attribuée au transfert de charge.
- ✓ les observations par MEB ont montré que la rugosité de la surface du cuivre a considérablement diminué grâce à la formation du film protecteur. L'analyse par EDS a révélé que l'adsorption de *l'ASC-FU*, sur la surface du cuivre, s'effectue par l'intermédiaire des groupements amine( $\text{NH}_2$ ) et hydroxyde (OH).
- ✓ la caractérisation par AFM a confirmé les résultats obtenus par MEB et EDS.
- ✓ l'influence de la température, sur le phénomène d'adsorption, a été suivie dans l'intervalle 25-75 °C; l'augmentation de la température a provoqué la rupture des interactions physiques de type *Van der Waals* entre les groupements fonctionnels de l'inhibiteur et la surface métallique.
- ✓ l'adsorption de *l'ASC-FU* est spontanée ( $\Delta G^{\circ}_{ads} = -28.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), et les molécules sont **physi-chimisorbées** à la surface du cuivre.
- ✓ la méthode du potentiel à charge zéro (**PZC**) a révélée que la surface du cuivre est chargée positivement. Dans ce cas, les anions  $\text{Cl}^-$  s'adsorbent en premier jusqu'à ce que la surface métallique ait un excès de charges négatives, ensuite, dans ce cas, l'adsorption des molécules inhibitrices (cations) est induite par l'attraction

## Conclusion générale

---

électrostatique entre les charges négatives de la surface et les charges positives de l'ASC-FU, entraînant une réduction de la dissolution du cuivre par la formation du complexe  $[CuCl^-ASC-FU^+]$ .

- ✓ la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) a montré que l'ASC-FU est un nucléophile.
- ✓ le processus de corrosion en présence de l'ASC-FU se caractérise par une énergie d'activation ( $E_a = 61.10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) dont la valeur est supérieure à celle en absence d'inhibiteur ( $E_a = 51.05 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Cette augmentation de l'énergie peut être attribuée à la chimisorption de l'ASC-FU sur la surface du cuivre.
- ✓ les grandeurs thermodynamiques ( $\Delta H_a^\circ = 103.17 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta S_a^\circ = 158.53 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ ) indiquent un processus endothermique qui comprend deux étapes simultanées: l'adsorption des molécules organiques inhibitrices et la désorption des molécules d'eau à la surface métallique.
- ✓ l'effet hydrodynamique conduit à l'augmentation de l'efficacité inhibitrice à une valeur maximale de 93.38% correspondant à une vitesse de rotation de 3600 tpm.
  
- ✓ **LA TETRATHIAFULVALENE :**
- ✓ la tetrathiafulvalene a un caractère mixte aux différentes concentrations ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}M$ ), avec une efficacité inhibitrice maximale de 99.89% correspondant à la concentration optimale de  $10^{-3}M$ .
- ✓ les diagrammes d'impédance électrochimiques ont montré l'existence d'une seule boucle capacitive attribuée au transfert de charge.
- ✓ l'adsorption de la TTF est spontanée ( $\Delta G_{ads}^\bullet = -29.54 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), et les molécules sont **physi-chimisorbées** à la surface du cuivre.
- ✓ d'après le mécanisme d'action de la TTF par la méthode de potentiel de charge zéro (**PZC**) et la valeur du potentiel d'Antropov ( $E_p$ ) est de 0.135V/ECS, la surface du cuivre est donc chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption de la TTF, et forme le complexe  $[CuCl^-TTF^+]$ .
- ✓ la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) a montré que la TTF est un nucléophile.
- ✓ les observations par MEB ont montré que la rugosité de la surface du cuivre a considérablement diminué grâce à la formation du film protecteur. L'analyse par EDS

## Conclusion générale

---

a révélé que l'adsorption de TTF, sur la surface du cuivre, s'effectue par l'intermédiaire des groupements amine(NH<sub>2</sub>), soufre (S) et hydroxyde (OH).

- ✓ la caractérisation par AFM a confirmé les résultats obtenus par MEB et EDS.
- ✓ **Effet synergique:**
- ✓ l'effet synergique de *L'ASCOTEC-FU* et *LA TETRATHIAFULVALENE* aux concentrations optimales respectives 0.4% et 10<sup>-3</sup>M à améliorer l'efficacité inhibitrice (99,95%), avec un paramètre de synergie  $s > 1$  indiquant une adsorption compétitive.

# *PERSPECTIVES:*

Il serait intéressant d'étudier ce qui suit :

- 1- l'influence du temps d'immersion sur le pouvoir protecteur de l'ASCOTEC-FU et de la Tetrathiafulvalene ;
- 2- l'effet de la température en absence et en présence de la Tetrathiafulvalene ;
- 3- l'influence des conditions hydrodynamiques sur le pouvoir filmant et l'efficacité inhibitrice de la Tetrathiafulvalene.

## Résumé :

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le pouvoir filmant et l'efficacité inhibitrice de *l'ASCOTEC-FU* (ASC-FU) et de *la Tetrathiafulvalene* (TTF) à différentes concentrations sur la corrosion du cuivre dans 100 ppm NaCl.

L'effet du temps d'immersion, de la concentration, de la température, de la gravimétrie et l'effet hydrodynamique sur le processus de corrosion du cuivre en absence et en présence de deux inhibiteurs ont été réalisés par des méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires.

Les résultats obtenus révèlent que l'étude de l'effet du temps d'immersion a permis d'avoir des informations sur la formation de produits de corrosion(en absence d'inhibiteur) et la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique(en présence d'inhibiteur). L'ASC-FU et la TTF agissent comme des inhibiteurs mixtes avec des efficacités maximales respectives de **99.78%** à **0.4%** et de **99,89 %** à **10<sup>-3</sup>M**.

L'adsorption des molécules de ces inhibiteurs sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir.

Les observations par MEB, EDS et AFM indiquent que l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface du cuivre qui induit à la diminution de la vitesse de corrosion.

L'influence de la température sur le processus d'inhibition montre qu'en présence de *l'ASC-FU*, l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.

D'après l'étude de la réactivité chimique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), les paramètres électroniques montrent que *l'ASC-FU* et la *TTF* sont des nucléophiles(Donneurs).

Enfin, l'effet synergique de **0.4% Vol . ASC-FU+10<sup>-3</sup>M TTF** améliore l'efficacité inhibitrice de **99,95%** avec un paramètre de synergie  $S > 1$  indiquant que l'adsorption est compétitive.

**Mots clés :** *corrosion, cuivre, l'ASCOTEC-FU, la Tetrathiafulvalene, S.I.E, DFT.*

## *Abstract:*

The main objective of this thesis is to study the film-forming power and the inhibitory efficiency of ASCOTEC-FU (ASC-FU) and Tetrathiafulvalene (TTF) at different concentrations on copper corrosion in 100 ppm NaCl.

The effect of immersion time, concentration, temperature, gravimetry and the hydrodynamic effect on copper corrosion process without and with two inhibitors were performed by stationary and non-stationary electrochemical methods.

The obtained results reveal that the study of immersion time effect allowed to have information's on the corrosion products' formation (without inhibitor) and the inhibitory layer stability formed on metal surface (with inhibitor). ASC-FU and TTF act as mixed inhibitors with respective maximum efficiencies of **99.78 %** at 0.4% *and 99, 89 %* at  $10^{-3}M$ .

The adsorption of these inhibitors' molecules on the metallic surface obeys to Langmuir isotherm.

The observations by MEB, EDS and AFM indicate that the inhibition is due to protective film formation on copper surface which leads to corrosion rate's reduction.

The temperature influence on the inhibition process shows that, with ASC-FU, the inhibitory efficiency decreases when the temperature increases.

According the study of chemical reactivity by density functional theory (DFT), electronic parameters demonstrate that ASC-FU and TTF are nucleophilic (Donors). Finally, the synergistic effect of **0.4% Vol. ASC-FU+ $10^{-3}M$  TTF** improves the inhibitory efficiency of 99.95% with the synergistic parameter  $S > I$  indicating that adsorption is competitive.

***Key words: corrosion, copper, the ASCOTEC-FU, Tetrathiafulvalene, S.I.E, DFT.***

## الملخص

الهدف الرئيسي من هاته الاطروحة هو دراسة قوة و فعالية المثبطات التجارية منها والعضوية غير سامة بتركيزات مختلفة (*Tetrathiafulvalene, ASCOTEC-FU*) في عملية ازالة الرواسب على تآكل النحاس وذلك في محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 100 جزء في المليون (100 ppm NaCl) .

و بهذا الغرض أجريت تقنيات مختلفة منها: تأثير وقت الغمر، والتركيز، ودرجة الحرارة، الطريقة الوزنية ( نقصان الكتلة ) وتأثير الهيدروديناميكية على عملية تآكل النحاس في غياب و وجود كل من المثبطات بواسطة الطرق الكهروكيميائية ثابتة وغير ثابتة.

وأظهرت النتائج أن *Tetrathiafulvalene* و *ASCOTEC-FU* تعمل كمثبطات مختلطة كما ان المثبط *Tetrathiafulvalene* هو الأفضل وتصل أقصى فعاليته الى 99,89% بتركيز  $10^{-3}M$ . علما ان عمل المثبطات *Tetrathiafulvalene* و *ASCOTEC-FU* يتم بصفة عامة بواسطة عملية الادمصاص على السطح المعدني للنحاس.

الملاحظات بواسطة مجهر المسح الإلكتروني (*SEM*)، والتحليل الطيفي الجزئي *X* مع تشتت الطاقة (*EDS*) ومجهر القوة الذري (*AFM*) أظهرت تشكيل طبقة واقية على سطح النحاس مما تسبب في انخفاض معدل التآكل. تأثير درجة الحرارة على عملية تثبيط في صفوف  $25^{\circ}C$  و  $75^{\circ}C$ ، وهذا يظهر في *ASCOTEC-FU* وجود *tetrathiafulvalene*، يقلل من كفاءة المثبطة.

دراسة التفاعلات الكيميائية مع نظرية الكثافة الوظيفية (تجهيز الدوائر) وتشير المعلمات الإلكترونية إشارة كيو لا مانع جزيئات الامتزاز على النحاس هو سطح فعال ومستقر والأكثر وفضل ذلك، ومثبطات هما محب النواة (المانحين)

تأثير التآزر من 0.4% المجلد  $10^{-3}M$  *ASC-FU* الصناديق يعطي كفاءة المثبطة 99.82% والمعلمة التآزر  $S < 1$  يشير كيو لا الامتزاز تنافسية

الكلمات الرئيسية: تآكل، النحاس، *ASCOTEC-FU*، *tetrathiafulvalene*، الطيفي مقاومة الكهروكيميائية، النظرية الوظيفية للكثافة

# Inhibition of Copper Corrosion by Ethanolamine in 100 ppm NaCl

**Abderrahim, Karima; Abderrahmane, Sihem\*<sup>+</sup>**

Laboratoire d'Ingénierie Des Surfaces (L. I. S.)-Université Badji Mokhtar  
B.P. 12 - 23000 Annaba, ALGERIE

**Millet, Jean-Pierre**

INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510,F-69621 Villeurbanne, FRANCE

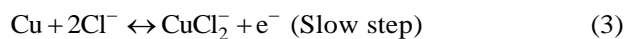
**ABSTRACT:** We study copper corrosion inhibition by ethanolamine (ETA) with (0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) vol.% concentrations in 100 ppm NaCl solution. This work is carried out by potentiodynamic measurements and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The substrates' surface morphologies are examined by Scanning Electron Microscopy (SEM). ETA is characterized by NMR spectra of ETA <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C and Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (FT-IR). Quantum chemical calculation (DFT) is conducted to correlate the adsorption mechanism with ETA molecule structure. The results show that ETA acts as a mixed inhibitor; so at 0.4 vol. %, the current density (*i*) and the polarization resistance (*R<sub>p</sub>*) are respectively 0.8 μA/cm<sup>2</sup> and 28.62 Ω.cm<sup>2</sup> with 99.78% corresponding efficiency. ETA adsorption obeys to Langmuir isotherm and takes place on copper surface through chemical and physical mixed-type adsorption.

**KEYWORDS:** Copper Corrosion; Corrosion Inhibitor; ETA; EIS; Polarization.

## INTRODUCTION

Copper is a widely used metal because of its excellent electrical and thermal conductivities combined with good mechanical work-ability [1]. It is also known for its good corrosion resistance in both water and deaerated non-oxidizing acid solutions. However, copper may undergo rapid attack in complexing agents presence as for example with Cl<sup>-</sup> ions which form soluble chloro-complexes CuCl<sub>j</sub><sup>(2-j)-</sup> [where j=1 to 4].

According to J. Crousier et al. [2] the complex CuCl<sub>2</sub> could be formed either in two steps [reactions (1) and (2)] or directly [reaction (3)] as below:



Therefore, the anodic dissolution rate is closely related to CuCl<sub>2</sub> diffusion rate in the solution. Whereas, minimal amounts of chloride concentration CuCl can be formed in the initial step, then the dissolution proceeding takes place in the CuCl<sub>2</sub> form. On metal surface, even the presence of insoluble products cannot prevent the oxygen reduction [3]. An interesting method to inhibit copper

\* To whom correspondence should be addressed.

+ E-mail: [abderrahmanesihem@yahoo.fr](mailto:abderrahmanesihem@yahoo.fr)

1021-9986/2016/4/89

10\$/6.00

corrosion which is the use of organic inhibitors and compounds containing polar groups as nitrogen, sulfur and oxygen [4, 5]. Some of them can be produced at low cost with high purity and they are fully soluble in aqueous medium.

In the present work, we test ethanolamine corrosion inhibitor that contains  $-NH_2$  and  $-OH$  groups (Fig. 1). The copper corrosion inhibition by ETA is carried out by potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy methods in 100 ppm NaCl solution without and with ETA at various concentrations (0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) vol. %.

## EXPERIMENTAL SECTION

The copper composition obtained by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry) is shown in Table 1.

The experimental device used for plotting polarization curves and electrochemical impedance is the potentiostat / galvanostat / ZRA Gamry Reference 1000 assisted with computer and related to standard three-electrode cell. The reference is Saturated Calomel Electrode (SCE) with  $E = 0.241$  V vs SHE, the counter electrode is platinum and copper as the working electrode. The latter has a circular section of  $1\text{cm}^2$  that is polished mechanically with abrasive SiC paper up to grade 4000, then finished with diamond paste ( $1\mu\text{m}$ ). In order to allow electric connection, a copper wire is welded onto the opposed face of the working surface. Except this latter, the whole sample is embedded in an epoxy resin.

The tests are performed without and with ETA, in 100 ppm NaCl aerated aqueous solution, at various concentrations (0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) vol.%. The potentiodynamic curves are plotted in potentials' range  $-1200$  to  $+600$  mV vs SCE with  $1$  mV/s scan rate. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements are carried out in the frequency range  $100$  kHz- $10$  mHz at the open circuit potential using the amplitude  $10$  mV. Transfer resistance  $R_{ct}$  and electrical double layer capacitance  $C_{dl}$  are deduced from Nyquist diagrams and the equivalent circuit is determined with Z-view software. All polarization experiments are performed in 100 ppm NaCl at  $25^\circ\text{C}$ , after 2 hours immersion time. The test solution volume for each experiment is maintained at  $200$  mL. The substrates' surface morphologies are examined by scanning electron

Table 1: copper chemical composition.

Elements	M (mass %) . $10^{-3}$
Cu	99 960
Si	7
P	21
Ti	0.2
V	0.2
Mn	2.5
Sb	0.5
Co	0.1
Ni	3.1
Nb	1.8
Mo	1.0
Sn	2.9

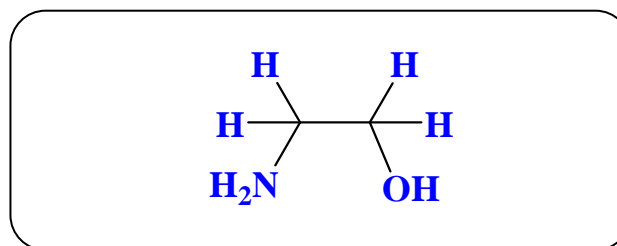


Fig. 1: ETA chemical structure.

microscopy (SEM). ETA inhibitor characterization is carried out by NMR spectra ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) and Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR). Quantum chemical calculation (DFT) is used to correlate the adsorption mechanism with ETA molecule structure.

## RESULTS AND DISCUSSION

### OCP recordings

Fig. 2 represents OCP curves versus time, in 100ppm NaCl with ETA at different concentrations (0,0.2,0.3,0.4,0.5) vol.% , that are obtained after two hours. At first, we observe that the OCP values are relatively stable from 1500s, then in presence of ETA, they are increasingly more negative compared to those obtained in its absence. We notice a significant difference (0.1V) in comparison to the OCP values obtained in the inhibited media, at the beginning, there is an increasing with the added amount until 0.4 vol.%, but then clearly fall down. As a result, the concentration 0.4 vol.% seems to be optimum.

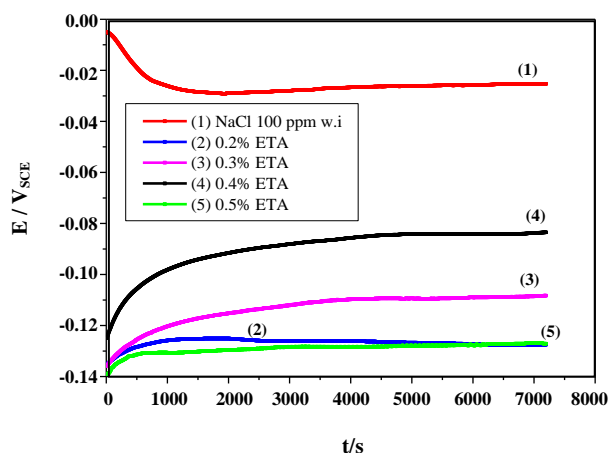


Fig. 2: OCP curves for copper in NaCl aqueous media with various inhibitor amounts.

### Polarization measurements

Fig. 3 shows copper potentiodynamic polarization curves in 100 ppm NaCl without and with ETA at various concentrations. The cathodic corrosion reaction in an aerated NaCl solution is the oxygen reduction [6]:



Copper anodic dissolution process in NaCl solution which has been already reported [7-8], as follows:



The curves are obtained from -1200 to +600 mV vs SCE at 1 mV/s scan rate. The more negative value of the initial cathodic potential is chosen in order to clean the metallic surface by chemical reaction's reduction. On the curves, the cathodic parts present a more or less clear plateau corresponding to dissolved oxygen diffusion's reduction according to equation (4). The important cathodic polarization may explain the differences between the obtained OCP values and  $E_{\text{corr}}$ , i.e.  $E_{i=0}$ .

Among the anodic branches, the anodic curve increases significantly in inhibitor absence [Fig. 3 curve (1)]. But, in inhibitor presence, the effect is clearly apparent where the anodic plateau presence indicates a protective film formation which slows down corrosion. The anodic

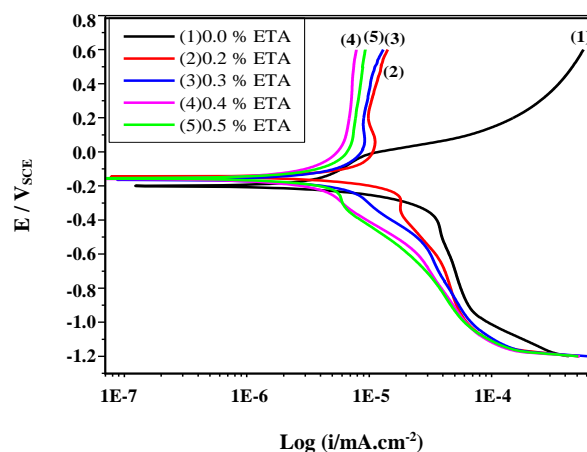


Fig. 3: Copper polarization curves with ETA concentrations (0,0.2,0.3,0.4,0.5) vol % in 100 ppm NaCl at 1mV/s scan rate.

copper dissolution mechanisms can be decomposed in several steps [4-9], controlled by both copper electro dissolution and  $\text{CuCl}_{2\text{ads}}^-$  diffusion in solution, equations (5-7).

Therefore, as previously observed above, we can consider that the most effective inhibitor concentration is 0.4 vol.%, since the anodic plateaus level diminishes, when ETA is added until this value, and increases at 0.5% addition. From these curves, Table 2 records all the electrochemical data: corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  (mV vs SCE), corrosion current density  $i_{\text{corr}}$ , cathodic  $B_c$  and anodic  $B_a$  Tafel slopes, polarization resistance  $R_p$  and corrosion rate  $v$ .

The corrosion rate ( $\text{mm/y}^3$ ) is calculated using the Equation (8) [10].

$$v = kM \frac{i_{\text{corr}}}{2dA} \quad (8)$$

Where:

$k$  : constant ;

$M$  : copper molar mass (63.35 g/mol);

$A$ : Avogadro number;

$d$  : density (  $\text{g/cm}^3$  ).

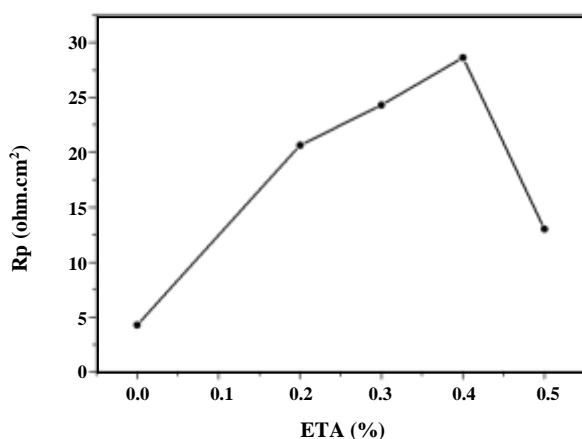
The inhibition efficiency ( $\eta$ ) can also be calculated from equation (9) [11].

$$\eta(\%) = \frac{(i_{\text{corr},o} - i_{\text{corr},i})}{i_{\text{corr},o}} \times 100 \quad (9)$$

Where  $i_{\text{corr},0}$  and  $i_{\text{corr},i}$  are respectively the corrosion current densities of copper in 100 ppm NaCl without and with ETA.

**Table 2: efficiencies calculated ( $\eta$ ) and parameters derived from potentiodynamic polarization curves of copper in 100 ppm NaCl without and with ETA at different concentrations after 2h.**

C (vol %)	$E_{\text{corr}}$ (mV vs SCE)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ba (mV/dec)	Bc (mV/dec)	v (mm/y)	Rp ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\eta$ (%)
0	-202.438	235.2	800.4	87.6	0.977	4.28	/
0.2	-166.109	4.2	726.1	425.0	0.344	20.64	98.34
0.3	-162.037	4.8	606.4	481.7	0.247	24.30	98.08
0.4	-259.945	0.8	587.9	420.4	0.066	28.62	99.78
0.5	-175.872	7.1	801.0	826.1	0.159	13.02	96.98



**Fig. 4: Evolution of the polarization resistance according to ETA concentrations.**

We note that the inhibitive efficiency increases in accordance with the inhibitor concentration at the maximum value (99.78 %) for 0.4 vol.% ETA and the polarization resistance Rp is closely related to ETA inhibitor concentration up to 0.4 vol.% when it increases till the maximum value (28.62  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). But Rp decreases beyond this concentration (Fig.4).

#### EIS measurements

Fig. 5 shows Nyquist and Bode diagrams obtained with copper in 100 ppm NaCl without and with ETA at concentrations (0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) vol.%. All impedance spectra (Fig.5a) consist of one capacitive loop. The ETA concentration increasing leads to the increase of the semicircle diameter. In the case, where the center is under the real axis, can be attributed to roughness and heterogeneities of the solid surfaces.

The modulus and phase angle curves according to the frequencies are represented respectively in (Fig.5b) and (Fig.5c). The polarization resistance increases till

maximum (148.222  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) for 0.4 vol.% . ETA inhibitor concentration and the phase angle plot (Fig.5c) consist in two time constants.

In Bode-phase plots, the impedance high frequency part and phase angle reflect heterogeneous surface layer behavior, while the low frequency contribution shows the kinetic response for the charge transfer reaction [12]. Electrochemical parameters derived from Fig. 4 are gathered in Table 3.

Fig. 6 represents the simulated equivalent circuit ,from Nyquist diagrams (Fig.5) ,where  $R_s, R_t, R_f, CPE_{dl}$  and  $CPE_f$  are respectively the electrolyte resistance, charge transfer resistance, film resistance , double layer constant phase element and film constant phase element.

When the inhibitor concentration increases, the  $R_t$  increases while  $CPE_{dl}$  decreases due to the reduction of the copper active surface [13].

The corrosion inhibitive efficiency is calculated from the charge transfer resistance according to the equation:

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{R_t'}{R_t}\right) \times 100 \quad (10)$$

Where  $R_t'$  and  $R_t$  represent respectively the charge transfer resistance values in inhibitor presence and absence.

The efficiency increases versus inhibitor concentration then reaches a maximum value 97.80% at 0.4% vol. ETA with an error factor  $X^2 = 6.99 \text{ E-}4$  . This result corroborates with the obtained one from polarization resistance measurements and corrosion current densities.

#### Cyclic voltammetry

Each cycle plot (Fig.7) is obtained by rate scanning (1 mV/S) from -1200 mV vs SCE to 600 mV vs SCE

Table 3: Inhibitive efficiencies ( $\eta$ ) and parameters deduced from EIS curves of copper in 100 ppm NaCl without and with ETA at different concentrations.

C (vol %)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_t$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$CPE_{dl}$ ( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	$R_f$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$CPE_f$ ( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	n	$\eta$ (%)	$X^2$ (error factor)
0	5.568	45	14.4	/	25.5	0.510	/	8.70 E-4
0.2	3.369	65	8.0	391	7.9	0.727	92.41	5.86 E-4
0.3	3.978	120	7.7	485	7.5	0.750	94.77	9.20 E-4
0.4	3.222	145	6.0	781	10.5	0.758	97.80	6.99 E-4
0.5	2.987	133	7.2	550	6.1	0.587	95.12	7.77 E-4

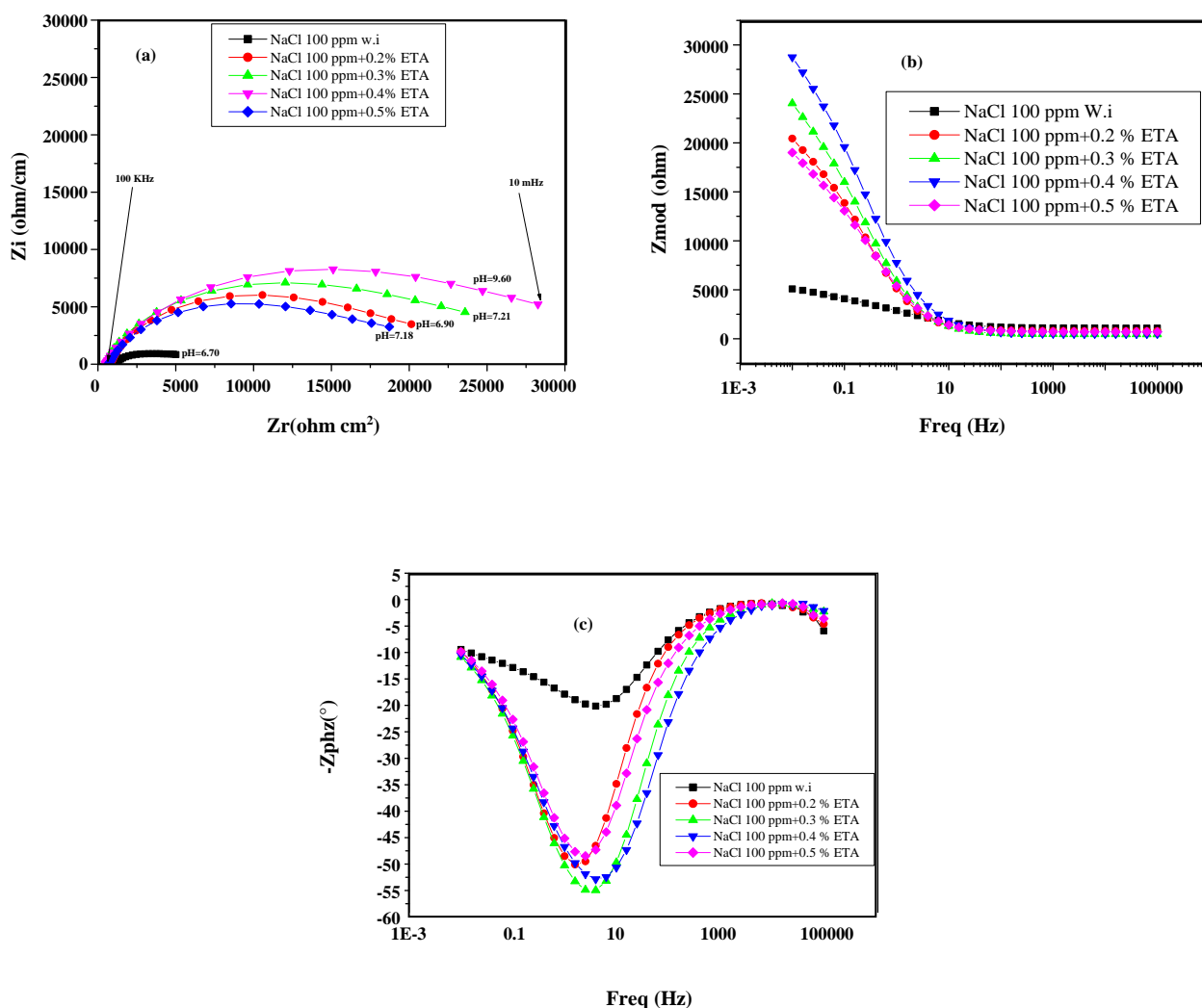


Fig. 4: Nyquist diagrams (a), Bode modulus (b) and phase angle (c) of copper in 100 ppm NaCl without and with ETA concentrations (0,0.2,0.3,0.4,0.5) vol %..

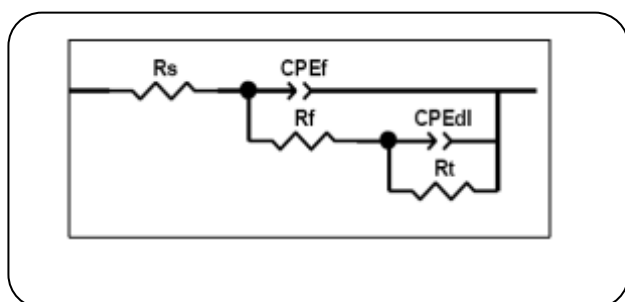


Fig. 6: Equivalent electrical circuit used to represent impedance data from Fig.5a Nyquist curves.

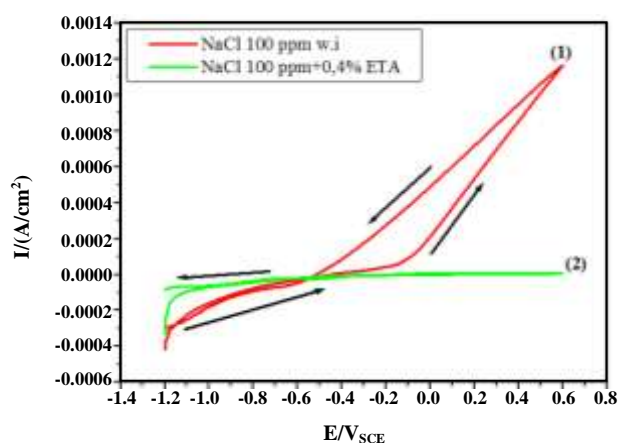


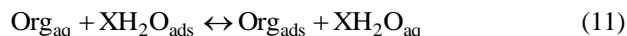
Fig. 7: Copper cyclic voltammogram in 100 ppm NaCl without and with 0.4 vol % ETA

leading to  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  current density then returns to the initial potential. In the solution without inhibitor, the resulted voltammogram is considered as a reference representing an active copper dissolution characterized by a large hysteresis. This behavior is explained by copper dissolution mechanism in chloride media  $[\text{Cl}^-] < 1\text{M}$  [14]. In presence of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  and copper, copper hydroxide reflects a kinetic adsorption on the electrode surface. Similar results were obtained by Crousier et al. [2].

In the presence of inhibitor (0.4% vol.), the voltammogram goes and returns to the initial potential using the same way which reflects a perfect surface stability.

#### Adsorption isotherm

The adsorption of organic molecules at the metal/solution interface consists of the replacement of water molecules by organic molecules in aqueous solution according Equation (11) [15].



Where:

$\text{Org}_{\text{aq}}$ : organic molecules in the solution;

$\text{Org}_{\text{ads}}$ : organic molecules adsorbed on the metal surface;

X: the number of water molecules replaced by the organic molecules.

Copper corrosion inhibition in 100 ppm NaCl with ETA is due to the molecular adsorption. This latter depends on organic compounds such as molecule charge distribution, metal nature; metal surface charge and aggressive medium type [16, 17]. The interaction between the adsorbed molecules of inhibitors and copper surface is explained by isotherms' adsorption [18].

The relationship between inhibition efficiency ( $\eta\%$ ) and the coverage degree ( $\theta$ ) for different inhibitor concentrations is :

$$\eta\% = 100 \times \theta \quad (12)$$

Theoretical fitting of different isotherms adsorption is simulated and the correlation coefficients (R) are used. The most corresponding fit ( $R=0.999$ ) is obtained by the Langmuir isotherm. The relation Langmuir isotherm is:

$$\theta = \frac{KC}{KC+1} \quad (13)$$

Where  $\theta$  is the coverage degree on metal surface, C is the inhibitor concentration and  $K_{\text{ads}}$  is the equilibrium constant of adsorption process. This constant is related to the standard free energy of adsorption ( $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ ) according to the following equation:

$$\Delta G_{\text{ads}}^\circ = -RT \ln(55.5K_{\text{ads}}) \quad (14)$$

Where R is the molar gas constant (8.314 (J/mol K) and T(K) is the absolute temperature.

The inhibitor adsorption obeys to Langmuir isotherm in accordance with the linear relationship (Fig. 8). The equation 14 is used to find the constant K as an intersection of straight line with the ordinate axis.

$$K_{\text{ads}} = \left( \frac{1}{55.5} \right) \exp \left( -\frac{\Delta G_{\text{ads}}^\circ}{RT} \right) \quad (15)$$

At 298 K,  $K_{\text{ads}} = 0.185 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  and  $\Delta G_{\text{ads}}^\circ = -28.59 \text{ kJ/mol}$ .

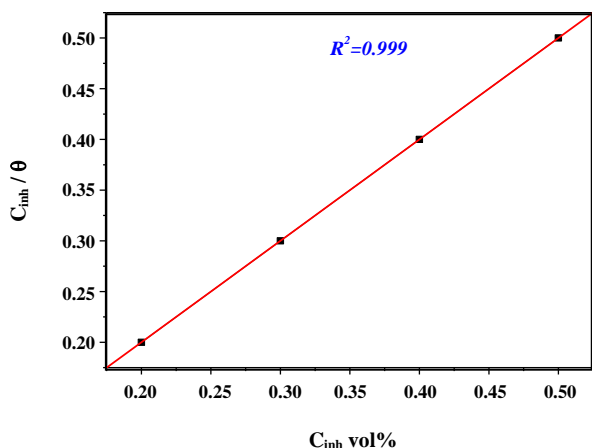


Fig. 8: Copper Langmuir adsorption in 100 ppm NaCl with ETA at different concentrations.

The standard free enthalpy negative value indicates the strong interaction and stability of the adsorbed layer on copper surface. [19] and also the spontaneous adsorption of the ETA on the copper [20].

When  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} \leq -20 \text{ kJ/mol}$ , the inhibitor molecules are physisorbed on metal surface. Whereas for  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} \geq -40 \text{ kJ/mol}$ , the molecules are chemisorbed due to charge sharing or transfer to metal surface in order to form metal bond coordinate [21]. We conclude that the inhibitor ETA adsorption on copper surface takes place through mixed chemical and physical adsorption [22].

#### NMR spectra of ETA <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C

In <sup>1</sup>H NMR spectrum, two triplets appear at 2.54 ppm and 3.41 ppm, each signal is integrated to 2H corresponding to CH<sub>2</sub>.

A signal at 4.10 ppm is characteristic of the NH<sub>2</sub> function.

RMN <sup>1</sup>H (300MHz, DMSO): δ 2.54(t, 2H, J=6.0 Hz, CH<sub>2</sub>-N), 3.41 (t, 2H, J=6.0 Hz, CH<sub>2</sub>-O), 4.10 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

In RMN <sup>13</sup>C spectrum, there is two peaks, the first at about 50 ppm and the second at 60 ppm. Both of them characterize two carbons (2CH<sub>2</sub>) and the solvent peaks in which we have performed the analysis (in this spectrum the first peak shift's slightly to 57.5 ppm)

RMN <sup>13</sup>C (300MHz, DMSO): δ 57.5 (CH<sub>2</sub>-N), 59.6 (CH<sub>2</sub>-O) ppm.

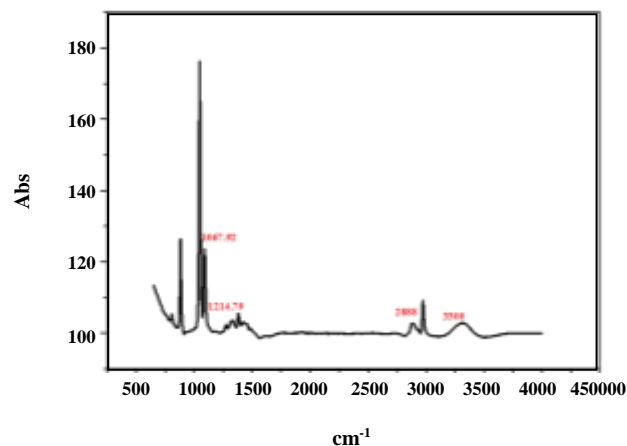


Fig. 9: FT-IR spectrum of ethanolamine.

#### Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR)

Fig. 9 shows the FT-IR spectrum of ETA. The characteristic bands of ETA are assigned as follows:

sharp band at 3300cm<sup>-1</sup> was due to N-H stretching vibration, 2888cm<sup>-1</sup> was due to O-H stretching .

IR (KBr): 2888 (NH<sub>2</sub>), 3300(OH) cm<sup>-1</sup>.

From the interpretation of FT-IR spectra, we can conclude that the ETA inhibitor formula is: NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.

#### Quantum chemical calculation (DFT)

To explain the adsorption, electronic parameters, associated at the interaction between the inhibitor molecules and the copper atoms, are computed using the standard 6-31G \* basis and functional B3LYP. The values found are grouped in Table 4. In this case, E<sub>HOMO</sub> is the energy of the highest occupied molecular orbital, E<sub>LUMO</sub> is the energy of the lowest unoccupied atomic orbital and  $\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$  is the gap energy.

The highest value E<sub>HOMO</sub> (-5.0265 eV) indicates that the molecular orbitals tend to donate electrons to the atomic orbitals; these ones have an aptitude to accept according to the value E<sub>LUMO</sub> (- 0.5369 eV) [23].

These frontier orbitals control the adsorbate-surface interaction. Small values  $\Delta E_{\text{gap}}$  (4.4896 eV), dipole moment (3.2334 Debye) as well as total energy (-1223.98 u.a.) indicate that the inhibitor molecules' adsorption on copper surface is stable and therefore effective. Optimized structure of the studied molecule obtained by

Table 4: calculated HOMO (eV), LUMO (eV),  $\Delta E_{\text{gap}}$  (eV), dipole moment (debye) and total energy (u.a).

$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{gap}}$ (eV)	Dipole moment (Debye)	TE (u.a.)
-5.0265	- 0.5369	4.4896	3.2334	-1223.98

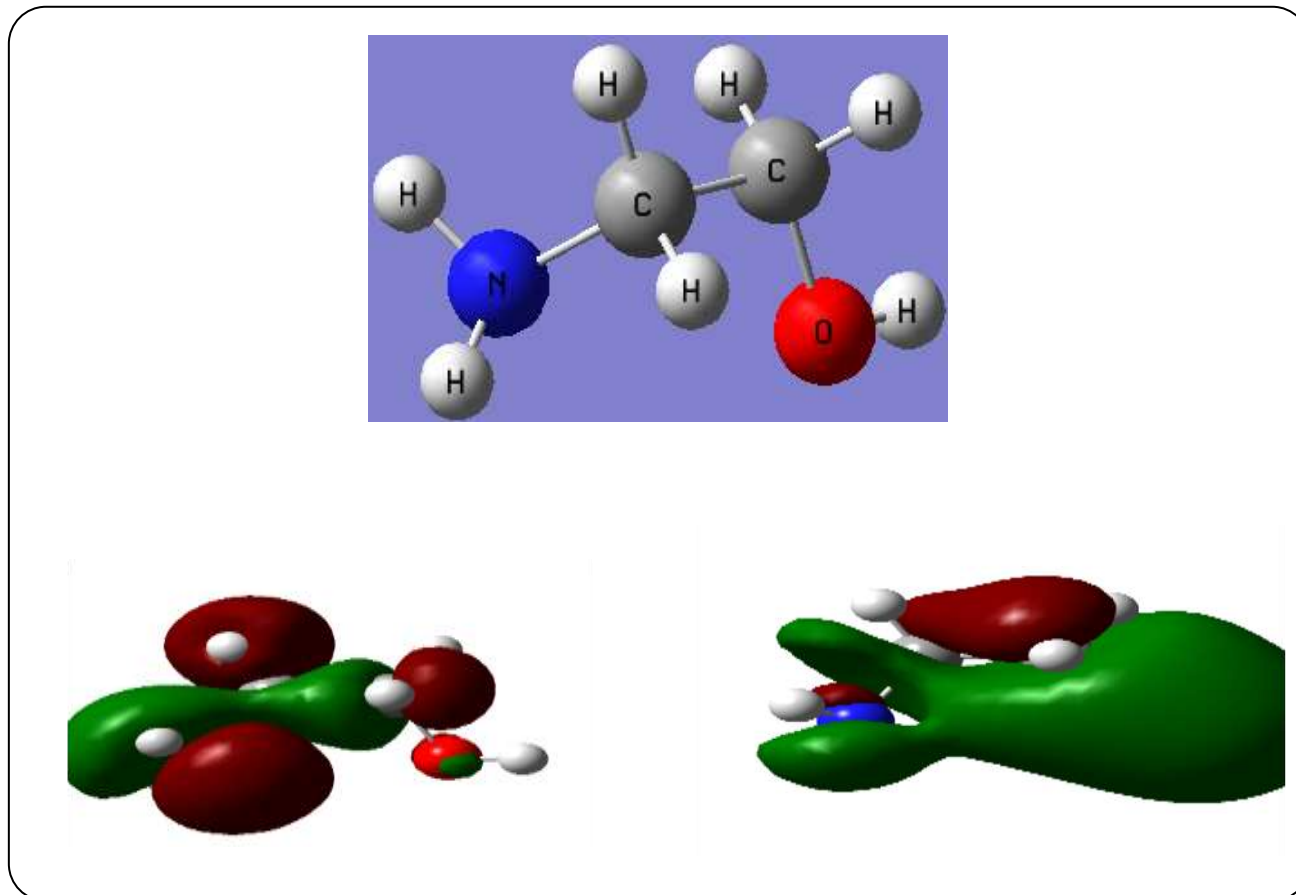


Fig. 10: Optimized structure of the studied molecule obtained by B3LYP-6-31 G(d) method ,and frontier molecular orbital of ETA.

B3LYP-6-31 G(d) method ,and frontier molecular orbital of ETA is represented in Fig. 10.

#### SEM analysis

The surface morphology of copper specimens, immersed in 100 ppm NaCl solution for 240h at 298 K without and with 0.4 vol % ETA inhibitor, are examined by scanning electron microscopy (Fig.11). In the absence of ETA, The sample surface is corroded (Fig.11a); whereas in its presence, the sample surface (Fig.11b) is well protected and the micrograph shows the protected film morphology. These results indicate that copper corrosion in 100 ppm NaCl solution is inhibited significantly by ETA.

#### CONCLUSIONS

Electrochemical study results demonstrate that ETA film effectively inhibits copper from corrosion in 100 ppm NaCl solution .The inhibition efficiency could be up to 99, 78% at 0.4 vol % ETA.

Potentiodynamic polarization studies show that ETA molecules act as a mixed –type inhibitor. The ETA adsorption on copper surface, in sodium chloride solution, obeys to Langmuir adsorption isotherm model.

The electronic parameters: energy  $E_{\text{HOMO}}$  of molecular orbitals, energy  $E_{\text{LUMO}}$  of atomic orbitals,  $\Delta E$  energy gap, dipole moment and total energy indicate that the inhibitor molecules' adsorption on copper surface is stable and therefore effective.

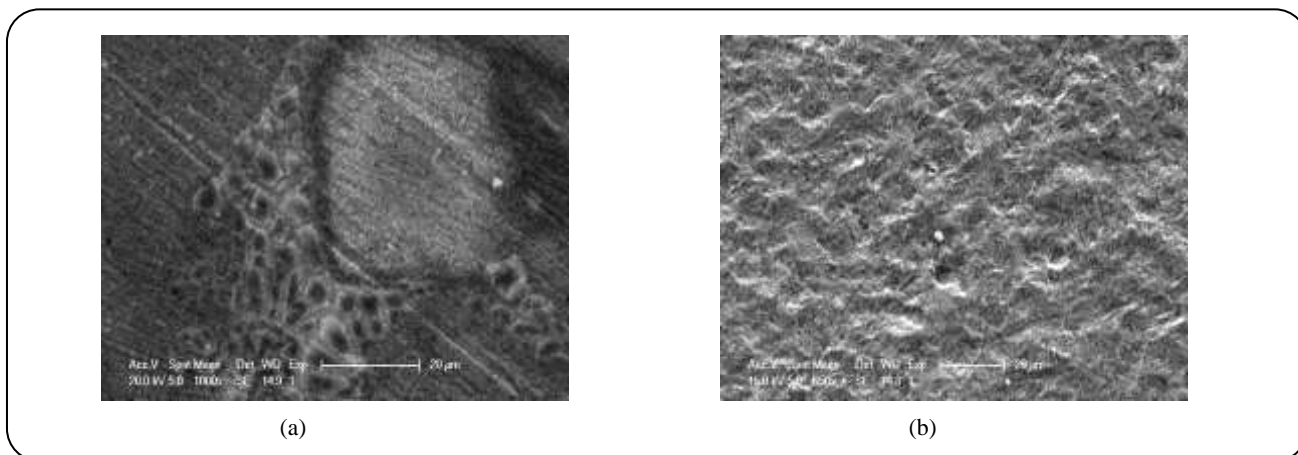


Fig. 11: SEM micrographs of copper surfaces (a) without inhibitor, (b) with inhibitor immersed in 100 ppm NaCl solution for 240h at 298K.

SEM results clearly indicate that copper corrosion can be inhibited by ETA adsorption on copper surface.

#### Acknowledgement

The authors thank Mrs. Nora Zennadi for helping with translation work.

Received : Aug. 13, 2015 ; Accepted : Feb. 15, 2016

#### REFERENCES

- [1] Qudah -M.A.Al, Inhibition of copper corrosion by flavonoids in nitric acid, *E-Journal of Chemistry*, **8**(1): 326-332 (2011).
- [2] Crousier J., Pardessus L., Crousier J.P., Voltammetry Study of Copper in Chloride Solution, *Electrochim. Acta*, **33** (8): 1039-1042 (1988).
- [3] Kabasakaloglu.M, Kıyak.T, Şendil.O, Asan. A, Electrochemical Behavior of Brass in 0.1 M NaCl, *Applied Surface Science*, **193** (1-4): 167-174 (2002).
- [4] Wang. C, Chen.S, Zhao. S, Inhibition Effect of AC-Treated, Mixed Self-Assembled Film of Phenylthiourea and 1-Dodecanethiol on Copper Corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, **151**(1): B11-B15 (2004).
- [5] Khaled .K.F, Studies of the Corrosion Inhibition of Copper in Sodium Chloride Solutions Using Chemical and Electrochemical Measurements, *Mater. Chem. Phys.*, **125**: 427-433(2011).
- [6] Hammouti B., Dafali A., Touzani R., Bouachrine M., Inhibition of Copper Corrosion by Bipyrazole Compound in Aerated 3% NaCl, *J. Saudi. Chem. Soc.*, **16**: 413-418 (2012).
- [7] Li W., Hu L., Zhang S., Hou B., Effects of Two Fungicides on the Corrosion Resistance of Copper in 3.5 NaCl Solution under Various Conditions, *Corros.Sci.*, **53**: 735-745 (2011).
- [8] Sudheer, Quraishi M.A., Electrochemical and Theoretical Investigation of Triazole Derivates on Corrosion Inhibition Behaviour of Copper in Hydrochloric Acid Medium, *Corros.Sci.*, **70**: 161-169 (2013).
- [9] Gardiner .D.J, Gorvin A.C., Gutteridge C., Jackson A.R.W., Raper E.S., In Situ Characterization of Corrosion Inhibition Complexes on Copper Surfaces Using Raman Microscopy, *Corros. Sci.*, **25**: 1019-1027 (1985).
- [10] Sherif E.M., Park S.M., Inhibition of Copper Corrosion in Acidic Pickling Solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochim. Acta*, **51**: 4665-4673 (2006).
- [11] Khaled K.F., Experimental and Atomistic Simulation Studies of Corrosion Inhibition of Copper by A New Benzotriazole Derivative in Acid Medium, *Electrochim .Acta* , **54**(18):4345-4352 (2009).
- [12] Yan C.W., Lin H.C., Cao C.N., Investigation of Inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for Copper Corrosion,*Electrochim.Acta*,**45**:2815-2821 (2000).
- [13] Solmaz R., Ece Altunbas S., Ali D., Gülfeza K., The Investigation of Synergistic Inhibition Effect of Rhodanine and Iodide Ion on the Corrosion of Copper in Sulphuric Acid Solution, *Corros. Sci.*, **53**: 3231- 3240 (2011).
- [14] Zhang D.Q., An Z.X., Pan Q.Y., Gao L.X., Zhou G.D., Comparative Study of Bis-Piperidiniummethyl Urea and Mono-Piperidiniummethyl-Urea as Volatile Corrosion Inhibitors for Mild Steel, *Corro.Sci.*, **48**(6):1437-1448(2006).

- [15] Ali E., Mohammad G., Reza M., Hossein M., Javad S., [Electrochemical and DFT Study on the Inhibition of 316L Stainless Steel Corrosion in Acidic Medium by 1-\(4-nitrophenyl\)-5-amino-1H-tetrazole](#), *RSC.Adv*, **4**, p.2031-2037 (2014).
- [16] Kertit .S , Hammouti. B, [Corrosion Inhibition of Iron in 1M HCl by 1-phenyl-5-mercapto- 1,2,3,4- tetrazole](#), *Appl.Surf.Sci.*, **93**, 59-66 (1996).
- [17] Larabi L., Benali O., Mekelleche S.M., Harek Y., [2-mercapto-1-methylimidazole as Corrosion Inhibitors for Copper in Hydrochloric Acid](#), *Applied Surface Science*, **253**(3), p.1371-1378 (2006).
- [18] Barouni K., Bazzi L., Salghi R. Mihit .M., Hammouti B, Albourine A., El Issami S., [Some Amino Acids as Corrosion Inhibitors for Copper in Nitric Acid Solution](#), *Materials Letters*, **62**, 3325-3327 (2008).
- [19] Avci G., [Inhibitor Effect of N,N-Methylenediacrylamide on Corrosion Behavior of Mild Steel in 0.5 M HCl](#), *Mater.Chem.Phys.*, **112**, 234- 238 (2008).
- [20] Ali E., Reza M., Ahmad K., A.Y-F, [Inhibitory of Newly Synthesized 3-BrPhOXTs on Corrosion of Stainless Steel in Acidic Medium](#), *S. Afr. J. Chem.*, **67**: 198-202 (2014).
- [21] Ma H., Chen S., Niu L., Zhao S., Li S., Li D., [Inhibition of Copper Corrosion by Several Schiff Bases in Aerated Halide Solutions](#), *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**: 65-72 (2002).
- [22] Ahamad I., Prasad Quraishi R.M.A., [Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acid Solution by Pheniramine Drug: Experimental and Theoretical Study](#), *Corros. Sci.*, **52**: 3033-3041(2010).
- [23] Ali E., Reza M., Maliheh A., [Electrochemical Investigation of Inhibitory of New Synthesized 3-\(4-Iodophenyl\)- 2 Imino-2,3-Dihydrobenzo\[d\] Oxazol5-yl4-Methyl-benzensulfonate on corrosion of Stainless Steel in Acidic Medium](#), *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **6** (1): 7-15 (2015).