

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme
de Master en Génie des Procédés



Option

Génie des Procédés de l'Environnement

Présenté par:

BOUNIF Walid & MORS Ali

Thème

EFFET DES IONS I^- SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU 0.5M HCl PAR L'ACIDE TETRAPHOSPHONIQUE

Soutenu le samedi 06 juillet 2019

Membres du jury:

M^{me} MAKHLOUFI Houa	Professeur à l'Université de Bejaia	Présidente
M^{me} AOUDIA Kahina	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M^{me} ALIOUNE Nabila	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Encadreur
M^{me} AIT AHMED Nadia	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Co-encadreur

2018-2019

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie, de Corrosion et de Valorisation Énergétique (L.E.C.V.E) Département Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université A-Mira de Bejaia.

Nous tenons à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.

*Aussi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice Mme **N. ALIOUANE** pour ces conseils, ça disponibilités et la confiance qu'elle nous a accordés.*

Nos remerciements pour les membres du jury

***Pr. H. MAKHLOUFI** et **Dr. K. AOUDIA** qui ont accepté d'examiner notre travail.*

A tous les enseignants qui ont fait de leur mieux pour former les futurs cadres que nous sommes.

*Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire surtout à la doctorante **M^{lle} N. SAIT** ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.*

Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents grâce à qui je suis arrivé à ce stade, que Dieu
les protège et me les préserve.*

Mon frère Yanis, ma sœur Yasmine

A toute la grande famille Bounif

A tous mes amis sans exception

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de
ce travail en particulier **Dr.S. Naima.***

WALID

*En guise de reconnaissance,
Je dédie ce modeste travail à ma très chère **maman**
pour son soutien, son amour, et ses sacrifices
pour moi, tout au long de mes études.*

*A mon père pour tous ses efforts, pour le bien de
notre famille à qui je souhaite une
longue et joyeuse vie.*

*A mes chères Sœurs : **Thíziri** et **Mounira** pour leur
affection, compréhension et patience,*

*A celles qui m'ont encouragé, soutenu et orienté
Dr.S. Naïma et **Dr R. Sultana** merci pour votre
disponibilité tout au long de ce travail je vous
souhaite beaucoup de succès dans votre vie
professionnelle*

*A mon binôme merci d'avoir choisi ma compagnie
merci pour tous les bons moments qu'on a passé
ensemble*

*A tous mes cousins et cousines leurs épouses et époux
et à toute la famille **MORS***

Ali

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1. Consommation industrielle mondiale du cuivre.....	5
Figure I.2. Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C et pour des concentrations de 10^{-6} M. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau	7
Figure I.3: Diagramme E-pH du système Cu/H ₂ O/Cl ⁻ à T = 25 °C et pour des concentrations de 10^{-4} mol.L ⁻¹ . Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau	7

Chapitre II

Figure II.1 : montage de la cellule électrochimique	17
Figure II.2 : Électrode de travail en cuivre	18
Figure II.3 : Schéma d'une électrode au calomel saturée	19
Figure II.4 : Diagramme DRX d'une plaque de cuivre	19
Figure II.5: Polisseuse	20
Figure II.6 : La plaque de cuivre utilisée au cours des essais étudiée avant et après polissage	20
Figure II.7: Formule développée de la molécule d'acide tétraphosphonique (ATP).....	21
Figure II.8: Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion.....	22
Figure II.9 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.....	24
Figure II.10: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel ..	24
Figure II.11: Mesure de la résistance de polarisation	26
Figure II.12 : Dispositif expérimentales de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	27
Figure II.13 : Dispositif expérimentales AutoLab de mesure de l'impédance électrochimique	27

CHAPITRE III

Figure III.1: Variation des mesures E_{OCP} avec le temps pour le cuivre dans un milieu 0.5M HCl sans et avec différentes concentrations de l'ATP à 298 K	31
Figure III.2. Diagrammes de Nyquist de cuivre dans HCl 0.5M contenant différentes concentrations de l'ATP à 25°C.....	32
Figure III.3. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour le cuivre dans 0.5M HCl aérée en absence et en présence de différentes concentrations de l'ATP	33

Figure.III.4. Courbes expérimentales modélisées du système Cu/électrolyte	33
Figure III.5. Circuits équivalents du spectre d'impédance: (a) l'électrode en absence; (b) les électrodes en présence de l'inhibiteur ATP	34
Figure.III.6. Courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre en présence de différentes concentrations de l'ATP dans HCl 0.5M à la température ambiante	36
Figure.III.7. Variation des mesures E_{OCP} avec le temps pour le cuivre dans un milieu 0.5M HCl sans et avec différentes concentrations de KI à 298 K	39
Figure III.8. Diagrammes de Nyquist de cuivre dans HCl 0.5M contenant différentes concentrations de KI à 25°	40
Figure III.9. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour le cuivre dans 0.5M HCl aérée en absence et en présence de différentes concentrations de KI.....	40
Figure.III.10. Courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5M aérée en présence de KI à différentes concentrations.....	42
Figure III.11. Evolution du potentiel d'abandon d'une électrode en cuivre au dans HCl 0.5 M, sans et avec le mélange binaire après 30 minute d'immersion avec différentes concentration de Γ , (a) $[ATP]= 10^{-5}M$; (b) $10^{-8}M$	44
Figure III.12. Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de $10^{-5}M$ d'ATP avec différentes concentrations de KI.....	45
Figure III.13. Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de $10^{-8}M$ d'ATP avec différentes concentrations de KI.....	45
Figure.III.14. Courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M en présence de KI à différentes concentrations et de l'ATP à $10^{-5}M$ (a) et 10^{-8} (b).....	47
Figure.III.15. Courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl0.5 M en présence de L'ATP à différentes concentrations et de KI à 0.02M	48
Figure III.16. Isotherme d'adsorption de Langmuir pour les différentes inhibiteurs (a) ATP, (b) KI et (c) ATP+KI.....	52

Liste des tableaux

Tableau.III.1. Paramètres EIS de l'électrode en cuivre avec et sans addition de l'inhibiteur ATP après 30min d'immersion dans 0.5M HCl	35
Tableau.III.2. Paramètres électrochimiques du cuivre dans du HCl 0.5M avec et sans ATP à différentes concentrations et efficacité d'inhibition correspondante	37
Tableau.III.3. Paramètres électrochimiques obtenus par mesure de SIE du cuivre dans HCl 0.5 M en présence de KI à différentes concentrations	41
Tableau.III.4. Paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de cuivre dans HCl 0.5 M en présence de KI à différentes concentrations	42
Tableau III.5. Paramètres électrochimique de cuivre dans le milieu HCl 0.5 M en absence et présence du système binaire ATP/I à différentes concentrations	46
Tableau.III.6. Paramètres de polarisation de cuivre dans HCl 0.5 M contenant l'ATP à 10^{-5} M et 10^{-8} M en présence de KI à différentes concentrations.....	47
Tableau.III.7. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de cuivre dans HCl 0.5 M en présence de l'ATP à différentes concentrations et de KI à 0.02M	49
Tableau III. 8. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorptions (Langmuir, Temkin et Frumkin) des trois inhibiteurs (ATP, KI et ATP+KI)	51
Tableau III.9. Les paramètres d'isotherme d'adsorption.....	53

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

I.1. Introduction.....	3
I.2. Corrosion et protection.....	3
I.3. Le cuivre.....	4
I.3.1. Propriétés du cuivre.....	4
I.3.2. Domaines d'application	5
I.3.3. Résistance à la corrosion	6
I.3.3.1. Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H ₂ O	6
I.3.3.2. Diagramme potentiel/pH pour un système Cu/H ₂ O/Cl ⁻	7
I.4. L'acide chlorhydrique (HCl).....	8
I.5. Les inhibiteurs spécifiques au cuivre	9
I.6. les phosphonates et leurs dérivés	9
I.6.1. Application des phosphonates dans la corrosion	10
I.7. Effet de synergie	12
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	14

CHAPITRE II

II.1. Introduction	17
II.2 Cellule électrochimique.....	17
II.2.1 Electrode de travail (ET)	17
II.2.2 Electrode de référence (ER)	18
II.2.3 Contre électrode (CE)	19
II.3 Conditions expérimentales.....	19
II.3.1 Matériau testé	19
II.3.1.1 Préparation des échantillons pour les essais étudiés.....	20
II.3.1.2 Préparation de l'état de surface de l'échantillon	20

II.3.2 Préparation des solutions électrolytiques	21
II.3.2.1. Solution d'acide chlorhydrique	21
II.3.2.2 Solution l'iode de potassium	21
II.3.2.3.Solution d'inhibiteur.....	21
II.4 Méthodes électrochimiques d'étude et de contrôle de la corrosion	22
II.4.1Chronopotentiométrie (potentiel à circuit ouvert)	22
II.4.2Courbes de polarisation	23
II.4.2.1 Détermination de la densité du courant de corrosion	24
II.4.2.2 Résistance de polarisation	25
II.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	26
II.5. Montage expérimental.....	27
Références bibliographiques.....	28

CHAPITRE III

III.1. Evaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration.....	30
III.1.1. Suivi des potentiels d'abandon avec différentes concentrations (OCP)	30
III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	31
III.1.3. Courbes de polarisation.....	36
III.2 Etude de l'effet de l'ajout de KI sur la corrosion du cuivre en milieu HCl.....	38
III.2.1. Suivi des potentiels d'abandon avec différentes concentrations de KI (OCP)	38
III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	39
III.2.3. Courbes de polarisation.....	41
III.3. l'influence de la concentration de KI sur l'efficacité inhibitrice de l'ATP.....	43
III.3.1. Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps	43
III.3.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	44
III.3.3. Courbes de polarisation.....	46
III.4. Effet de synergie entre l'ATP et les ions I⁻	47

III.4.1. Calcul du facteur de synergie.....	49
III.5. L'isotherme d'adsorption.....	50
Références Bibliographiques	54

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide et l'élimination des dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Le cuivre est un métal largement utilisé, plus particulièrement dans les industries d'électroniques [1] et mécaniques [2] à cause de ses propriétés remarquables [3]. Cependant, ce métal n'est pas totalement immunisé contre la corrosion et des dégradations par piqûres sont fréquemment observées. Les endommagements de nombreuses installations causés par la corrosion, la mise hors service de certaines d'entre elles et leur coût de fonctionnement ainsi que la pollution des eaux si le matériau est utilisé dans les canalisations justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des matériaux métalliques. En effet, les problèmes de corrosion sont de mieux en mieux pris en compte et maîtrisés. Les articles et les ouvrages publiés, évoquant ce sujet, témoignent d'un grand développement technologique et scientifique en matière d'inhibition. [4]

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages. Les plus fréquemment utilisés dans les milieux acides sont des molécules organiques, parce qu'ils sont plus stables que les molécules inorganiques. En plus des principaux inhibiteurs inorganiques sont constitués de métaux lourds tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates et les nitrates et nitrite, tous présentent un côté néfaste pour l'environnement. Parmi les inhibiteurs organiques, on trouve les phosphonates et les acides phosphoniques qui sont d'un grand intérêt dans l'inhibition de la corrosion du cuivre, cependant leurs couts élevés limitent leur utilisation.

Une solution qui apparait prometteuse consiste à mélanger les phosphonates en faibles quantités avec d'autres inhibiteurs inorganiques (effet synergique) tel que l'iode, le cérium, le zinc, le césium, le cobaltetc.

Le présent travail envisage d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur le cuivre sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences: ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possible.

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'une molécule dérivée du phosphonate vis-à-vis des ions iodures de la corrosion de cuivre en milieu acide chlorhydrique.

Le chapitre I est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion. Le chapitre II présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le but de ce travail est de mettre en valeur les différentes propriétés multifonctionnelles de l'acide tétraphosphonique (ATP). Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le chapitre III :

- D'une part l'activité inhibitrice, de la corrosion de cuivre en milieu acide chlorhydrique, de l'acide phosphonique (ATP). Cette étude comprend l'influence de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- D'autre part l'effet de l'ajout du sel KI sur l'inhibition de cuivre en milieu HCl en présence de l'ATP. Cette étude décrit l'effet de la concentration d'I⁻ sur l'activité inhibitrice de la corrosion de cuivre par le mélange ATP/I⁻, en milieu acide chlorhydrique.
- Une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

Références :

- [1] M. Scendo, *Journal of Corrosion Science*, 47, 2778–2791, 2005.
- [2] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pe, W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, *Journal of Electrochimica Acta*, 47, 4339–4346, 2002.
- [3] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, Y. Wan, and J. Wu, *Journal of Corrosion Science*, 80, 366–373, 2014.
- [4] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, and G. S. Kim, *Journal of Corrosion Science*, 51, 2349–2354, 2009.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

De nombreuses études ont été et continuent d'être menées dans différentes industries chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour mieux les protéger [1].

Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont applicables selon le milieu agressif qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion.

La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage [2]. Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées. Une revue bibliographique est, également, présentée sur l'application des inhibiteurs organiques dans la lutte contre la corrosion.

I.2. Corrosion et protection

Il ya quatre raisons principales pour étudier la corrosion. Trois de ces raisons sont fondées sur les questions de société concernant (i) la vie humaine et la sécurité, (ii) le coût de la corrosion, et (iii) la conservation des matériaux. La quatrième raison est que la corrosion est en soi un phénomène difficile à comprendre, et son étude est en soi un exercice stimulant et intéressant [3].

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par sa réaction avec l'environnement. Notez que le mot "corrosion" désigne l'interaction physico-chimique entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle du métal lui-même (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.) [4, 5].

La corrosion est un processus électrochimique. C'est que la corrosion ne se produit généralement pas par réaction chimique directe d'un métal avec son environnement, mais plutôt par l'opération de couplage réactions de demi-pile électrochimique. Une réaction demi-pile est celle dans laquelle les électrons apparaissent sur un côté ou l'autre de la réaction correspondante. Si les électrons sont produits (côté droit de la réaction), alors la réaction demi-pile est une réaction d'oxydation. Si les électrons sont des réactifs (côté gauche de la réaction), alors la réaction demi-pile est une réaction de réduction [6].

La corrosion des métaux et de leurs alliages témoigne de leur tendance à revenir à leur état originel de minerais (oxydes, sulfures, carbonates, ...). Ainsi leur résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque, elle dépend de l'environnement. Cela revient à dire que la

tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système matériau / surface / milieu. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu [7].

Les modes de protection portent essentiellement sur le matériau et l'environnement chimique, ainsi pour la prévention de la corrosion il est possible d'agir sur le matériau (choix du matériau, géométrie de la structure), pour la protection contre la corrosion il ya trois méthodes; protection cathodique (rendre la surface du matériau métallique stable dans le milieu); protection anodique (rendre la surface électro chimiquement non active dans le milieu); protection par revêtements (rendre la surface du matériau inerte dans le milieu); finalement agir sur le milieu par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion [3].

I.3. Le cuivre

Le cuivre est un métal naturellement présent dans la croûte terrestre et essentiel au développement de la vie, C'est le plus ancien métal de l'humanité, sans doute le premier à avoir été travaillé. Des objets de cuivre datant du IXe millénaire avant J.-C. ont été mis au jour en Irak. Sa métallurgie semble dater du Ve millénaire, et on peut parler d'un Âge du cuivre antérieur à l'Âge du bronze. Le cuivre est aujourd'hui, le deuxième en importance des métaux non ferreux, dépassé par l'aluminium en 1964. En revanche, il arrive bien avant le zinc, le plomb, le nickel et l'étain, autres métaux non ferreux [8].

I.3.1. Propriétés du cuivre

Le cuivre est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables [8] :

- ❖ Symbole : Cu
- ❖ Densité : 8,92 kg/dm³
- ❖ Température de fusion : 1084°C
- ❖ Coefficient de dilatation : 1,7 mm/m pour 100 degrés
- ❖ Avec l'or, le seul métal naturellement coloré. Le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre : 55 g à la tonne. Présence dans les organismes vivants : 1 à 10 milligrammes par kg [9].

Le cuivre a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses, il a donc été utilisé dans l'habitat de tout temps.

- ❖ Un excellent conducteur électrique

- ❖ Un excellent conducteur thermique
- ❖ Résistant à la corrosion
- ❖ Antibactérien
- ❖ Facile à assembler
- ❖ Ductile
- ❖ Solide
- ❖ Amagnétique
- ❖ Une couleur attrayante
- ❖ Facile à allier
- ❖ Recyclable
- ❖ Catalytique

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité. La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724 microhm. cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure [10].

I.3.2. Domaines d'application

Le cuivre est un métal largement utilisé, plus particulièrement dans un grand nombre d'applications et dans de nombreuses industries. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les télécommunications, l'architecture, les énergies dites classiques, le sanitaire, le chauffage, le transport et bien sûr, les énergies renouvelables [11-13] à cause de ses propriétés remarquables [14].

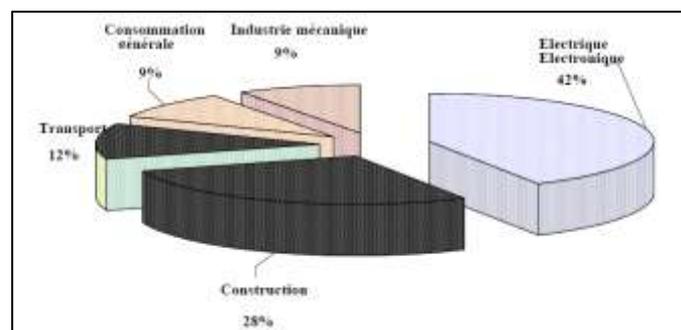


Figure I.1. Consommation industrielle mondiale du cuivre [15].

I.3.3. Résistance à 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 natures électrochimiques: un échange de charges électriques libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte. Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires: réaction anodique (oxydation) et réaction cathodique (réduction). Les deux réactions élémentaires se passent en même temps et avec la même vitesse. 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 possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

I.3.3.1. Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H₂O

Pourbaix [16] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du cuivre, le diagramme potentiel-pH du système cuivre-H₂O à 25°C fait apparaître trois domaines (figure II.2 et figure II.3) :

- un domaine de corrosion: en solution acide, les diagrammes prévoit de la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu⁺ instables qui se transforment ensuite par dismutation en Cu²⁺, tandis qu'en solution alcalines, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite HCuO₂⁻, ou cuprite HCuO₂²⁻.
- un domaine de passivité: la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.

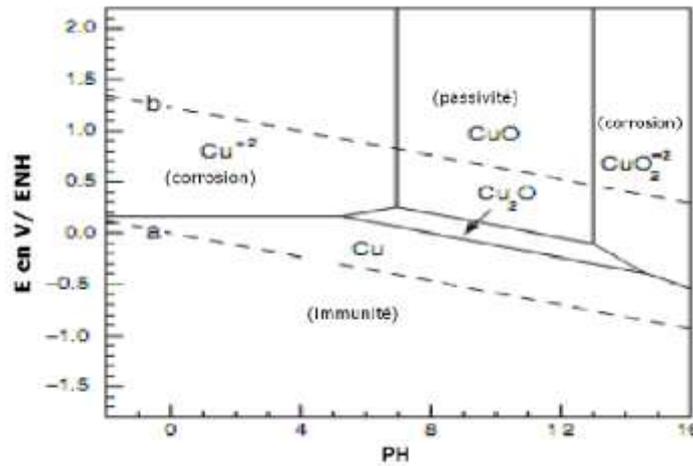


Figure I.2. Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C et pour des concentrations de 10⁻⁶M. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau [17].

I.3.3.2. Diagramme potentiel/pH pour un système Cu/H₂O/Cl⁻

La présence de certaines espèces dans le milieu peut modifier le comportement du cuivre à la corrosion. Les ions chlorures favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion du cuivre même à des pH basiques. En milieu chlorure, le diagramme E-pH a été tracé par Bianchi [18] (Figure.I.3).

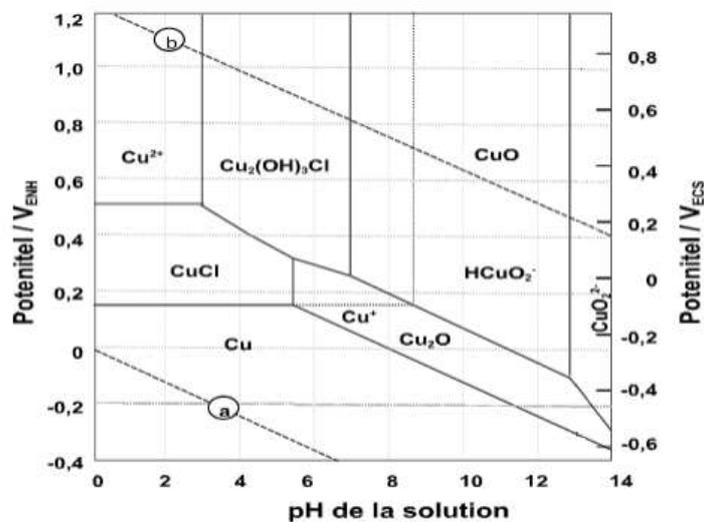


Figure I.3: Diagramme E-pH du système Cu/H₂O/Cl⁻ à T = 25 °C et pour des concentrations de 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.

Les espèces thermodynamiquement stables à l'interface cuivre/solution chlorure sont le chlorure de cuivre CuCl, l'oxyde de cuivre(I) Cu₂O, l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂, l'oxyde de cuivre (II) CuO, l'atacamite Cu₂(OH)₃Cl ou la malachite CuCO₃.Cu(OH)₂[19-21]. L'approche thermodynamique bien qu'importante reste insuffisante pour une interprétation des processus de corrosion. En effet cette approche ne tient pas compte des étapes réactionnelles intermédiaires de la formation des espèces intermédiaires stables et/ou instables, des phénomènes d'adsorption/désorption, du rôle de la morphologie des produits de corrosion ou encore des modifications locales de pH.

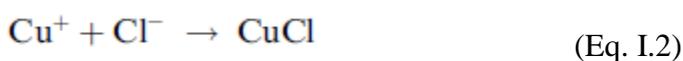
I.4. L'acide chlorhydrique (HCl)

L'acide chlorhydrique est un acide fort, très oxydant qui attaque le cuivre et la plupart des métaux. Il est utilisé dans des nombreux secteurs industriels [22], son agressivité altère les propriétés du cuivre [23].

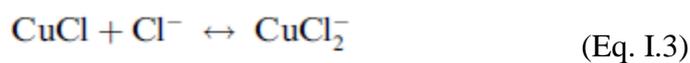
Selon la littérature [24], la réaction de dissolution anodique du cuivre dans HCl se produit rapidement par oxydation du cuivre métallique en ion cuivreux (Eq. I.1):



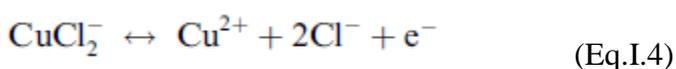
Ensuite, l'ion cuivreux réagit avec l'ion chlorure de la solution pour précipiter le CuCl insoluble à la surface:



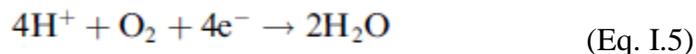
Le CuCl formé ne confère pas une protection suffisante à la surface du cuivre en raison d'une faible cohésion. En se combinant avec un autre ion Cl⁻, il se transforme en un complexe de chlorure cuivreux soluble, CuCl₂ (Eq. I.3):



Ainsi se produit la dissolution du cuivre. Cependant ce complexe résolu peut oxyder en ions cuivriques (Eq. I.4) [25]:



La réaction cathodique dans une solution de l'acide chlorhydrique aérée est (Eq. I.5) comme suit:



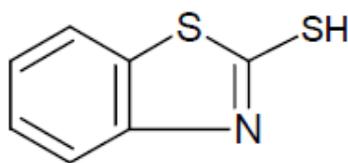
La réaction de corrosion totale du cuivre dans les solutions de l'acide chlorhydrique est donc la suivante (Eq. I.6):



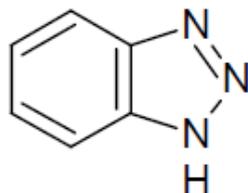
L'utilisation d'inhibiteurs organiques présente la première ligne de défense contre la corrosion du cuivre en milieu acide [26, 27]. Les mécanismes d'inhibition des molécules organiques de la corrosion des métaux sont souvent associés à la structure moléculaire. Ainsi, il a été démontré que les composés organiques contenant des hétéroatomes à forte densité électronique tels que phosphore, l'azote, soufre et l'oxygène) [28] ou ceux contenant des liaisons multiples qui sont considérés comme des centres d'adsorption sont des inhibiteurs de corrosion efficaces pour le cuivre et ses alliages [29-31].

I.5. Les inhibiteurs spécifiques au cuivre

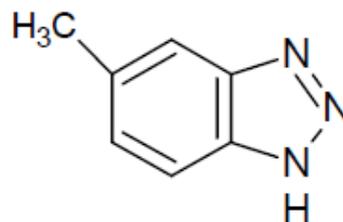
Les inhibiteurs organiques de la corrosion du cuivre les plus utilisés sont [32]:



2-mercaptobenzothiazole,



benzotriazole,



tolyltriazole.

Ils fournissent une protection efficace de la corrosion du cuivre et de ces alliages, même à des doses très faibles (1 à 10 ppm). Ils sont souvent utilisés en association avec les autres inhibiteurs. Dans ce contexte, on va utiliser les dérivés des phosphonates comme inhibiteur de corrosion de cuivre.

I.6. les phosphonates et leurs dérivés

Les phosphonates et leurs dérivés sont aujourd'hui considérés parmi les composés organiques les plus importantes pour l'homme dans sa vie quotidienne, ils sont largement

utilisés dans les différents domaines, notamment dans l'inhibition de la corrosion, dans la catalyse, traitement des eaux, l'industrie agroalimentaire et dans l'industrie pharmaceutique particulièrement comme médicaments efficaces contre le cancer, le SIDA et les maladies inflammatoires.

I.6.1. Application des phosphonates dans la corrosion

Plusieurs travaux ont été cités dans la littérature impliquant les phosphonates en tant que des inhibiteurs de corrosion efficaces, parmi ceux-ci :

S. Saker et al ont étudié l'activité inhibitrice de l'acide {Methylenebis[(2-hydroxy-5,1,-phenylène) bisméthylène]} tétraphosphonique (ATP) vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en solution 3% NaCl. L'activité inhibitrice de la molécule étudiée a été évaluée par la mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. La surface de l'acier au carbone a été analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et les rayons X. D'autre part les paramètres thermodynamiques d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface de l'acier ont été calculés afin de déterminer le mécanisme de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la molécule étudiée est un inhibiteur de corrosion efficace et il protège la surface de l'acier par adsorption physique et chimique à la fois et leur adsorption obéie à l'isotherme de langmuir [33].

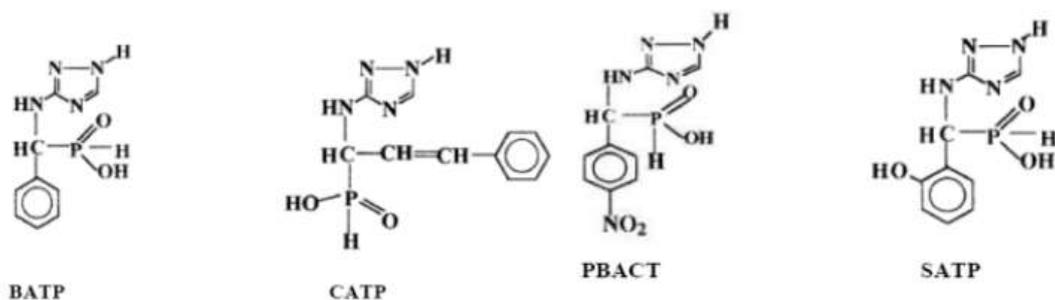
D. Fengal et al ont étudié l'inhibition de l'acier au carbone par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate « l'acide éthylène tétraphosphonique » (AETP) et de son complexe avec les ions Cu^{2+} dans H_2SO_4 0.5 M. L'activité inhibitrice de la molécule étudiée a été évaluée par différentes techniques électrochimique stationnaires (polarisation potentiodynamique) et transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude a été complétée par des analyses de surface. D'autre part les paramètres thermodynamiques d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface de l'acier ont été calculés afin de déterminer le mécanisme de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la molécule étudiée est un inhibiteur de corrosion efficace et il protège la surface de l'acier par adsorption physique et chimique à la fois et leur adsorption est obéie à l'isotherme de langmuir [34].

Peu d'études concernent l'inhibition de la corrosion du cuivre par les phosphonates. Ramesh et al. [35] ont étudié l'effet de nouvelle génération de triazoles substitués (3- vanilideneamino 1,2,4-triazole phosphonate (VATP), 3-anisalidene amino 1,2,4 triazolephosphonate (AATP)

sur la corrosion du cuivre en milieu neutre en utilisant des méthodes électrochimiques. Ils ont remarqué qu'en présence de ces deux triazoles, la dissolution du cuivre est négligeable, suite à la formation d'un film protecteur.

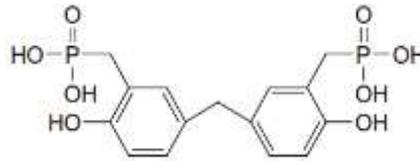


L'effet des molécules (3-benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (BATP), 3cinnamalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (CATP), 3-salicylalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (SATP) et 3-paranitro benzylideneamino 1,2,4-triazole phosphonate (PBATP) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu neutre a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques et des analyses de surface. Ces composés contribuent positivement à l'inhibition de la dissolution du cuivre [36].



S. Djouadi et al ont étudié l'activité inhibitrice de l'acide {Méthylène bis [(2-ydroxy-5, 1-phénylène) méthylène]} bis phosphonique (ADP) vis-à-vis la corrosion de cuivre en solution 0.5M HCl. L'activité inhibitrice de la molécule étudiée a été évaluée par la mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP), les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédances électrochimiques. D'autre part les paramètres thermodynamiques d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface de cuivre ont été calculés afin de déterminer le mécanisme de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la molécule étudiée est un inhibiteur de

corrosion efficace et il protège la surface de cuivre par adsorption physique et chimique à la fois et leur adsorption est obéie à l'isotherme de langmuir [37].



ADP

I.7. Effet de synergie

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure, par différents auteurs [38-41].

Larabi et al. [42] ont étudié l'influence des ions iodure sur la corrosion d'un acier doux dans H_2SO_4 0.5M en présence du poly (4-vinylpyridine) (P4VP). Ils ont démontré, via des techniques étudiés, que L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP et il ne change pas le mécanisme de décharge des protons H^+ . L'adsorption du P4VP, seul et en présence de KI, à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Frumkin. La température a une influence négative sur l'efficacité inhibitrice du P4VP, cependant elle ne montre aucun effet en présence de KI. En présence des ions I^- une adsorption simultanée d'anions et de cations se produit. Ce phénomène s'accompagne par l'apparition de forces d'attraction qui donnent naissance à la formation d'une couche compacte d'adsorption ayant une valeur de ΔG_{ads} plus faible.

Umoren et al. [43] ont montré que la combinaison de polyacrylamide (PA) et de KI produit une bonne inhibition de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 1M. Ils ont trouvé, L'ajout de KI améliore considérablement l'efficacité de l'inhibition. L'adsorption de PA, KI et (PA + KI) sur une surface en acier doux était un processus spontané, le moteur de l'adsorption le processus étant la réduction de l'enthalpie d'adsorption plutôt que l'augmentation de l'entropie d'adsorption. Des effets synergiques entre PA et KI ont été observés.

Abdallah et al. [44] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique par des dérivés de pyrazinamide. Ils ont démontré qu'il est évident que l'addition de KI aux dérivés de pyrazinamide étudiés augmente les valeurs d'efficacité d'inhibition en pourcentage en raison des effets synergiques. La co-adsorption des ions iodure sur la surface

de l'aluminium a entraîné la formation de dipôle orientés avec leurs extrémités négatives vers la solution, augmentant ainsi l'adsorption de composés pyrazinamide sur la surface de l'aluminium.

Lamia Boucherit et al.[45] ont étudié l'effet synergique des ions iodure sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans 0,5 M de H_2SO_4 par 3-(4-cyanophenylazo)-2,4-pentanedione (L) par des méthodes expérimentales et théoriques. Il a été constaté que l'addition d'iodure de potassium (KI) à une solution acide contenant l'inhibiteur stabilise l'absorption des molécules de L à la surface du métal. Le rapport de masse optimal s'est révélé être $[L] / [KI] = 1$, tandis que les valeurs du paramètre de synergie (S_θ) se sont avérées supérieures à un dans tous les cas. Il y a une approbation parfaite entre les résultats expérimentaux et le calcul théorique.

Peu de travaux concernant l'effet des ions I^- dans l'inhibition de la corrosion de cuivre dans le milieu acide. Les résultats obtenus montrent que le mélange inhibe mieux que les produits séparément [46].

D'après cette synthèse bibliographique, l'exploitation de l'inhibition de la corrosion par utilisation des phosphonates en milieu acide reste modeste. Dans ce sens, nous nous proposons de faire une étude de l'inhibition de la corrosion de cuivre en milieu acide chlorhydrique par l'utilisation d'un composé organique dérivé d'acide {Méthylènebis[(2-hydroxy-5,1,-phénylène) bisméthylène]} tétraphosphonique (ATP) vis-à-vis des ions I^- . Cette étude consiste à évaluer le pouvoir inhibiteur de la molécule en présence des ions I^- par différentes méthodes: courbe intensité-potentiel, et spectroscopie d'impédance électrochimique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [2] F. Bentiss, « hétérocycles pentaatomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrice de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de lille, France (2006).
- [3] Brahim Ladouani. H « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène », Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (2011).
- [4] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, (1994).
- [5] AFNOR « Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition » NF EN ISO 8044, Paris, AFNOR(2000) 78.
- [6] E.McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science+BusinessMedia, LLC 2010.
- [7] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion (une approche scientifique et technique), Presses Polytechniques et universitaires, Romandes 2004.
- [8] I.N. Putilova., S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic corrosion Inhibitors, Pergamon, Oxford, (1960).
- [9] www.Copperbenelux.org
- [10] www.Eurocopper.org
- [11] M. Scendo, Journal of Corrosion Science, 47, 2778–2791, 2005.
- [12] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pe, W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, A. Srhiri, and G. Mankowski, Journal of Electrochimica Acta, 47, 4339–4346, 2002.
- [13] www.Copperbenelux.org
- [14] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, Y. Wan, and J. Wu, Journal of Corrosion Science, 80, 366–373, 2014.
- [15] London Metal Exchange, 2010.
- [16] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris) 1963.
- [17] E.McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science+Business Media, LLC 2010
- [18] G. Bianchi, P. Longhi, Corrosion Science, 13 (1973) 853.

- [19] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisée, les Editions de physique, (1994).
- [20] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Corrosion Science, 46 (2004) 109.
- [21] G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret, Journal of the Institute of Metals, 23 (1920) 65.
- [22] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, and G. S. Kim, Journal of Corrosion Science, 51, 2349–2354, Oct. 2009.
- [23] M. a. Amin and K. F. Khaled, Journal of Corrosion Science, 52, 1194–1204, Apr. 2010.
- [24] Barcia, O., Mattos, O., Pebere, N., Tribollet, B., 1993. J. Electrochem. Soc. 140, 2825–2832.
- [25] Sherif, E.-S.M., Erasmus, R., Comins. Int. J. Electrochem. Sci. 7, 1884–1897, 2012.
- [26] M. M. Antonijević, S. M. Milić, and M. B. Petrović, Journal of Corrosion Science, 51, 1228–1237, 2009.
- [27] S. Deng, X. Li, and X. Xie, Journal of Corrosion Science, 80, 276–289, 2014.
- [28] A. Dafali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, and S. Kertit, Journal of Corrosion Science, 45, 1619–1630, 2003.
- [29] R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, and L. M. Mureșan, Journal of Corrosion Science, 63, 275–286, 2012.
- [30] B. Donnelly, T. C. Downie, R. Grzeskowiak, H. R. Hamburg, and D. Short, Journal of Corrosion Science, 18, 109–116, 1978.
- [31] B. Gómez, N. Likhanova, M. A. DominguezAguilar, O. Olivares, J. M. Hallen, and J. M. Martínez-Magadán, The Journal of Physical Chemistry A, 109, 8950–8957, 2005.
- [32] Hayet Brahim Ladouani mémoire de magistère « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène » L'université Mentouri de Constantine 2011, pp 10, 11.
- [33] Salima Saker mémoire de magistère « Étude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate » l'université de Bejaia 2010.
- [34] Dahia Fengal, Kahina Zemmit mémoire de master « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu H₂SO₄ 0,5M par l'acide éthylène tétraphosphonate, effet de l'ajout de CuSO₄ » l'université de Bejaia 2016.
- [35] S. Ramesh, S. Rayeswari, S. Maruthamuthu, Appl. Surf. Sci., 229, 214, 2004.
- [36] S. Ramesh, S. Rajeswari, Electrochim. Acta., 49, 811, 2004.
- [37] Sonia Djouadi, Faiza Mebarki mémoire de master « Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5M HCl par l'acide diphosphonate » L'université de Bejaia 2018.
- [38] M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, Brit. Corros. J. 34 220, 1999.

- [39] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, Corros. Sci. 41, 826, 1999.
- [40] S. SyadAzim, S. Muralidharan, S. VenkatakrishnaIyer, B. Muralidharan, T.Vasudevan, Brit. Corros. J. 33, 297, 1998.
- [41] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem. 32, 671, 2002
- [42] Lahcène Larabi, Yahia Harek mémoire de master « Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of MildSteelin 0.5 M H₂SO₄ by Poly(4-Vinylpyridine) » Université de Tlemcen 2003.
- [43] S.A. Umoren, Materials Chemistry and Physics 106, 387–393, 2007.
- [44]M. Abdallah et al, Journal of Molecular Liquids 223,1143-1150, 2016.
- [45] Lamia Boucherita, journal of Molecular Structure 31161, 22-2860, 2018.
- [46] M.A. Migahed, M.A. Hegazy, A.M. Al-Sabagh, Corrosion Science 61, 10, 2012.

CHAPITRE II
CONDITIONS ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Lorsque les phénomènes de corrosion sont plus complexes et nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et estimer l'action de l'inhibiteur utilisé [1].

Dans ce chapitre nous allons décrire les techniques et conditions expérimentales pour réaliser ce travail. La première partie est consacrée à la description de la cellule électrochimique et les conditions expérimentales, et la deuxième partie de ce chapitre porte sur la description des différentes méthodes techniques d'analyses.

II.2. Cellule électrochimique

Nous avons utilisé dans notre travail une cellule en verre (Becher), d'une contenance de 100 ml. La cellule contient l'électrolyte et trois électrodes; l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE) appelée aussi l'électrode auxiliaire (Fig. II.1). Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

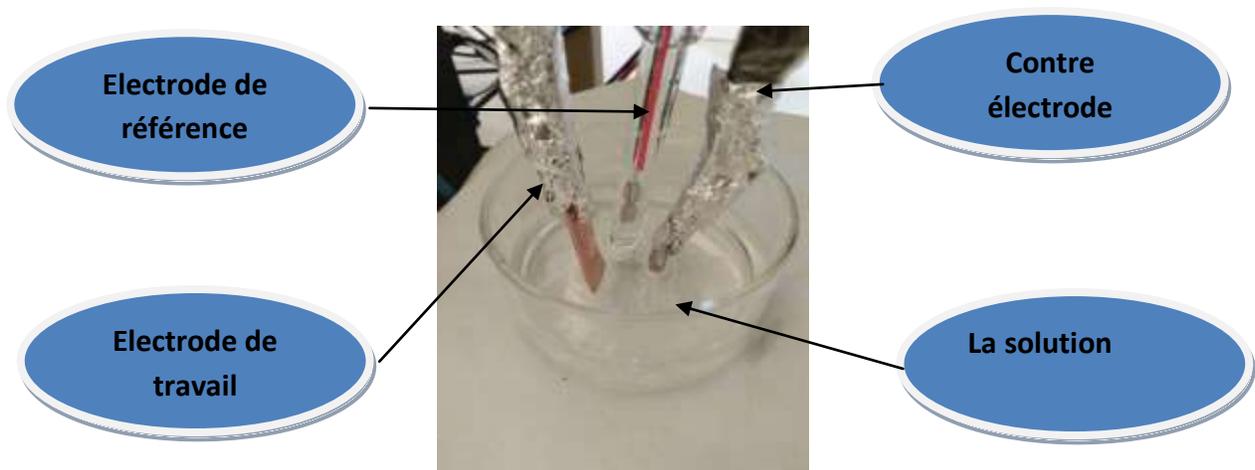


Figure II.1 : Photo de la cellule électrochimique.

II.2.1 Electrode de travail (ET)

On l'appelle alors souvent électrode redox. Ce type d'électrode est le siège d'une réaction chimique, elle constitue le site d'échange entre les électrodes et les espèces électro actives.

L'électrode utilisée dans la cellule est une plaque rectangulaire de cuivre dont la surface est de 2.3 cm^2 (Fig. II .2). La surface d'étude est la surface exposée à la solution électrolytique (1 cm).



Figure II.2. Électrode de travail en cuivre

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie manuellement aux papiers abrasifs de carbure de silicium de grade croissant: 600 et 1200. Enfin, elle est rincée abondamment à l'eau distillée et essuyée avec de papier absorbant.

II.2.2 Electrode de référence (ER)

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un Potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Au cours de notre étude, l'électrode de référence employé est une électrode au calomel à KCl saturée (ECS) et son potentiel est constant et vaut $0,2445\text{V}$ par rapport l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25C°

L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure, surtout dues aux chutes ohmiques. La figure II.3 présente l'électrode de référence.

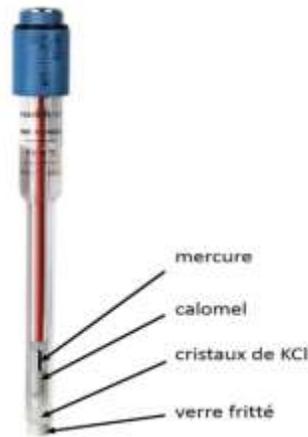


Figure II.3 : Schéma d'une électrode au calomel saturée

II.2.3 Contre électrode (CE)

Une plaque de platine de petite surface inférieure à celle de l'électrode de travail est utilisée comme électrode auxiliaire, le rôle de cette électrode est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique [2, 3].

II .3 Conditions expérimentales

II .3.1 Matériau testé

Le matériau testé dans cette étude est le cuivre à 99.9 % de pureté (Fig. II.4). Il a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses. La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'un des deux propriétés dominantes: sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part [4 ,5].

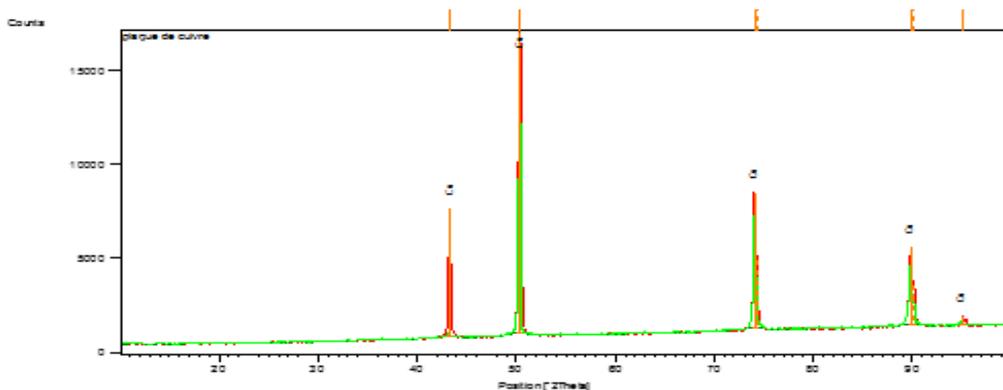


Figure II.4 : Diagramme DRX d'une plaque de cuivre.

II .3.1.1 Préparation des échantillons pour les essais étudiés

Les plaques métalliques utilisées dans les essais gravimétriques ou électrochimique ont une forme rectangle de: 3cm de longueur, 1cm de largeur, 0.1cm de l'épaisseur (surface totale exposée 2.3 cm²); et de surface utilisée dans l'étude électrochimique (l'électrode de travail) 1cm²

II .3.1.2 Préparation de l'état de surface de l'échantillon

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables. L'opération de polissage (Fig. II.5) a été effectuée avec du papier abrasif qui sont collés sur des disques mouvement de rotation rapide de différentes granulométries : 400, 600,800 et 1200, afin d'obtenir un état de surface adéquat (Fig. II.6). Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée suivi d'un séchage à l'aide d'un papier absorbant



Figure II.5: Polisseuse



Avant *après*

Figure II.6 : La plaque de cuivre utilisée au cours des essais étudiée avant et après polissage

II.3.2 Préparation des solutions électrolytiques

II.3.2.1. Solution d'acide chlorhydrique

La solution électrolytique agressive (0.5M HCl) utilisée au cours de cette étude a été préparée par dilution de l'HCl (36%-38%) avec l'eau distillée.

II.3.2.2 Solution l'iode de potassium

La solution de l'iode de potassium (KI) utilisée au cours de cette étude a été rajoutée à la solution corrosive à des concentrations allant de 0.01M à 0.15M.

II.3.2.3. Solution d'inhibiteur

La molécule utilisée au cours de ce travail, l'acide {Méthylènebis[(2-hydroxy-5,1,-phénylène) bisméthylène]} tétraphosphonique [6, 7] est représentée en figure II.7. Dans la suite du travail cette molécule sera désignée par le nom d'acide tétraphosphonique (ATP). Le composé a été rajouté à la solution corrosive à des concentrations allant de 10^{-5} M à 10^{-8} M.

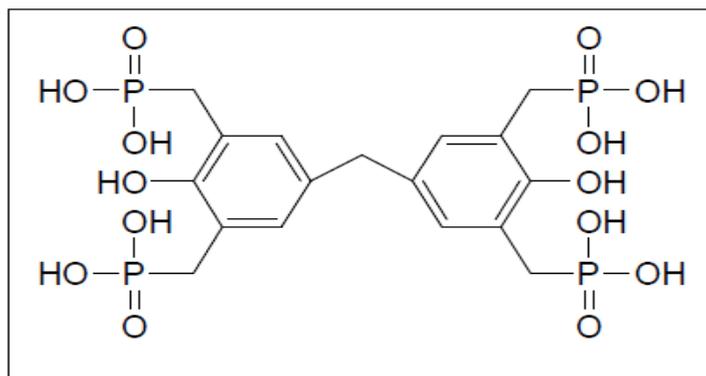


Figure II.7: Formule développée de la molécule d'acide tétraphosphonique (ATP).

II.4 Méthodes électrochimiques d'étude et de contrôle de la corrosion

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de la corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal. Parmi ces méthodes nous avons utilisé:

II.4.1 Chronopotentiométrie (potentiel à circuit ouvert) :

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (figure II.8). Il est référé par rapport à une électrode au calomel saturé. est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique [8]. Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas.

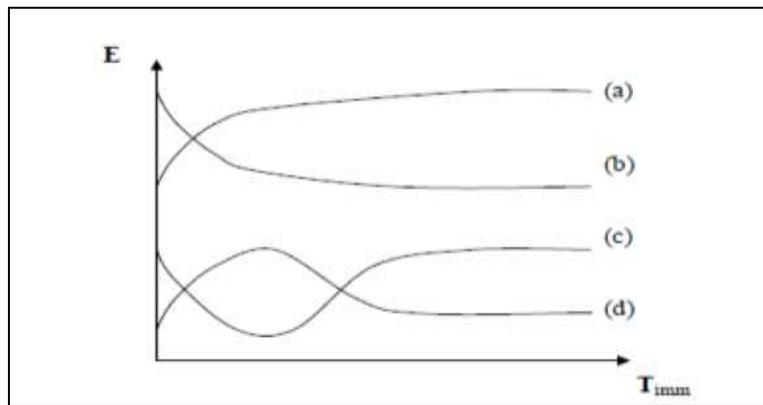


Figure II.8: Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion [8].

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque,

(d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

Dans notre cas la stabilisation du potentiel d'abandon de l'électrode de travail étudiée est atteinte après 30min d'immersion dans la solution d'électrolytique à, l'état stationnaire.

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [9].

II.4.2 Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [10].

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Dans notre étude, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par la variation automatique du potentiel de -1500 à 1500 (mV/ECS) à une vitesse de balayage de 10mV/s.

Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre.

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure II.9), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

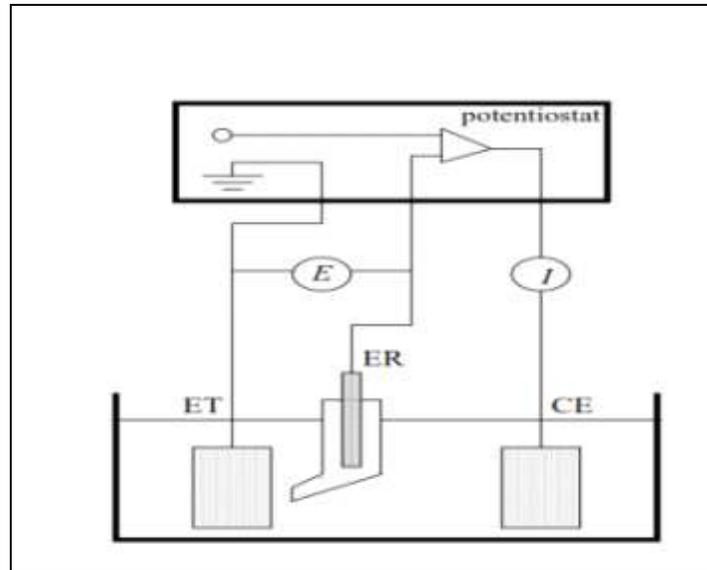


Figure II.9 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

II.4.2.1 Détermination de la densité du courant de corrosion

On peut déterminer la valeur de la densité de courant de corrosion, en extrapolant les droites de Tafel cathodique et anodique (Fig. II. 10) jusqu'au potentiel de dissolution.

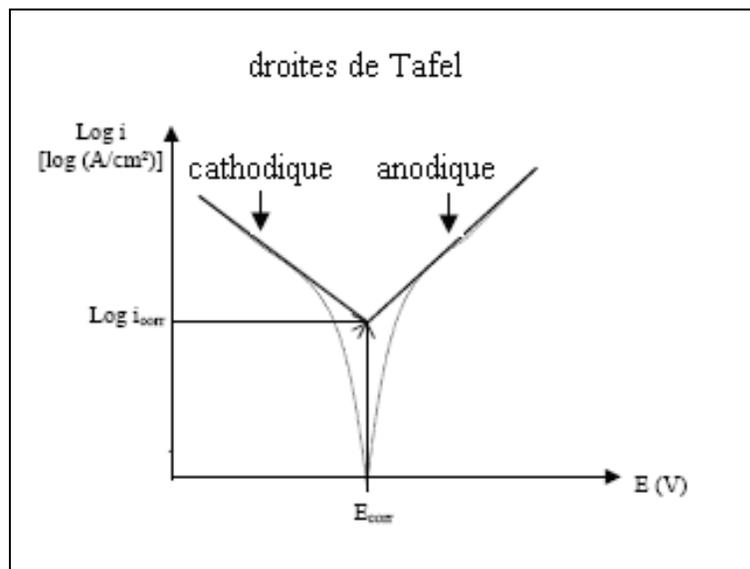


Figure II.10: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

A partir de la loi de Faraday, il est possible alors de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i_{corr} \cdot t}{n \cdot F \cdot \rho}$$

II. 1

Soit :

M : masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée (g /mol)

I : courant de corrosion (A) qui traverse la pile pendant un temps (t) (s).

F : constante de Faraday = 96500 coulombs/mole (c'est la quantité d'électricité qui correspond à une mole d'électrons).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques.

II.4.2.2 Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de la corrosion, consiste à faire un balayage de quelques millivolts (± 25 mV) ΔE autour du potentiel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. La résistance de polarisation R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe I-E au potentiel de corrosion. Elle s'exprime en fonction des coefficients de Tafel [11] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2,3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} = \frac{k'}{i_{corr}} \quad \text{II. 2}$$

Ou i_{corr} est le courant de corrosion, b_a et b_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement.

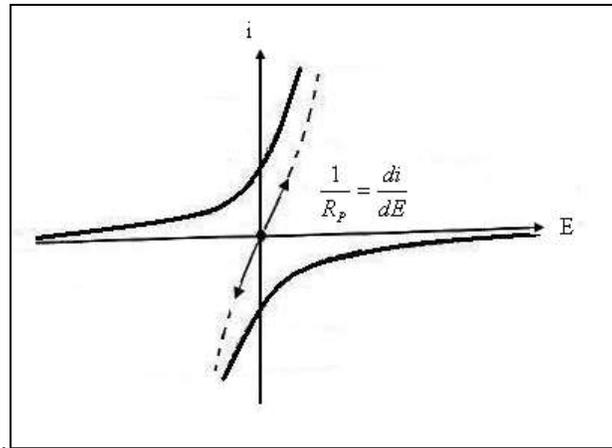


Figure II.11: Mesure de la résistance de polarisation.

II.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

Cette technique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Elle permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [12].

Lors de notre étude, les mesures d'impédances électrochimiques (EIS) ont été effectuées autour du potentiel à circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100KHz à 10mHz, avec un signal de 10mV d'amplitude sinusoïdale. L'efficacité de l'inhibition obtenue à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique (E_i (%)) est calculée en utilisant la relation [13] :

$$E_i(\%) = \frac{R_t(\text{inh}) - R_t(0)}{R_t(\text{inh})} * 100$$

II. 3

d'où :

$R_t(0)$ et $R_t(\text{inh})$: sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur étudié, respectivement.

II.5. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques est constitué :

- D'une cellule d'essai, cylindrique est surmontée d'un couvercle qui permet d'adapter:
 - une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS)
 - une électrode de platine constituée d'une plaque de platine.
 - une électrode de travail.
- Un Potentiostat/Galvanostat de type VoltaLab PGP 201 qui permet d'imposer les potentiels à l'électrode de travail en fournissant un courant entre la surface à étudier et la contre électrode.
- Un micro-ordinateur muni d'un logiciel Volta Master1 qui asservit le Potentiostat et permet l'enregistrement des courbes de polarisation.
- Un appareil de mesure de marque AutoLab intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance.



Figure II.12 :Dispositif expérimentales de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.



Figure. II.13 : Dispositif expérimentales AutoLab de mesure de l'impédance électrochimique

Références bibliographiques

- [1] A. Habchi, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20%. [en ligne] Thèse de master académique en chimie appliquée. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. Disponible sur <<http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/1532>>, 2013.
- [2] S.L.Wu,Z.D.Cui,F.He,Z.Q.Bai,S,L,Zhu,X,Yang,«characterization of the surface film formed fran carbon dioxide corrosion on N80 steel » materials letters, 58 (2004) 91076-1081.
- [3] L.Jarbert, thèse de doctorat, école doctorale Matériaux de lyon,l'institut National des sciences Appliquées de lyon (2004).
- [4] T.T. Qin, J. Li, H.Q. Luo, M. Li, N.B. Li, Corrosion Science 53 (2011) 1072–1078.
- [5] Y. Liu, S.Y. Li, J.J. Zhang, J.A. Liu, Z.W. Han, L.Q. Ren, Corrosion inhibition of biomimetic super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate, Corros. Sci. 94 (2015) 190–196.
- [6] N. Aliouane, S. Chafaa, T. Douadi, J .J. Helesbeux, M.A. Khan, J. Bouet. O. Duval. « Synthesis of nex benzylic di, tri and tétraphosphonic acids as potential chelating agents ». Phosphorus, Sulfur silicon; Relent. Elem, 2010 (accepté).
- [7] N. Aliouane, S. Chafaa, T. Douadi, J .J. Helesbeux, M.A. Khan, O. Duval, J. Bouet. « Novel polydentate phosphonic acid: protonation and stability constantes of complexes with (Fe(III) and Cu (II) in aqueous medium ». Heteroatom Chemistery. 21 (2010) 51.
- [8]E .L. Liening, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice, Process Industries Corrosion, NACE, Houston, 1986.
- [9] A.D. MERCER., « Testing techniques in corrosion inhibition », 6e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985.
- [10] M.Faustin ; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [11] D. Devilliers, M. Chemla, Transfert de charge dans les systèmes inorganiques, Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques K 830.

[12] Fiala A. 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. These doctorat d'état en chimie, Université Mentouri constantine, 2007.

[13] Tao Z, Zhang S, Li W, Hou B. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by oxo-triazole derivatives. Corros Sci 2009 ;51 :2588-95.

CHAPITRE III
PRESENTATION ET DISCUSSION
DES RESULTATS

III.1. Evaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration :

III.1.1. Suivi des potentiels d'abandon avec différentes concentrations (OCP) :

Avant chaque expérience électrochimique, la mesure de la variation de l' E_{OCP} dans le temps était évaluée pour déterminer la stabilisation du potentiel libre de l'électrode de travail. Cette étape est très importante car elle permet de définir les domaines de corrosion [1, 2]. Les courbes potentiel-temps de circuit ouvert ($E_{OCP} = f(t)$) pour l'électrode de cuivre immergée dans une solution de HCl aérée 0.5M sans et avec différentes concentrations de l'ATP allant de $10^{-5}M$ à $10^{-8}M$ à la température ambiante après 30min d'immersion sont illustrées à la Figure.III.1. Selon la littérature, la réaction de dissolution anodique du cuivre dans HCl, rapidement se produit par l'oxydation du cuivre métallique en ion cuivreux selon l'équation: $Cu \rightarrow Cu^+ + e$. Ensuite, l'ion cuivreux réagit avec l'ion chlorure de la solution qui se précipite en surface sous CuCl insoluble: $Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl$. Le CuCl formé ne protège pas suffisamment la surface de cuivre en raison de la faible cohésion, donc en combinant avec un autre ion Cl^- , il se transforme en complexe soluble de chlorure cuivreux, $CuCl_2$ selon l'équation: $CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^-$. Ainsi la dissolution du cuivre se produit. Cependant, le complexe peut s'oxyder en ions cuivriques : $CuCl_2^- \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^- + e$. La réaction cathodique dans une solution d'acide chlorure aérée est comme suit: $4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 4H_2O$. Enfin, la réaction totale de corrosion du cuivre dans les solutions de chlorure d'acide est comme suit :

$$2Cu + 4H^+ + 4Cl^- + O_2 \rightarrow 2H_2O + 4Cl^- + 2Cu^{2+}$$

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'électrode avec formation de produits de corrosion. Le potentiel est plus cathodique au début de l'immersion, et il tend à devenir légèrement plus positif en fonction du temps. Au-delà de 15min d'immersion, le potentiel de corrosion est pratiquement stable et atteint une valeur de -0,17 V/ECS, ce qui explique que la surface de métal soit totalement recouverte par une couche de produits de corrosion.

L'OCP du cuivre dans le milieu acide avec l'addition de l'inhibiteur de $10^{-5}M$ à $10^{-8}M$ se dirige vers des valeurs potentiels plus négatives, Ce déplacement peut être attribué à l'influence de l'ATP sur le processus anodique en raison de l'adsorption de ce composé sur

des sites de corrosion actifs à la surface du métal [1, 3-6]. Ces valeurs de potentiel plus négatives indiquent que l'ATP est un inhibiteur de type cathodique [1, 3].

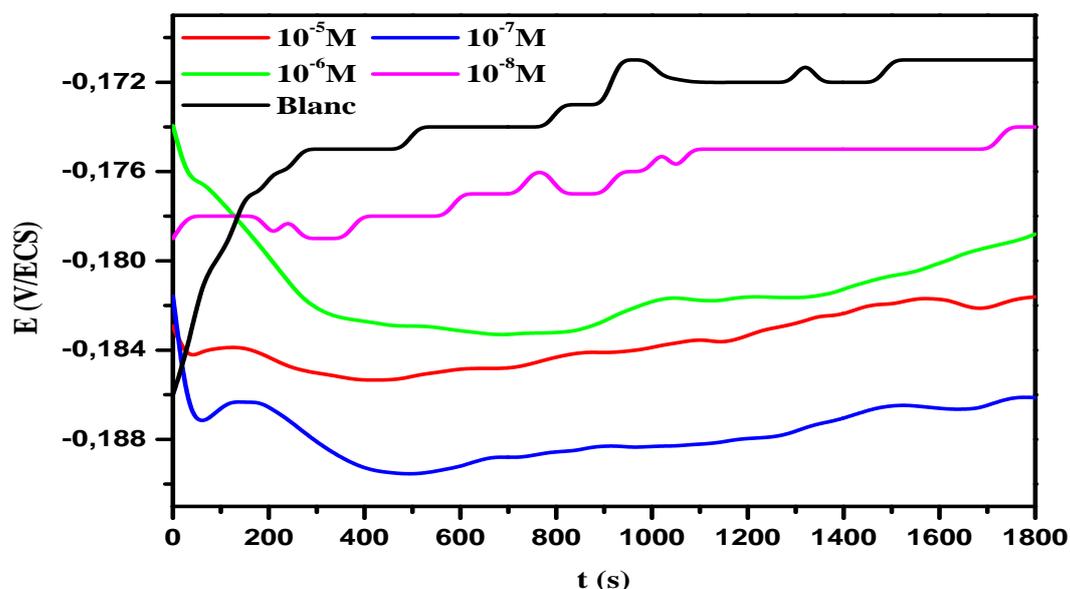


Figure.III.1.Variation des mesures E_{OCP} avec le temps pour le cuivre dans un milieu 0.5M HCl sans et avec différentes concentrations de l'ATP à 298 K.

III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont permis de comprendre les caractéristiques et la cinétique des processus électrochimiques qui se déroulent à l'interface électrode / électrolyte [7-11].

Le comportement à la corrosion de l'immersion de cuivre dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en ATP sont présentés dans la figure III.2. Ces diagrammes sont obtenus après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion.

Nous constatons clairement, sur la figure III.2, que les diagrammes d'impédances affichent une boucle capacitive évidente dans la haute fréquence et une impédance de Warburg dans la basse fréquence. La boucle capacitive est attribuée à la résistance de transfert de charge et à la capacité de la double couche à l'interface solution/métal [12]. L'impédance de Warburg suggérant que la dissolution du cuivre est partiellement contrôlée par le transport

de l'oxygène dissous vers la surface du cuivre ou des complexes chlorure-cuivre de l'interface d'électrode vers la solution [13]. En présence de l'ATP comparant avec la solution à blanc la forme de la boucle est maintenue constante pour toutes les concentrations testées, ceci indique que l'ajout de l'inhibiteur ne change pas le mécanisme de la corrosion [14].

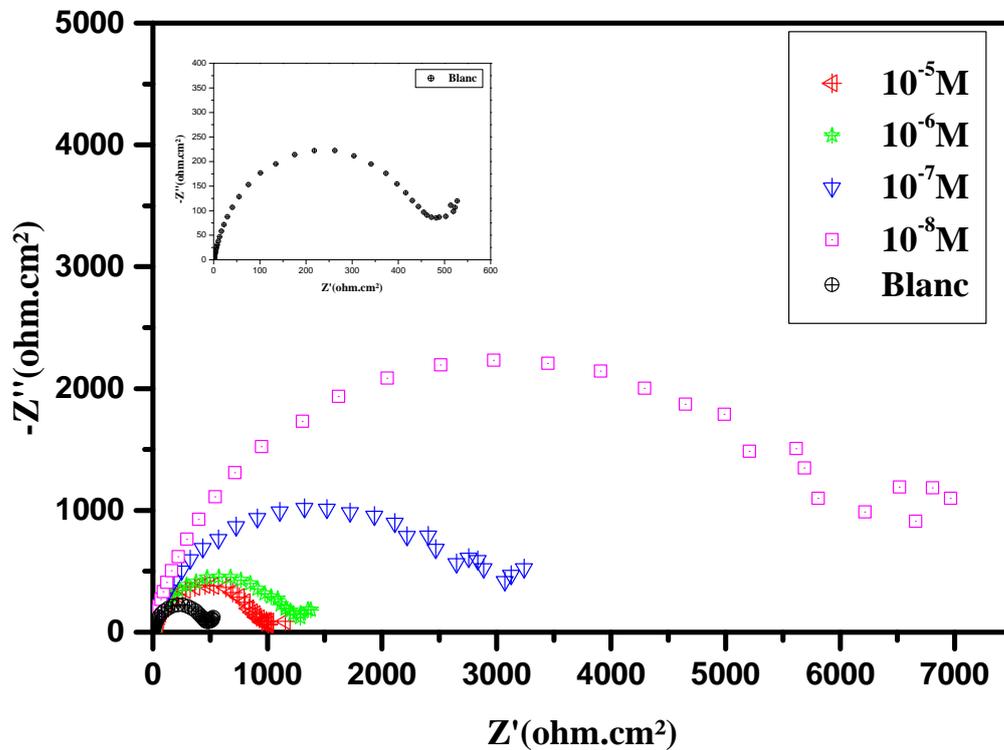


Figure III.2. Diagrammes de Nyquist de cuivre dans HCl 0.5M contenant différentes concentrations de l'ATP à 25°C.

On remarque aussi que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciel, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (cuivre). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuse [15]. Le diamètre de la boucle capacitive (F_c) augmente en raison du film relativement plus dense formé à la surface du cuivre [16,17] et augmentent avec diminution de la concentration de l'inhibiteur ATP. Indiquant la formation d'un film inhibiteur bloquant la formation du produit de corrosion [1, 18-21]. Les additifs ATP supplémentaires ont le plus

grand diamètre d'arc capacitif dans les tracés de Nyquist à 10^{-8}M , ce qui implique un meilleur effet de protection contre la corrosion du cuivre.

Selon le diagramme de Bode (Fig. III.3), une seule constante de temps est détectée, elle peut être associée au transfert de charge à l'interface. En plus, l'effet inhibiteur peut être observé à partir du module d'impédance à basse fréquence. L'augmentation dans le module d'impédance en fonction de la concentration de l'inhibiteur démontre une meilleure performance de protection.

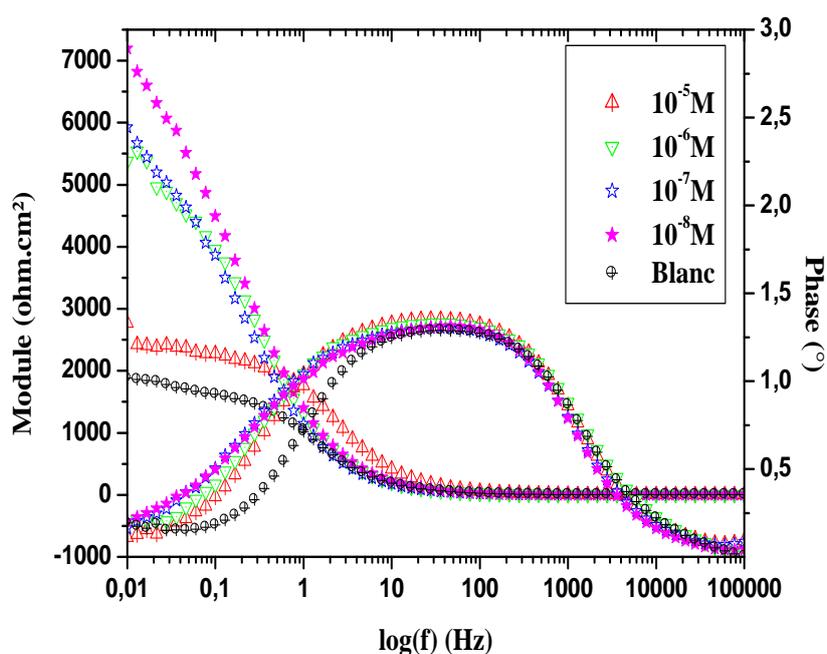


Figure III.3. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour le cuivre dans 0.5M HCl aérée en absence et en présence de différentes concentrations de l'ATP.

L'analyse des diagrammes d'impédances expérimentaux à l'aide de logiciel ZSimpwin sont modélisés par un circuit électrique équivalent qui traduit le comportement de l'interface cuivre / électrolyte (Fig. III.4).

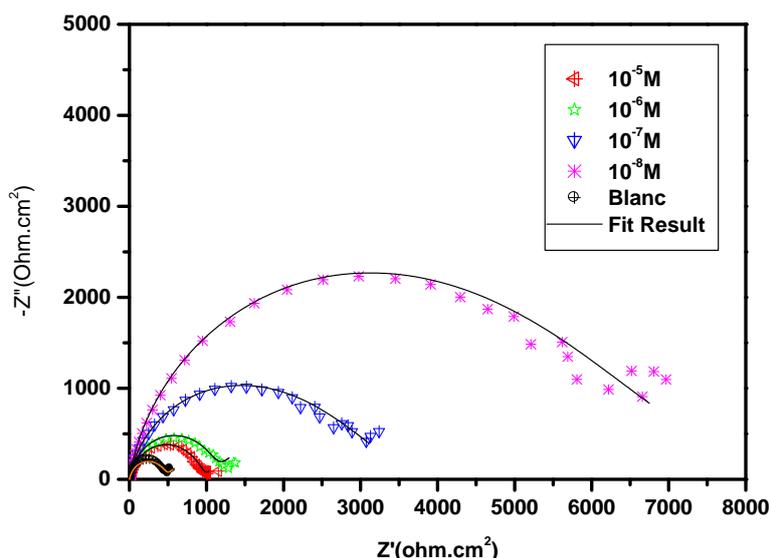


Figure.III.4.Courbes expérimentales modélisées du système Cu/électrolyte.

Les circuits équivalents utilisés pour résoudre le spectre d'impédance correspondant sont présentés dans la figure III.5.

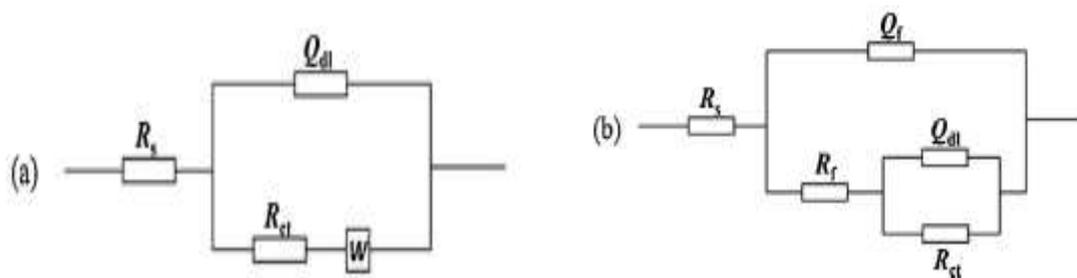


Figure III.5. Circuits équivalents du spectre d'impédance: (a) l'électrode en absence; (b) les électrodes en présence de l'inhibiteur ATP.

En circuit équivalent, R_s représente la résistance de la solution et W représente l'impédance de Warburg. R_{ct} et R_f sont la résistance de transfert de charge et la résistance de film, respectivement. R_p est la résistance de polarisation et équivaut approximativement à $R_{ct} + R_f$. Q_{dl} et Q_f sont les éléments à phase constante, qui représentent la capacité à double couche et la capacité du film, respectivement.

La valeur de la résistance de polarisation peut être déterminée sur le diagramme de Nyquist, au point d'intersection de la boucle à basse fréquence avec l'axe des réels (après soustraction de la résistance de l'électrolyte qui est négligeable devant la résistance de polarisation en présence de l'inhibiteur).

L'efficacité de protection (E_i) peut être calculée par la résistance de polarisation comme suit:

$$EI(\%) = \frac{R_P - R_{P^0}}{R_P} \times 100 \% \quad (\text{III.1})$$

R_{P^0} et R_P sont la résistance de polarisation du cuivre sans et avec addition de l'inhibiteur ATP, respectivement. Tous les paramètres cinétiques calculés à partir du circuit électrique équivalent sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau.III.1.Paramètres EIS de l'électrode en cuivre avec et sans addition de l'inhibiteur ATP après 30min d'immersion dans 0.5M HCl.

[ATP] (M)	Re ($\Omega \text{ cm}^2$)	Fc ($\Omega \text{ cm}^2$)	C _{dc} (μFcm^{-2})	R _P (Ωcm^2)	EI (%)
0	0.5888	222,49	1,522	470.1	/
10 ⁻⁵	4.485	387,45	0,430	954.1	50.728
10 ⁻⁶	6.998	450,95	0,319	1104	57.418
10 ⁻⁷	4.132	1031,28	0,041	3726	87.383
10 ⁻⁸	3.838	2234,99	0,0086	8283	94.324

D'après le tableau III.1, la variation des valeurs C_{dc} et R_p dans les solutions avec inhibiteur ATP peut être attribuée à une diminution de la constante diélectrique et / ou à une formation de la double couche électrique [22]. Les valeurs de R_p pour les électrodes en présence de l'inhibiteur ATP sont supérieures à celles en absence de l'ATP, ce qui indique que le film formé pourrait diminuer le taux de corrosion du cuivre. L'efficacité de l'inhibiteur augmente avec diminution de la concentration de l'ATP et atteint 94.324% à 10⁻⁸M.

III.1.3. Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl 0,5M aérée, en l'absence et en présence de l'ATP sont présentées dans la figure III.6. Celles-ci ont été obtenues après 30min d'immersion à E_{corr} et à une température de 25°C.

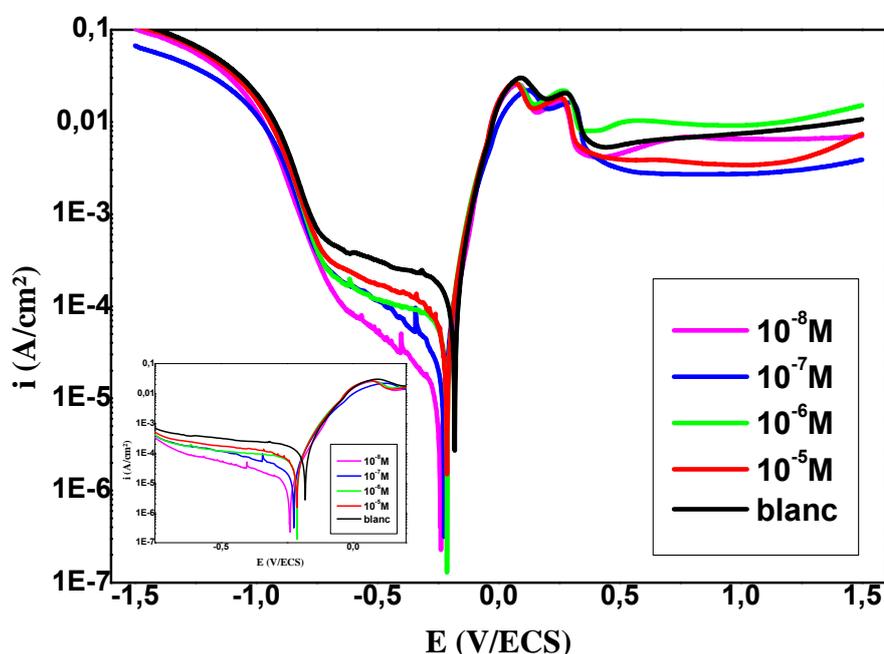


Figure.III.6.Courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre en présence de différentes concentrations de l'ATP dans HCl 0.5M à la température ambiante.

Les valeurs des paramètres électrochimiques, telles que la densité de courant (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (E_i) déduite des courbes de polarisation (Fig.III.6) en absence et en présence de l'ATP à différentes concentration sont portées dans le tableau III.2. Les paramètres i_{corr} , E_{corr} , β_c et β_a ont été déterminés à partir des tracés de Tafel à l'aide du logiciel EC-Lab.

L'efficacité inhibitrice est définie par l'équation (III.2):

$$EI(\%) = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (\text{III.2})$$

Où i_{corr° et i_{corr} sont les valeurs de densité de courant du cuivre immergé en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

De même, la vitesse de corrosion V_c ($\mu\text{m}/\text{an}$) a été obtenue comme suit:

$$V_c = \frac{i_{\text{corr}} \times k \times E_w}{d \times A} \quad (\text{III.3})$$

Où k est la constante de vitesse de corrosion ($k = 128\,800 \text{ A cm année}$, A la surface de l'électrode (cm^2), d la densité ($8,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et E_p le poids équivalent en grammes/équivalent de cuivre ($E_p = 31,75$) [23].

Tableau.III.2. Paramètres électrochimiques du cuivre dans du HCl 0.5M avec et sans ATP à différentes concentrations et efficacité d'inhibition correspondante.

[ATP] (M)	E (mV/ECS)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	V_c ($\mu\text{m}/\text{an}$)	EI (%)	Θ
0	-180,031	161,601	88,3	943,1	217,229	805,275	/	/
10^{-5}	-214,8	76,486	86,6	668,9	435,847	381,125	52,669	0,52669
10^{-6}	-214,831	73,208	85,4	1382	477,673	364,8	54,698	0,54698
10^{-7}	-224,574	33,464	73,1	529,2	834,485	166,75	79,292	0,79292
10^{-8}	-239,856	13,488	71,6	419,7	1971,650	67,2	91,653	0,91653

D'après les courbes de Tafel obtenues et les résultats du tableau III.2, il apparaît que E_{corr} et l'ensemble des courbes évoluent vers des potentiels plus négatifs avec les différentes concentrations d'inhibiteur, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'OCP. En présence de l'inhibiteur dans la solution, les valeurs de la densité i_{corr} montrent une diminution remarquable par rapport au blanc ($161,601 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour le blanc et $13,488 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour l'ATP 10^{-8}M), ce qui entraîne une diminution de la V_c et de l'augmentation simultanée en efficacité d'inhibition, indiquant que l'ATP retardent la vitesse de corrosion de l'électrode de cuivre dans les solutions de HCl [24]. Cette diminution de i_{corr} et l'augmentation de l'EI (%) (Sa valeur maximale, 91,653%, à 10^{-8}M), approuvées par les mesures de l'EIS, peuvent être

attribuées à l'adsorption de composés organiques de l'ATP sur la surface métallique, ce qui conduit au blocage des sites actifs et réduit l'attaque des ions chlorure à l'interface métal-acide [25-27]. De plus, l'effet intermoléculaire synergique des différents composés actifs présents dans l'ATP peut améliorer davantage l'inhibition de l'inhibiteur testé [25]. Comme on peut le constater, toutes les branches anodiques des courbes de Tafel β_a sont parallèles et il n'y a pas de grande différence en l'absence et en présence de l'inhibiteur indiquant que le mécanisme des réactions anodiques n'a pas changé. En revanche, un changement remarquable a été observé entre les branches cathodiques β_c (-943,1 mV/déc) pour le blanc et (-419,7mV /déc) pour une concentration de 10^{-8} M de l'ATP ceci indique que les réactions cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur au milieu corrosif [28]. Suite aux déplacements de potentiel de corrosion et de densité de courant, nous pouvons conclure que l'ATP est classé comme type inhibiteur cathodique. Ceci est en accord avec les mesures OCP.

III.2 Etude de l'effet de l'ajout de KI sur la corrosion du cuivre en milieu HCl :

Il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence des halogènes dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié dans le cas de l'influence des ions iodures, par différents auteurs.

III.2.1. Suivi des potentiels d'abandon avec différentes concentrations de KI (OCP) :

La variation du potentiel de circuit ouvert d'électrode de cuivre immergée dans 0.5M HCl en présence de KI à différentes concentrations (0,15; 0,1; 0,02 et 0,01M) pendant 30 min est illustrée à la figure III.7.

L'analyse de ces courbes montre que la présence d'ion I⁻ en solution influe sur les valeurs du potentiel, ils se déplacent vers les valeurs les plus nobles. Ceci, montre l'existence d'un effet des ions I⁻ sur les produits de corrosion.

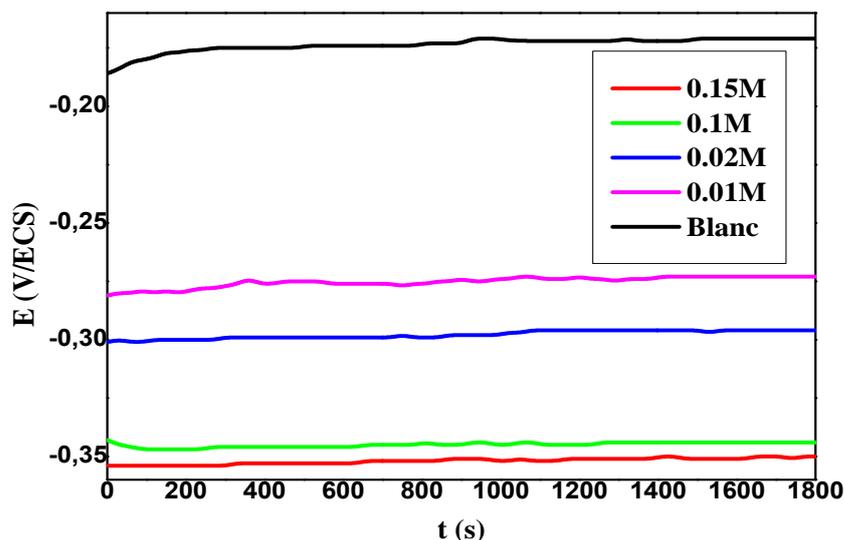


Figure.III.7. Variation des mesures E_{OCP} avec le temps pour le cuivre dans un milieu 0.5M HCl sans et avec différentes concentrations de KI à 298 K.

III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

Les mesures d'impédance électrochimiques ont été effectuées en variant la concentration de KI après 30min d'immersion dans 0,5MHCl aéré.

Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diagramme de Nyquist et Bode (figure.III.8 et figure.III.9). En présence de KI comparant avec la solution à blanc la forme de la boucle est maintenue constante pour toutes les concentrations testées, ceci indique que l'ajout de KI ne change pas le mécanisme de la corrosion. On distingue deux boucles plus ou moins bien définies, une boucle capacitive aux hautes fréquences et une deuxième boucle aux faibles valeurs de la fréquence. La première boucle est représentative du transfert de charge et la deuxième est attribuée au transport de matière à travers la couche de produits de corrosion.

Les paramètres cinétiques déduits de ces digrammes sont regroupés dans le tableau III.3.

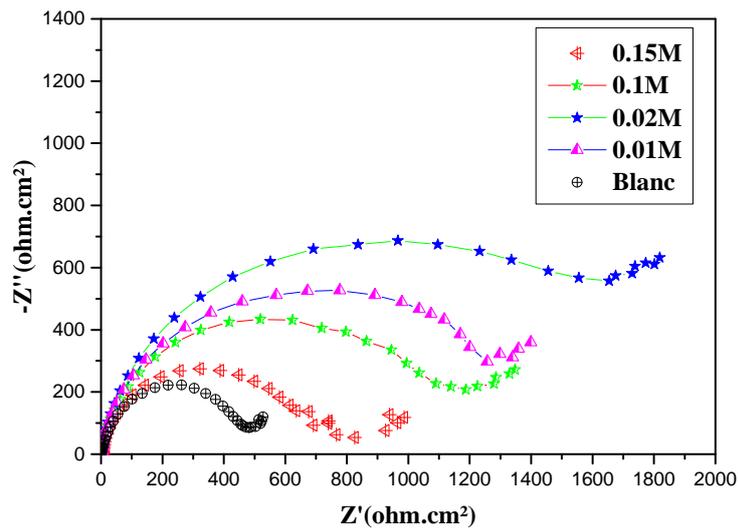


Figure III.8. Diagrammes de Nyquist de cuivre dans HCl 0.5M contenant différentes concentrations de KI à 25°C.

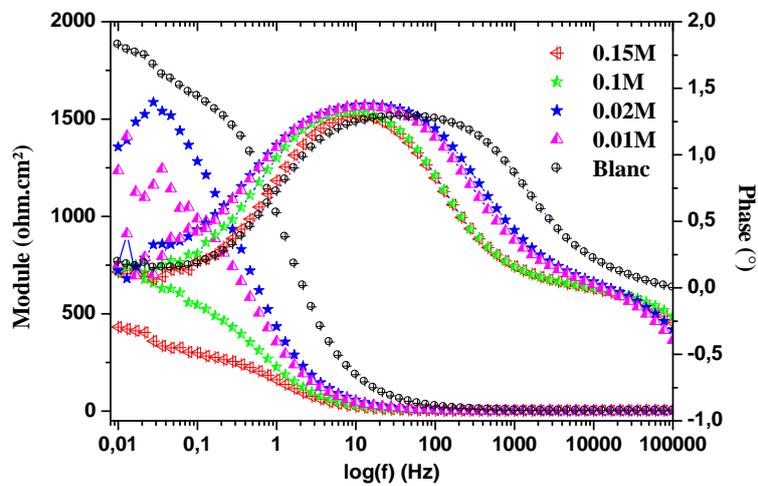


Figure III.9. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour le cuivre dans 0.5M HCl aérée en absence et en présence de différentes concentrations de KI.

Tableau.III.3. Paramètres électrochimiques obtenus par mesure de SIE du cuivre dans HCl 0.5 M en présence de KI à différentes concentrations.

[KI] (M)	Re ($\Omega.cm^2$)	F _c ($\Omega.cm^2$)	C _{dc} ($\mu F cm^2$)	R _p ($\Omega.cm^2$)	EI (%)
0	0.5888	222,49	1,522	470,1	/
0.15	4.545	274,45	0,753	770	38,948
0.1	5.511	436,27	0,307	1188,84	60,457
0.02	3.927	690,16	0,139	1653,4	71,567
0.01	8.975	531,03	0,238	1258,34	62,641

D'après ces résultats, nous pouvons constater que :

- La présence des ions I^- en solution influe clairement sur le comportement de corrosion de cuivre.
- Les valeurs de R_{ct} augmentent avec diminution de la concentration de KI jusqu'à la valeur optimale de 0.02M.
- L'efficacité EI évolue de la même manière que R_{ct} . À la concentration de 0.02M des ions I^- , l'efficacité atteint une valeur maximale de 71,567%.

III.2.3. Courbes de polarisation :

Le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations de KI est montré sur les figures III.10.

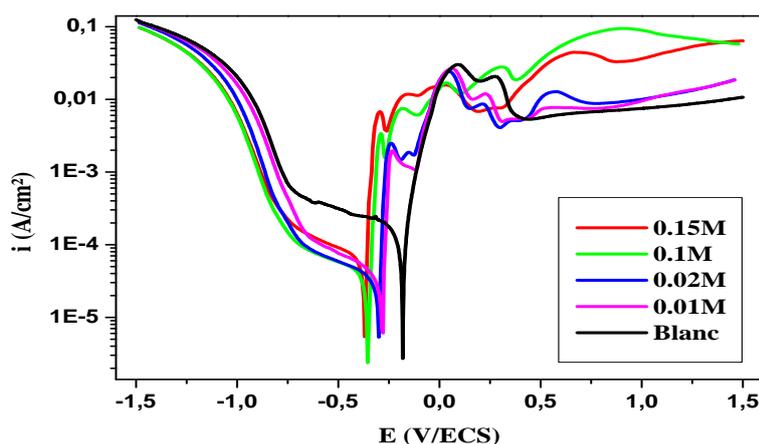


Figure.III.10. Courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5M aérée en présence de KI à différentes concentrations.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité d'inhibition EI (%) pour différentes concentrations de KI sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau.III.4. Paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de cuivre dans HCl 0.5 M en présence de KI à différentes concentrations.

[KI] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	EI (%)
0	-179	188,897	-1540,858	88,026	214,884	/
0.15	-369	115,306	26,701	-896,317	183,223	38,958
0.1	-354	74,169	28,382	-1004,067	294,168	60,735
0.02	-305	50,125	26,737	-835,42	341,896	73,464
0.01	-287	73,363	25,134	-703,209	287,907	61,162

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- L'ajout des ions Γ au milieu agressif induit une diminution du courant cathodique par contre il influe très peu sur le courant partiel anodique. Ces résultats indiquent que l' Γ agit essentiellement sur la réaction cathodique et peut être considéré comme inhibiteur cathodique. Nous remarquons aussi que les densités de courant i_{corr} diminuent avec diminution de la concentration en KI: i_{corr} est de l'ordre de 188.897 mA/cm^2 à blanc et atteint une valeur de $50,125 \text{ mA/cm}^2$ avec une efficacité de $73,464\%$ pour 0.02 M de Γ .

- La diminution du taux de corrosion ainsi que le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives peut être dû à l'adsorption des ions Γ à la surface de cuivre. Ceci est en accord avec les mesures OCP.

En conclusion, la spectroscopie d'impédance et les courbes $E=f(I)$ montrent que la présence d' Γ à une concentration de 0.02 M permet d'avoir le meilleur taux d'efficacité inhibitrice de la corrosion de cuivre en milieu $\text{HCl } 0,5 \text{ M}$.

III.3. l'influence de la concentration de KI sur l'efficacité inhibitrice de l'ATP:

Dans le but d'améliorer les performances de la molécule de phosphonate à faibles concentrations, l'ajout d'un autre inhibiteur (effet de synergie) au milieu électrolytique est l'une des méthodes les plus appropriées. Cette étude est consacrée à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de l'ATP (10^{-5} et 10^{-8} M) dans le milieu corrosif $\text{HCl } 0,5 \text{ M}$ et à différentes concentrations de KI. Les mêmes techniques expérimentales seront utilisées dans cette partie où nous étudierons comment la présence des ions Γ modifie certains paramètres électrochimiques et perturbe le système cuivre/ATP/ $\text{HCl } 0,5 \text{ M}$.

III.3.1. Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps :

Les courbes de potentiel libre de cuivre dans le milieu acide chlorhydrique à 0.5 M en absence et en présence du mélange binaire à différentes concentrations sont enregistrées sur la figure III.11 (a, b).

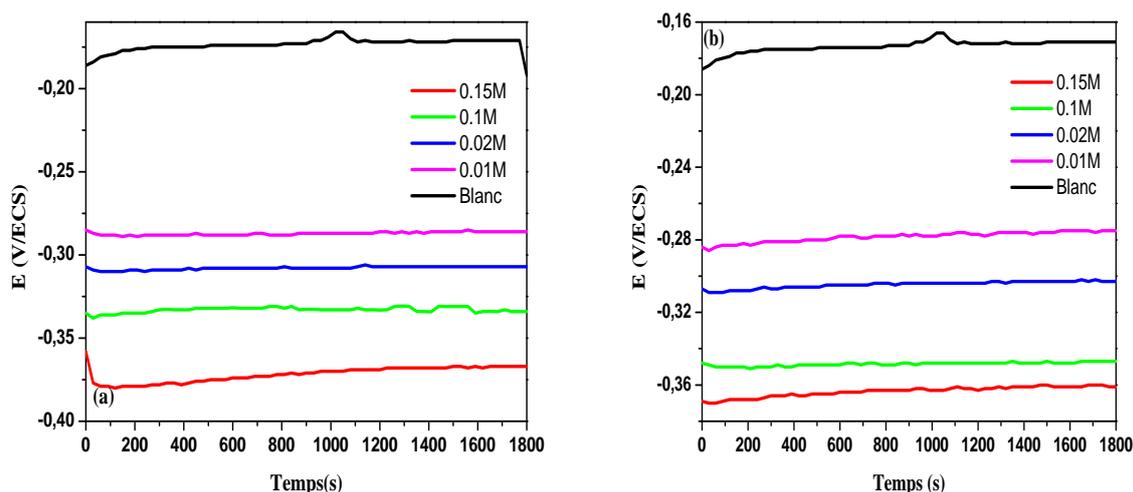


Figure III.11. Evolution du potentiel d'abandon d'une électrode en cuivre au dans HCl 0.5 M, sans et avec le mélange binaire après 30 minute d'immersion avec différentes concentration de I^- , (a) $[ATP] = 10^{-5} M$; (b) $10^{-8} M$.

L'analyse de ces courbes montre que la présence d' I^- en solution influe sur les valeurs du potentiel, ils se déplacent vers les valeurs les plus nobles. Ceci, montre l'existence d'un effet bénéfique de synergie entre l'ATP et le KI.

III.3.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique :

L'étude de l'action inhibitrice de l'ATP, en présence de différentes concentrations de KI, sur la corrosion de cuivre en milieu HCl 0,5M est effectuée à $25^\circ C$, par spectroscopie d'impédance après une durée d'immersion de 30min. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diagramme de Nyquist et de Bode (figure III.12 (a, b) et figure III.13 (a, b)).

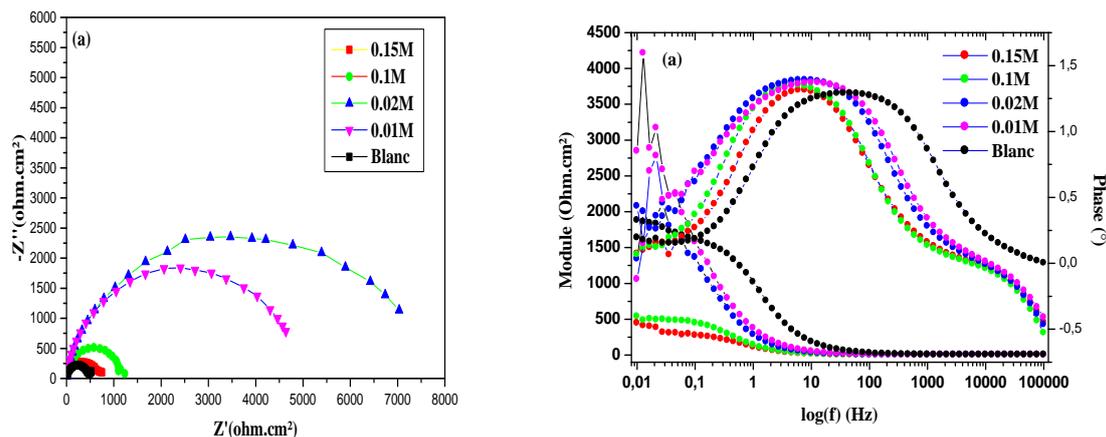


Figure III.12. Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de 10^{-5} M d'ATP avec différentes concentrations de KI.

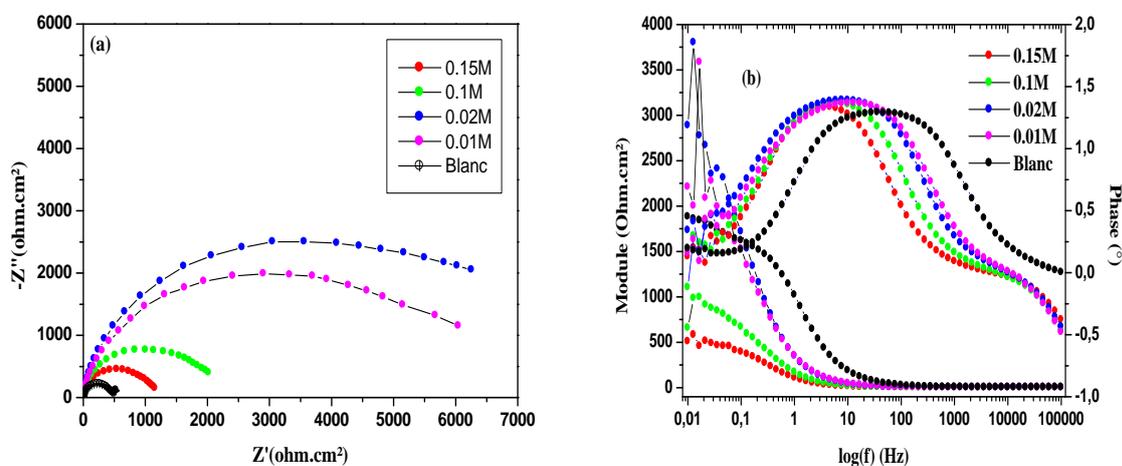


Figure III.13. Diagramme d'impédance de Nyquist (a) et le Bode (b) pour une concentration de 10^{-8} M d'ATP avec différentes concentrations de KI.

Les paramètres impédancemétriques issus de cette étude et l'efficacité inhibitrice en présence des différentes concentrations de KI et de l'ATP sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres électrochimique de cuivre dans le milieu HCl 0.5 M en absence et présence du système binaire ATP/I à différentes concentrations.

[ATP] (M)	[KI] (M)	Re (Ωcm^2)	Fc (Ωcm^2)	C (μFcm^2)	R _p (Ωcm^2)	EI (%)
0	0	0.5888	222,49	1,522	470,1	/
10 ⁻⁵	0.15	3.392	299,48	0,8336	637.8	26.293
	0.1	3.658	518,51	0,278	1101	57.302
	0.02	4.19	2369,09	0,0085	7907	94.054
	0.01	3.69	1850,57	0,015	5584	91,581
10 ⁻⁸	0.15	4.773	475,09	0,305	1096	57.107
	0.1	3.88	777,77	0,068	2984	84.245
	0.02	4.11	2521,07	6,449E-5	979375	99.952
	0.01	3.62	1973,18	0,015	5280	91.096

D'après ces résultats, nous pouvons constater que :

- La présence de l'I en solution influe clairement le comportement inhibiteur de l'ATP.
- La valeur de R_p au système 10⁻⁵M et 10⁻⁸M d'ATP + 0.02M d'I est la plus importante.
- L'efficacité inhibitrice évolue de la même manière que R_p. Au système 10⁻⁸M d'ATP + 0.02M d'I, l'efficacité atteint une valeur maximale de 99.99%. Ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption conjointe des anions I⁻ et de l'ATP à la surface de cuivre. Ainsi, l'effet de synergie entre l'ATP et les ions I⁻ vient d'être confirmé par cette méthode transitoire.

III.3.3. Courbes de polarisation :

Le tracé des courbes de polarisation, en absence et en présence du système ATP/I est montré sur les figures III.14 (a) et (b). La résistance de polarisation, le courant de corrosion de cuivre ainsi que l'efficacité inhibitrice sont déterminés dans HCl 0.5 M en présence de l'ATP (10⁻⁵M et 10⁻⁸M) et à différentes concentrations de KI sont rassemblées dans le tableau III.6.

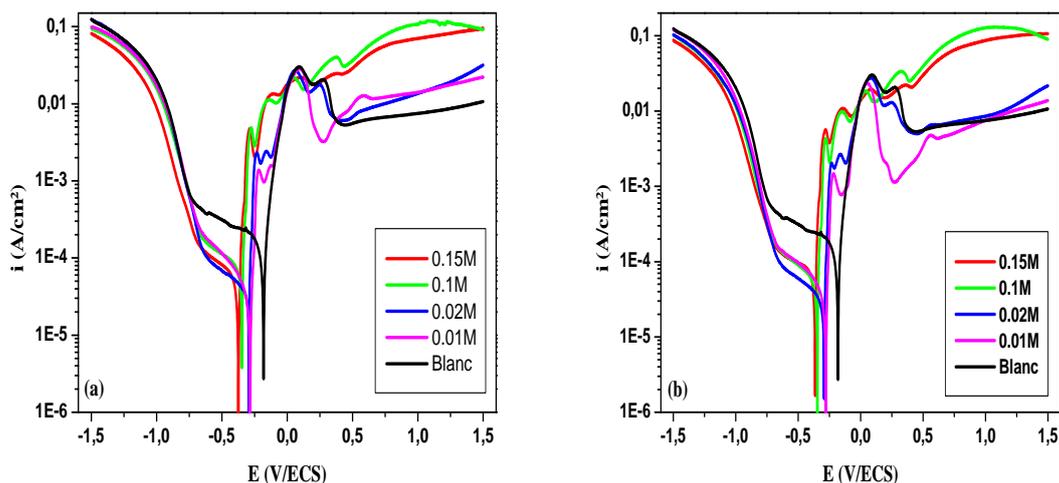


Figure.III.14. Courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl 0.5 M en présence de KI à différentes concentrations et de l'ATP à $10^{-5}M$ (a) et 10^{-8} (b).

Tableau.III.6. Paramètres de polarisation de cuivre dans HCl0.5 M contenant l'ATP à $10^{-5}M$ et $10^{-8}M$ en présence de KI à différentes concentrations.

[ATP] (M)	[KI] (M)	E (mV/ECS)	i ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	Rp ($\Omega.cm^2$)	EI (%)	Θ
0	0	-179,981	188,897	-1540,858	88,026	214,884	/	/
10^{-5}	0.15	-373	130,629	-554,433	37,112	355,615	30,846	0,30846
	0.1	-346	74,203	-843,966	30,073	182,719	60,717	0,60717
	0.02	-294	0,315	-770,702	26,554	320,439	89,245	0,89245
	0.01	-283	30,18	-523,079	36,152	373,733	84,023	0,84023
10^{-8}	0.15	-364	61,941	-1203,526	32,581	202,385	67,209	0,67209
	0.1	-347	31,577	-644,972	30,073	265,907	83,283	0,83283
	0.02	-293	4,58	-727,513	26,874	384,183	97,575	0,97575
	0.01	-279	9,12	-705,438	33,912	335,839	95,171	0,95171

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons constater que l'addition de KI s'accompagne d'une nette diminution du courant de corrosion et d'une augmentation de la

résistance de polarisation. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre l'ATP et les ions Γ . Le maximum de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 0.02M et toute augmentation ultérieure de la concentration de KI est accompagnée par une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice.

Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives peut être dû à l'adsorption des ions Γ à la surface de cuivre et par suite, l'adsorption de l'ATP est favorisée aux faibles potentiels. L'effet de synergie entre l'ATP et Γ peut être expliqué par le fait que l'addition de Γ stabilise l'adsorption de l'ATP à la surface de cuivre.

III.4. Effet de synergie entre l'ATP et les ions Γ :

Les courbes de polarisations de cuivre, en milieu HCl 0.5M aéré avec KI à 0.02M et pour différentes concentrations de l'ATP sont illustrées par la Figure.III.15. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes sont données dans le tableau III.7.

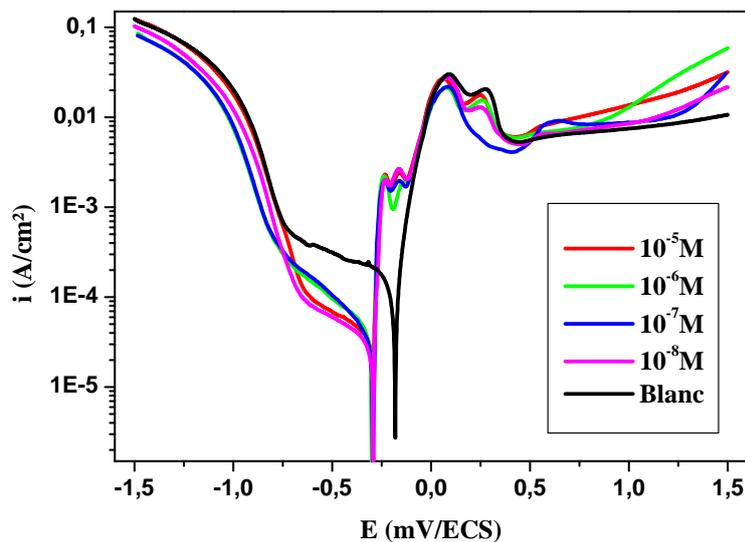


Figure.III.15. Courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl0.5 M en présence de L'ATP à différentes concentrations et de KI à 0.02M.

Tableau.III.7. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus par mesure de polarisation de cuivre dans HCl 0.5 M en présence de l'ATP à différentes concentrations et de KI à 0.02M.

[ATP] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	EI (%)	Θ
0	-179,981	188,897	-1540,858	88,026	214,884	/	/
10^{-5}	-294	20,315	-770,702	26,554	320,439	89,245	0,89245
10^{-6}	-301	47,293	-636,698	29,813	287,546	74,96	0,7496
10^{-7}	-294	26,058	-479,707	19,744	223,496	86,205	0,86205
10^{-8}	-293	4,58	-727,513	26,874	384,183	97,575	0,97575

Nous constatons à partir du tableau III.6, d'une part, une augmentation de l'efficacité inhibitrice par rapport à celle du ATP seul et, d'autre part, un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives sous l'effet de la présence de KI. Ce résultat peut être expliqué par l'adsorption des ions Γ à la surface de cuivre qui a pour conséquence de favoriser celle de l'ATP aux faibles potentiels. L'effet de synergie entre l'ATP et les ions Γ est mis en évidence aussi par les valeurs de la résistance de polarisation qui augmentent sensiblement comparées à celle relatives au ATP seul ou à KI seul. Ceci peut être dû au fait que l'ajout de KI stabilise l'adsorption de l'ATP à la surface de cuivre. Cette stabilisation apparaît grâce aux interactions électrostatiques entre les ions Γ et l'ATP. Toutefois, il est possible que le rechargement négatif de la surface du métal ne soit pas l'unique cause de l'effet de synergie. En effet, d'après Frumkin, la chimisorption des anions peut rendre l'électrode partiellement hydrophobe. De plus, Aramaki a souligné que l'adsorption des bases molles telles que les ions Γ a pour effet de rendre la surface de l'électrode plus molle. Aussi, ces deux facteurs ont pour conséquence de faciliter l'adsorption sur le métal de larges molécules organiques telles que l'ATP. D'autre part, il est utile de noter que les composés organiques sont capables de provoquer des interactions molles c'est à dire des liaisons covalentes à travers leurs électrons π ou leurs liaisons insaturées.

III.4.1. Calcul du facteur de synergie

L'effet de synergie est défini comme étant le renforcement de l'action inhibitrice de la corrosion d'un composé habituellement utilisé en forte ou en faible concentration par ajout

d'un autre composé en faible concentration. Dans notre cas, nous avons essayé de calculer le facteur de synergie à partir de l'équation ci-dessous en utilisant les rendements d'inhibition déduits des diagrammes d'impédance pour le mélange $10^{-8}M$ de l'ATP + $0.02M$ d' Γ :

$$S = \frac{1 - \Theta_{1+2}}{1 - \Theta_1 - \Theta_2}$$

Avec :

$$\Theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 * \theta_2)$$

θ_1 : est le recouvrement de l'inhibiteur 1

θ_2 : est le recouvrement de l'inhibiteur 2

θ_{1+2} : est le recouvrement des deux inhibiteurs (1 et 2) combinés.

Après calcul nous avons trouvé une valeur de 1.48 pour le système $10^{-8}M$ de l'ATP + $0,02M$ de Γ . On remarque que la valeur de S est supérieur à l'unité on peut dire qu'il y'a un effet de synergie entre les deux inhibiteurs.

III.5. L'isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Afin de confirmer l'hypothèse que l'action des inhibiteur ATP, KI et ATP+KI est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relevé des courbes de polarisation, nous avons essayé de corrélérer les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption. Différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin (équation III.3, III.4, III.5) ont été testé afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (tableau III.8).

$$\theta/(1-\theta) = KC_{inh} \quad (C_{inh}/\theta = 1/K + C_{inh}) \quad (III.3) \quad \text{Isotherme de Langmuir}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (III.4) \quad \text{Isotherme de Temkin}$$

$$\theta/(1-\theta) \exp(-a\theta) = KC_{inh} \quad (\Theta = \frac{-1}{2a} \ln K - \frac{1}{2a} \ln C_{inh}) \quad (III.5) \quad \text{Isotherme de Frumkin}$$

Sachant que C_{inh} concentration de l'inhibiteur, θ taux de recouvrement de la surface par inhibiteur et K coefficient d'adsorption.

Θ représente la fraction de sites occupés de la surface :

$$\Theta = N_i / N_0$$

N_i nombre de sites occupés par l'espèce adsorbée et N_0 nombre total de sites par unité de surface.

Tableau III.8. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorptions (Langmuir, Temkin et Frumkin) des trois inhibiteurs (ATP, KI et ATP+KI).

Isotherme d'adsorption	Coefficient de corrélation R		
	ATP	KI	ATP+KI
Langmuir	0.97245	0.99474	0.82777
Temkin	0.95337	0.76347	0.43008
Frumkin	0.87245	0.84968	0.48513

Le choix de l'isotherme convenable (Langmuir) qui se présente graphiquement (Figure III.16) comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R).

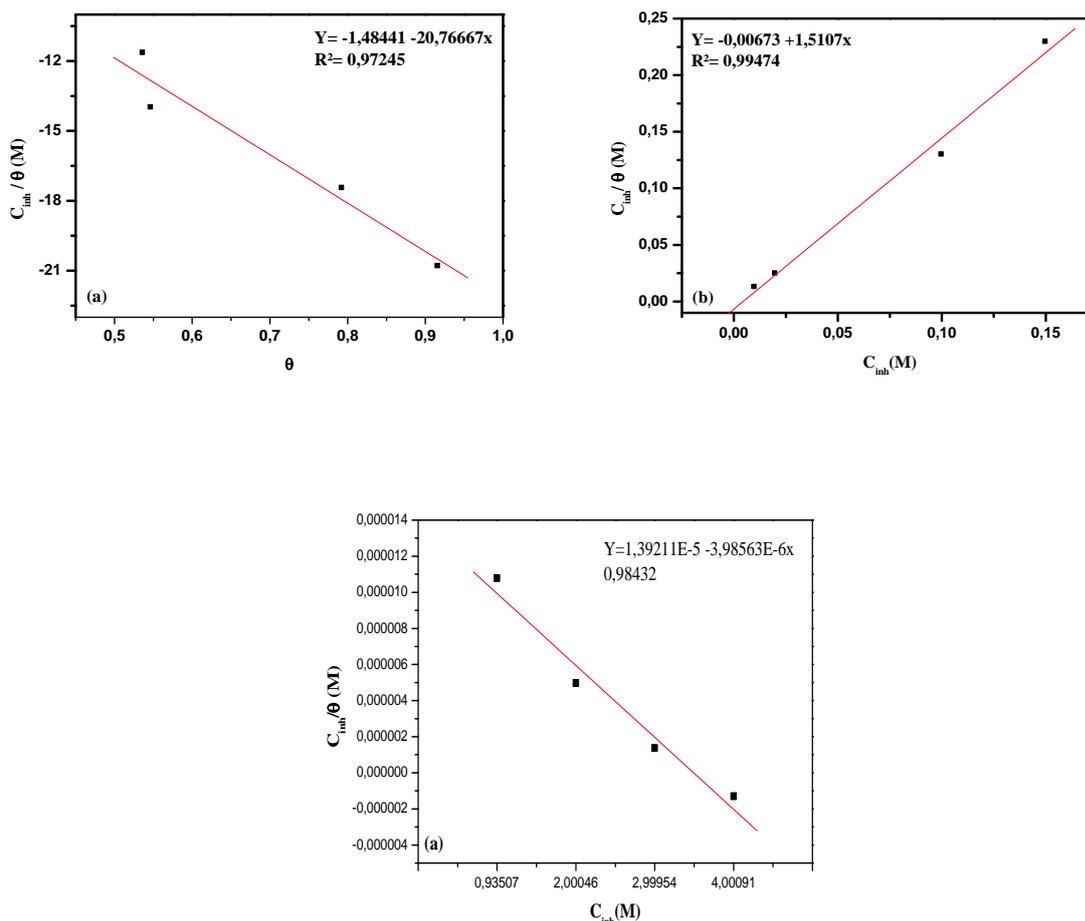


Figure III.16. Isotherme d’adsorption de Langmuir pour les différents inhibiteurs (a) ATP, (b) KI et (c) ATP+KI.

Le modèle d’isotherme d’adsorption de Langmuir suppose qu’il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu’une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l’énergie d’adsorption est considérée comme constante. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, La valeur de la constante d’équilibre (K_{ads}) a été calculée. K_{ads} est liée à l’énergie libre standard d’adsorption ΔG°_{ads} par l’équation suivante [29]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -2.303 RT \log(55.5K_{ads})$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}). Les valeurs de K_{ads} et l'énergie libre $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont illustrés sur le tableau III.9.

Tableau III.9. Les paramètres d'isotherme d'adsorption :

Inhibiteurs	K_{ads} (L mol^{-1})	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mole)
ATP	$7,816 \times 10^5$	-43.577
KI	$1,485 \times 10^5$	-39.461
ATP+KI	7.658×10^4	-37.820

L'adsorption est physique lorsque les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, voisines de -20 KJ mol^{-1} ou moins négatives, alors que l'adsorption est chimique lorsque les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ proches de -40 KJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique [30].

Selon les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ obtenues nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Pour les différents l'inhibiteur, la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ est proche de -40 KJ.mol^{-1} , l'adsorption est liée au transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique).
- La valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Références Bibliographiques :

- [1] A. Jmiai, B. El Ibrahim, A. Tara, R. Oukhrib, S. El Issami, O. Jbara, L. Bazzi, M. Hilali, cellulose 10.1007 (2017) s10570-017-1381.
- [2] H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6359–6366.
- [3] K.M. Ismail, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7811–7819.
- [4] Shi M., Ling J., Hong Q, Nian B. An example of green copper corrosion inhibitors derived from flavor and medicine: Vanillin and isoniazid. *Journal of Molecular Liquids* . (2017) 242:822–830
- [5] E.S.M. Sherif, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 891–899.
- [6] H. Saifi, M.C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B. Talhi, , *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 661–669.
- [7] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, H. Mohammad Shiri, , *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 444–451.
- [8] A.S. Fouda, H.E. Megahed, N. Fouad, N.M. Elbahrawi, *J. Bio Tribo-Corros.* 2 (2016) 16.
- [9] S.A. Umoren, Z.M. Gasem, I.B. Obot, , *Anti-Corros. Methods Mater.* 62 (2015) 19–28.
- [10] A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, Y. Karzazi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 270–277.
- [11] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, *Corros. Scin* 92, 287–300, 2015.
- [12] D. Q. Zhang, L.X. Gao, G.D. Zhou, *Corros. Sci.* 46 (2004) 3031–3040.
- [13] J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 111–121.
- [14] S.S. Abd El-Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Mater. Chem. Phys.*, 70, 64 (2001).
- [15] S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 1137 (2003).
- [16] S.S. Abd El-Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Mater. Chem. Phys.*, 70, 64 (2001).
- [17] S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 1137 (2003).
- [18] M.A. Deyab, *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 384–389.
- [19] M.A. Deyab, R. Essehli, B. El Bali, *RSC Adv.* 5 (2015) 64326-64334.

- [20] Y. Qiang, S. Zhang, S. Yan, X. Zou, S. Chen, *Corros. Sci.* 2017.
- [21] A. Pradityana, Sulistijono, A. Shahab, L. Noerochim, D. Susanti, *Int. J. Corros.* 2016.
- [22] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, *Corros. Sci.* 92 (2015) 287–300.
- [23] E.M. Sherif, S. M. Park, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4665–4673.
- [24] M.A. Deyab, *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 384–389.
- [25] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1294–1305.
- [26] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, *Mater. Lett* 60 (2006) 2840-2843.
- [27] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292–301.
- [28] P. Kalaiselvi, S. Chellammal, S. Palanichamy, G. Subramanian, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 643–648.
- [29] S.A.Umoren. al, « *materials chemistry and physics* 106 (2007) 387-393
- [30] M. Abdallah, *Corros. Sci.* 44 (2002) 717

Conclusion générale

Le travail que nous avons réalisé dans ce mémoire s'articule autour de l'étude de l'influence des ions Γ sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5 M par l'ATP. Les conclusions suivantes peuvent être dégagées:

- L'ATP s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de cuivre. Son efficacité inhibitrice augmente avec diminution de la concentration et atteint 94% à 10^{-8} M.
- Des effets de synergie ont été observés entre l'ATP et les ions Γ . L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice de l'ATP.
- Les courbes de polarisation montrent que les inhibiteurs ATP et ATP/I sont des inhibiteurs cathodiques dans 0,5 M HCl.
- L'adsorption de l'ATP, seul et en présence de KI, à la surface du cuivre suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- La valeur négative de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- Les résultats déterminés par les différentes techniques sont en bon accord.

Il est souhaitable que cette étude soit poursuivie en faisant appel aux techniques de caractérisation de surface et ceci afin de vérifier la nature de l'adsorption des composés testés sur la surface du métal par Microscopie Electronique à balayage MEB.

RESUME

L'effet des ions iodure sur l'inhibition de la corrosion du cuivre dans l'acide chlorhydrique 0,5M en présence de l'ATP a été étudié par différentes techniques électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique et les mesures de polarisation potentiodynamique. Les résultats obtenus ont montré que l'ATP réduit efficacement le taux de corrosion de cuivre. L'ajout d'iodure de potassium KI a amélioré l'efficacité d'inhibition (EI%).

Le paramètre de synergie (θ) calculé à partir de l'efficacité d'inhibition s'est révélé être supérieure à l'unité, ce qui suggère que le phénomène de synergie existe entre l'ATP et les ions iodures.

L'adsorption de l'ATP seul et avec le KI suit l'isotherme de Langmuir.

La valeur négative de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} indique la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

ABSTRACT

The effect of iodide ions on the inhibition of copper corrosion in 0.5M hydrochloric acid in the presence of ATP has been investigated by different electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization measurements. The results obtained showed that ATP effectively reduces the rate of copper corrosion. The addition of potassium iodide KI improved the inhibition efficiency (EIP%).

The synergy parameter (θ) calculated from the inhibition efficiency was found to be greater than one, suggesting that the synergy phenomenon exists between ATP and iodide ions.

The adsorption of ATP alone and with KI follows the Langmuir isotherm.

The negative value of the standard free energy of adsorption ΔG°_{ads} indicates the spontaneity of the adsorption processes, and the stability of the adsorbed layer on the metal surface.