

UNIVERSITÉ DU 20 AOÛT 1955 – SKIKDA
FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

En : Chimie Appliquée

Spécialité : Électrochimie-Corrosion

Par

M^{elle} Hiba MESSAOUDI

Etude du pouvoir protecteur de la caféine comme inhibiteur vert
contre la corrosion du cuivre en milieu électrolytique

Soutenu Publiquement le : 13 / 10 / 2021

Jury composé de :

ZOUAOUI Emna	Professeur	Université du 20 Août 1955 - Skikda	Présidente
NIGRI Soraya	Professeur	Université 8 Mai 1945-Guelma	Examinatrice
FERHAT Mahmoud	MC A	Université Amar Télidji - Laghouat	Examineur
BOUSBA Salim	MC A	Université Salah Buoubnider - Constantine3	Examineur
FERKOUS Hana	MC A	Université du 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice
DJAZI Fayçal	Professeur	Université du 20 Août 1955 - Skikda	Rapporteur

Remerciements

Tous les thésards seront d'accord que cette partie est certainement la plus agréable à écrire. Il est satisfaisant de rédiger ces ultimes phrases dans un doux moment de relâchement intellectuel.

Je remercie tout d'abord Allah le tout puissant et miséricordieux de m'avoir donné le courage, la confiance en soi, la sagesse, et la patience de terminer ce travail.

Je prie Monsieur DJAZI Fayçal, Professeur à l'Université du 20 Août 1955 de Skikda, et Directeur de cette thèse, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour toute son aide et ses conseils. Je tiens à le remercier vivement pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide, ses encouragements, et son soutien sans faille son esprit critique et la confiance qu'il m'a accordé.

Dr. LITIM Mohamed mon ancien directeur de thèse m'a initié au sujet des inhibiteurs verts de corrosion depuis mon magister jusqu'à ma deuxième année en doctorat, et pour cela je ne le remercierais jamais assez de m'avoir fait connaître ce domaine qui me tient tant à cœur.

Je remercie Dr. Bahadir KESKIN de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, le laboratoire de chimie inorganique au département de chimie, faculté des Arts et Sciences à l'université technique de Yildiz sis à Istanbul en Turquie, où la majeure partie des travaux exposés dans cette thèse ont eu lieu.

Madame ZOUAOUI Emna, Professeur à l'université de Skikda, m'a fait l'honneur d'accepter sans hésitation la présidence de ce jury de thèse, je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères.

Je tiens à remercier sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du jury : Mesdames NIGRI Soraya Professeur à l'université du 8 Mai 1945-Guelma, FERKOUS Hana MCA à l'université du 20 Août 1955-Skikda, et Messieurs FERHAT Mahmoud MCA à l'université Amar Télidji - Laghouat, et BOUSBA Salim MC A Université Salah Boubnider - Constantine 3, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail afin d'en améliorer le contenu.

Je ne saurais oublier d'exprimer à Mr SLIMANE Maamar ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour son aide précieuse qu'il m'a apporté.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et que j'aurai omis involontairement de citer, je tiens à les remercier de tout cœur, et qu'elles reçoivent ici toute ma gratitude et ma sympathie.

Je ne saurais terminer cette page de remerciements sans penser à **mes parents** sans qui tout cela n'aurait jamais été possible, qui m'ont éduqué, soutenu et motivé depuis ma naissance, qui n'ont pas cessé de m'encourager, de me soutenir et de m'apporter leur aide précieuse et leurs conseils judicieux.

A la mémoire de mon Père

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon défunt père. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

Résumé

Le remplacement des composés toxiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion est un problème récurrent depuis plusieurs années. Les travaux de cette thèse ont porté sur la recherche d'une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion plus respectueuse de l'environnement pour la protection du cuivre. La caféine a été caractérisée par des méthodes électrochimiques, spectroscopiques et théoriques afin de déterminer son pouvoir protecteur contre la corrosion du cuivre dans divers milieux aqueux. Cette dernière a prouvé son efficacité inhibitrice dans les différents milieux d'étude, dans les conditions normales ainsi qu'en présence de divers effets et paramètres accélérant la corrosion du cuivre. Un mécanisme d'adsorption a été établi, et la caféine s'adsorbe physiquement à la surface du cuivre selon différents modèles pour chaque solution. L'analyse des paramètres quantiques de la simulation par la DFT confirme que la caféine est douée d'un fort pouvoir protecteur vis-à-vis du cuivre ; comparé au BTA ce pouvoir protecteur est supérieur. La corrélation entre les essais pratiques et l'étude théorique a été bien établie.

Mots clés : Cuivre, Corrosion, milieux aqueux, caféine, méthodes électrochimiques, MEB, EDX, simulation par la DFT.

Abstract

The replacement of toxic compounds used as corrosion inhibitors has been a recurring problem for several years. The work of this thesis focused on finding a new, more environmental friendly corrosion inhibition pathway for copper protection. Caffeine has been characterized by electrochemical, spectroscopic and theoretical methods to determine its protective power against copper corrosion in various aqueous media. The latter has proven its inhibition efficiency in different study environments, under normal conditions as well as in the presence of various effects and parameters accelerating copper corrosion. An absorption mechanism has been established, and caffeine adsorbs physically on the surface of copper in different model for each solution. Analysis of the quantum parameters of the simulation by DFT confirms that caffeine is endowed with a strong protective power against copper; compared to BTA this protective power is greater. The correlation between the practical tests and the theoretical study has been well established.

Keywords: Copper, Corrosion, aqueous media, caffeine, electrochemical methods, SEM, EDX, simulation by DFT.

ملخص

ان استبدال المركبات السامة المستخدمة كمثبطات للتآكل مشكلة متكررة منذ سنوات. ركز عمل هذه الأطروحة على إيجاد طريقة جديدة وأكثر ملاءمة للبيئة لمنع التآكل وحماية النحاس. تم دراسة الكافيين بالطرق الكهروكيميائية والطيفية والنظرية لتحديد قدرتها الوقائية ضد تآكل النحاس في الأوساط المائية المختلفة. وقد أثبتت هذه الأخيرة فعاليتها المثبطة في بيئات الدراسة المختلفة، في ظل الظروف العادية وكذلك في وجود تأثيرات ومعايير مختلفة تسرع تآكل النحاس. تم إيجاد آلية امتزاز، وتدمس الكافيين فيزيائياً على سطح النحاس بأنماط مختلفة لكل محلول. يؤكد تحليل المعلمات الكمومية للمحاكاة بواسطة DFT أن الكافيين تتمتع بقدرة وقائية قوية ضد تآكل النحاس؛ بالمقارنة مع BTA، فإن هذه القوة الوقائية أكبر. تم إثبات علاقة انسجام بين الاختبارات العملية والدراسة النظرية.

الكلمات المفتاحية: النحاس، التآكل، الوسط المائي، الكافيين، الطرق الكهروكيميائية، SEM، EDX، المحاكاة بواسطة DFT.

Liste des figures

Figure I. 1 : Mécanismes de formation du film à l'interface Cu/cuprite/électrolyte.....	7
Figure I. 2 : Diagramme de Pourbaix du cuivre du système Cu/H ₂ O, à 25 °C.....	8
Figure I. 3 : Figure schématisant le bon choix de la forme des pièces pour une meilleure optimisation de la lutte contre la corrosion.....	18
Figure I. 4 : Illustration du mécanisme d'action des inhibiteurs anodiques.....	22
Figure I. 5 : Illustration du mécanisme d'action des inhibiteurs cathodiques.....	23
Figure I. 6 : Illustration du mécanisme d'action des inhibiteurs organiques	24
Figure I. 7 : Structures chimiques des principaux inhibiteurs de corrosion de la famille des azoles.	29
Figure I. 8 : Diverses sources naturelles des inhibiteurs de corrosion verts.....	34
Figure III. 1: Structure moléculaire de la caféine	49
Figure III. 2: Cellule électrochimique	50
Figure III. 3 : Courbe de polarisation $i=f(E)$	52
Figure III. 4 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel	53
Figure III. 5 : Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	54
Figure IV_A. 1: Spectre UV de la caféine.....	61
Figure IV_A. 2: Spectre IR de la caféine	62
Figure IV_A. 3: Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl, avec différentes concentrations de l'inhibiteur	65
Figure IV_A. 4: Diagramme d'impédance électrochimique : (a) Nyquist, (c) et (d) Bode, et (b) le circuit équivalent relatif au cuivre dans NaCl à 3,5% en présence de différentes concentrations de la caféine	67
Figure IV_A. 5 : Micrographies MEB et leurs spectres EDS pour différentes surfaces de cuivre (a) Cu nu, (b) Cu+NaCl, (c) Cu+NaCl+Caféine	71
Figure IV_A. 6: Courbes de polarisation du cuivre dans Na ₂ SO ₄ à 0.5M, avec différentes concentrations de la caféine.....	74
Figure IV_A. 7: Diagrammes d'impédance en représentation : (a) Nyquist, (c) et (d) Bode, et leur circuit équivalent (b) du cuivre dans Na ₂ SO ₄ à 0.5M, avec différentes concentrations de la caféine.	76
Figure IV_A. 8 : Micrographies MEB pour différentes surfaces de cuivre (a) Cu+Na ₂ SO ₄ , (b) Cu+Na ₂ SO ₄ +Caféine.....	78
Figure IV_A. 9: Courbes de polarisation du cuivre dans NaHCO ₃ à 0.1M, avec différentes concentrations de la caféine.....	80

Figure IVA. 10 : Diagrammes d'impédance en représentation : (a) Nyquist, (c) et (d) Bode, et leur circuit équivalent (b) du cuivre dans NaHCO_3 à 0.5M, avec différentes concentrations de la caféine.....	82
Figure IV_A. 11: Micrographies MEB pour différentes surfaces de cuivre (a) $\text{Cu}+\text{NaHCO}_3$, (b) $\text{Cu}+\text{NaHCO}_3+\text{Caféine}$	84
Figure IV_B. 1: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions chlorurées contaminées et exemptes de sulfures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L^{-1}).....	87
Figure IV_B. 2: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions Na_2SO_4 0,5M contaminées et exemptes de sulfures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L^{-1}).....	88
Figure IV_B. 3: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions NaHCO_3 contaminées et exemptes de sulfures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L^{-1}).....	90
Figure IV_B. 4: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions de sulfure de sodium (a) exemptes et (b) contaminées par les bromures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L^{-1}).....	91
Figure IV_B. 5: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions de bicarbonates de sodium (a) exemptes et (b) contaminées par les bromures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L^{-1}).....	92
Figure IV_B. 6 : courbes de polarisations du cuivre immergé dans différentes solutions de pH différents, sans et en présence de la caféine (10mmol.L^{-1}), (a) NaOH , (b) NH_4OH , (c) HCl , (d) H_2SO_4 , (e) les quatre solutions sans caféine, (f) les quatre solutions avec caféine.	95
Figure IV_C. 1 : Isotherme de LANGMUIR du cuivre dans NaCl à 3.5% en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C	99
Figure IV_C. 2 : Isotherme de FRUMKIN du cuivre dans Na_2SO_4 à 0,5M en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C	102
Figure IV_C. 3 : Isotherme de FRUNDLICH du cuivre dans NaHCO_3 à 0,1M en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C	104
Figure IV_D. 1: Structure optimisée de la caféine	105
Figure IV_D. 2 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la caféine (a) HOMO et (b) LUMO, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).	107
Figure IV_D. 3 : Distribution des charges Mulliken de la caffeine	109

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Différents types des corrosions.....	11
Tableau I. 2 : Facteurs influençant la corrosion des métaux.....	13
Tableau I. 3 : Isothermes d'adsorption	28
Tableau IV_A. 1: Principales absorptions caractéristiques de la caféine dans l'IR	62
Tableau IV_A.2 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans 3,5% de NaCl avec différentes concentrations de caféine.....	64
Tableau IV_A. 3: Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 3,5% de NaCl sans et avec différentes concentrations de caféine.....	68
Tableau IV_A. 4 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans Na ₂ SO ₄ à 0.5M avec différentes concentrations de la caféine.	74
Tableau IV_A. 5 : Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 0.5M de Na ₂ SO ₄ avec différentes concentrations de caféine.	77
Tableau IV_A. 6 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans NaHCO ₃ à 0.1M avec différentes concentrations de la caféine.	81
Tableau IV_A. 7 : Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 0.1M de NaHCO ₃ à différentes concentrations de caféine	83
Tableau IV_B. 1: Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions chlorurées contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L ⁻¹)	84
Tableau IV_B. 2 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans Na ₂ SO ₄ 0,5M contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine (10 mmol.L ⁻¹)	87
Tableau IV_B. 3 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions NaHCO ₃ contaminées et exemptes de sulfures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L ⁻¹)	88
Tableau IV_B. 4: Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions de Na ₂ SO ₄ contaminées et exemptes de bromures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L ⁻¹) ...	90
Tableau IV_B. 5 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions de NaHCO ₃ contaminées et exemptes de bromures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L ⁻¹) ...	91
Tableau IV_B. 6 : Paramètres électrochimiques du cuivre immergé dans différentes solutions de pH différents en présence et en absence de la caféine (10mmol.L ⁻¹).....	93
Tableau IV_c 1: Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorptions de la caféine	98
Tableau IV_c. 2 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre dans NaCl 3,5%.	100
Tableau IV_c. 3 : Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorptions de la caféine à la surface du cuivre dans Na ₂ SO ₄	101

Tableau IV_c.4 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre dans Na ₂ SO ₄ 0,5M.....	102
Tableau IV_c. 5 : Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorptions de la caféine à la surface du cuivre dans NaHCO ₃	103
Tableau IV_c. 6 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre dans NaHCO ₃ 0,1M.....	104
Tableau IV_D. 1 : Paramètres quantiques calculés de la caféine	106
Tableau IV_D. 2 : Paramètres quantiques calculé de la caféine et du BTA.....	108

Liste des abréviations

A :	Affinité électronique ;
BIM:	Benzimidazole
BTA:	Benzotriazole ;
R² :	Coefficient de corrélation ;
β_a et β_c :	Coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique ;
C :	Concentration ;
M :	Concentration molaire (mol/l) ;
K_{ads} :	Constante d'équilibre du processus d'adsorption ;
R :	Constante universelle des gaz parfaits ;
Cu :	Cuivre ;
i_{corr} :	Densité du courant de corrosion ;
ΔE_{GAP} :	Écart des énergies HOMO et LUMO ;
E_i :	Efficacité inhibitrice en ;
χ :	Électronégativité ;
eV :	Électronvolt ;
E_{LUMO} :	L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante ;
E_{HOMO} :	L'énergie de la plus Haute orbitale moléculaire occupée ;
ΔG[°]_{ads} :	Enthalpie libre standard d'adsorption ;
ΔN :	Fraction d'électrons transférés ;
Log :	Logarithme décimal ;
μA :	Microampère ;
mV:	Millivolt ;
Min :	Minutes ;
μ :	Moment dipolaire ;
ΔN_{max} :	Le nombre maximal d'électrons transférés ;
Ω :	Ohm ;
LUMO :	La plus basse orbitale moléculaire vacante ;
HOMO :	La plus haute orbitale moléculaire occupée ;
OCP :	Potentiel à circuit ouvert ;
E_{corr}:	Potentiel de corrosion ;
I :	Potentiel d'ionisation ;

R_p :	Résistance de polarisation ;
SIE :	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique ;
θ :	Taux de recouvrement ;
T :	Température thermodynamique en (K) ;

Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé.....	ii
Dédicace.....	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des abréviations.....	viii

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie A : Aspect théorique

Chapitre I: Inhibition de la corrosion du cuivre

I.1.1. Généralités sur le cuivre.....	3
I.1.2. Propriétés du cuivre	3
I.1.3. Alliages du cuivre.....	4
I.1.4. Utilisation du cuivre et de ses alliages	5
I.1.5. Corrosion du cuivre et de ses alliages	6
I.1.5.1. Corrosion par érosion	9
I.1.5.2. Corrosion sélective.....	9
I.1.5.3. Corrosion caverneuse (sous dépôts ou par aération différentielle)	10
I.1.5.4. Corrosion sous contrainte (ou sous tension)	10
I.2. La Corrosion : types, facteurs et moyens de protections.....	11
I.2.1. Types de corrosions	11
I.2.2. Facteurs de corrosion.....	12
I.2.2.1. Influence du pH.....	13
I.2.2.2. Influence des sels dissous dans l'eau.....	14
I.2.2.3. Influence des substances formant des complexes chimiques avec les métaux.....	14
I.2.2.4. Influence des cations participant aux réactions cathodiques	15
I.2.2.5. Influence de l'oxygène dissous.....	15
I.2.2.6. Influence de la température	16
I.2.3. Mesures de contrôle de la corrosion.....	16
I.2.3.1. Utilisation de revêtements.....	16
I.2.3.2. Utilisation de méthodes électrochimiques.....	17
I.2.3.3. Sélection correcte des matériaux.....	17
I.2.3.4. Bon design du matériau	17
I.2.3.5. Mesures technologiques	18

I.2.3.6. Modifier l'environnement	18
I.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	19
I.3.1. Définition.....	19
I.3.2. Propriétés.....	19
I.3.3 domaines d'application.....	20
I.3.4. Classes d'inhibiteurs	21
I.3.4.1. Inhibiteurs de passivation (anodiques)	22
I.3.4.2. Inhibiteurs cathodiques	22
I.3.4.3. Inhibiteurs organiques	23
I.3.4.4. Inhibiteurs de précipitation	24
I.3.4.5. Inhibiteurs de phase vapeur (volatils).....	24
I.3.5. Mécanismes d'action	25
I.3.5.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	25
I.3.5.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	26
I.3.5.3 Élimination de l'agent corrosif.....	26
I.3.6. Pouvoir protecteur des films formés	27
I.3.7. Isothermes d'adsorption.....	27
I.3.7.1. Isotherme de Langmuir.....	27
I.3.7.2. Isotherme de Temkin	28
I.4. Inhibiteurs spécifiques du cuivre et ses alliages	28
I.4.1. Benzotriazole BTA.....	29
I.4.2 Composés d'imidazole	30
I.4.3. Dérivées des azoles	31
I.4.4. Les bases de Schiff	31
I.5. Alternative des inhibiteurs de corrosion verts	32
I.5.1 Critères des inhibiteurs verts.....	33
I.5.1.1. Toxicité.....	33
I.5.1.2. Biodégradation	33
I.5.1.3. Bioaccumulation.....	33
I.5.2. Types des inhibiteurs verts	35
I.5.2.1. Inhibiteurs de corrosion naturels	35
I.5.2.2. Produits pharmaceutiques.....	35
I.5.2.3. Acides aminés.....	35
I.5.2.4. Composés auto-assemblés	36
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité	
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	37

II.1. De l'équation de Schrödinger à l'équation de Kohn-Sham à un électron	37
II.2. Méthodes classiques de chimie quantique	39
II.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
II.3.1. Développement de la théorie	41
II.3.2. Principe	41
II.3.3. La Densité Electronique.....	42
II.3.4. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	42
II.3.5. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire	44
II.3.6. Les fonctionnelles d'échanges-corrélations	45
II.3.6.1. Approximation de la densité locale LDA.....	45
II.3.6.2. Approximation du gradient généralisé	45
II.3.6.3. Fonctionnelles Hybrides	45
II.4. Application de la DFT à l'étude des inhibiteurs de corrosions	45
II.4.1. Orbitales moléculaires frontières	46

Partie B : Partie Expérimentale

Chapitre III : Méthodes d'études et Conditions expérimentales

III. Méthodes d'études et Conditions expérimentales.....	47
III.1. Matériaux utilisés	47
III.1.1. Cuivre	47
III.1.2. Caféine	48
III.2. Solutions électrolytiques d'étude	49
III.3. Dispositif expérimental	50
III.4. Préparation des échantillons	50
III.5. Méthodes d'analyse électrochimique	51
III.5.1. Voltampérométrie linéaire.....	51
III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	54
III.5.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion.....	55
III.6. Méthodes Quantiques	56
III.7. Méthodes d'analyse.....	57
III.7.1. Point de fusion	57
III.7.2. Spectrophotométrie UV-Visible	57
III.7.3. Spectroscopie infrarouge	58
III.7.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
III.7.5. Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX ou EDS).....	60

Chapitre IV Résultats et discussions

CHAPITRE IV_A : Caractérisation et détermination du pouvoir protecteur de la caféine sur la corrosion du cuivre

IV _A .1. Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur	61
IV _A .1.1. Point de fusion	61
IV _A .1.2. Spectrophotométrie UV-Visible.....	61
IV _A .1.2. Spectroscopie infrarouge.....	62
IV _A .2. Détermination du pouvoir protecteur de la caféine dans différentes solutions aqueuses..	63
IV _A .2.1. Chlorure de sodium NaCl à 3,5%.....	63
IV _A .2.1.1. Courbes de polarisation	63
IV _A .2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	65
IV _A .2.1.2. Caractérisation de l'état de surface	70
IV _A .2.2. Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄ 0.5M	73
IV _A .2.2.1. Courbes de polarisation	73
IV _A .2.2.2. Impédance spectroscopique (SIE)	75
IV _A .2.2.3. Caractérisation de l'état de surface	78
IV _A .2.3. Bicarbonate de sodium NaHCO ₃ 0.5M.....	79
IV _A .2.3.1. Courbes de polarisation	80
IV _A .2.3.2. Impédance spectroscopique (SIE)	81
IV _A .2.3.3. Caractérisation de l'état de surface	84

Chapitre IV_B : Influence de quelques paramètres sur le pouvoir protecteur de la caféine

IV _B .1. Influence des ions sulfures sur le pouvoir protecteur de la caféine.....	86
IV _B .1.1. Dans le chlorure de sodium, NaCl 3,5%	86
IV _B .1.2. Dans le sulfate de sodium Na ₂ SO ₄ 0.5M.....	87
IV _B .1.3. Dans le bicarbonate de sodium NaHCO ₃ 0.1M.....	89
IV _B .2. Influence des bromures sur le pouvoir protecteur de la caféine.....	91
IV _B .2.1. Dans le sulfate de sodium, Na ₂ SO ₄ 0.5M.....	91
IV _B .2.2. Dans le bicarbonate de sodium, NaHCO ₃ 0.1M.....	92
IV _B .3. Effet du pH sur le pouvoir protecteur de la caféine.....	93
Parmi les types de corrosion uniforme généralisée il existe la corrosion acide, basique et complexante.....	93
IV _C .1. Dans le chlorure de sodium NaCl 3,5%.....	98
IV _C .2. Dans le sulfate de sodium Na ₂ SO ₄ 0.5M	100
IV _C .3. Dans le bicarbonate de sodium NaHCO ₃ 0.1M.....	103

Chapitre IV_D Etude quantique

IV _D .1. Calcul des principaux paramètres quantiques	105
IV _D .2. Calcul des charges atomiques de Mulliken	108

Table des Matières

IV _D .3. Comparaison des résultats quantiques de la caféine avec le BTA	109
Conclusion Générale	111
Références Bibliographiques	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans diverses applications de l'industrie, à la fois dans des milieux aqueux et non aqueux [1]. Même s'il est résistant à la corrosion en raison de son potentiel relativement noble et du film d'oxyde naturel formé, il est sujet à la corrosion dans des environnements contenant de l'oxygène, une forte concentration de chlorure, de sulfate, de nitrate et des sulfures.

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion [2] est l'une des méthodes les plus connues de protection contre la corrosion. L'efficacité de l'inhibiteur dépend de la nature du milieu, de l'état de la surface du métal, et de la structure de l'inhibiteur. Les composés hétérocycliques, en particulier à base d'azote, sont des inhibiteurs efficaces, pouvant coordonner avec Cu^0 , Cu^+ ou Cu^{2+} pour former des polymères complexes avec le cuivre. Ceux-ci forment un film protecteur adsorbé à la surface de cuivre, inhibant sa corrosion, en agissant comme une barrière aux ions agressifs.

Il est généralement admis que des groupes fonctionnels polaires contenant l'azote, le soufre, et l'oxygène ainsi que des doubles liaisons conjuguées sont considérés comme des centres actifs pour établir le processus d'adsorption.

Dans les deux dernières décennies [3], la recherche dans le domaine des inhibiteurs de corrosion verts a été dirigée vers l'utilisation des molécules bon marché, efficaces, à un impact négatif réduit voir nul envers l'environnement. Par conséquent, l'emploi d'inhibiteurs non toxiques est également devenu l'un des principaux critères de sélection. Malheureusement, de nombreux inhibiteurs de corrosion nocifs pour la santé sont encore commercialisés [4]. En revanche, il existe toujours une attention accrue dirigée vers le développement d'inhibiteurs de corrosion amis de l'environnement, non polluants. Ainsi, au cours des dernières années, les inhibiteurs de corrosion verts ont été développés. Ils vont des éléments des terres rares, des composés organiques tels que des acides aminés et des extraits de plantes, aux médicaments [5].

Depuis une dizaine d'années, les méthodes de modélisation basées sur la chimie quantique [6] ont démontré leur efficacité dans la résolution de problèmes de chimie appliquée. C'est dans ce cadre que les expérimentateurs ont de plus en plus recours à l'étude théorique des inhibiteurs de la corrosion, dans le but de cerner les différents facteurs structurels et électroniques inhérents aux processus d'inhibition de la corrosion par les molécules organiques.

L'objectif de ce travail, est l'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine dans divers milieux aqueux, par deux méthodes : expérimentales (électrochimiques) et théoriques (quantiques)

Ce manuscrit est constitué de deux parties (théorique et expérimentale), incluant quatre (04) chapitres,

➤ La première partie comporte deux chapitres (I) et (II) :

- ✓ Le chapitre (I) décrit la corrosion du cuivre et sa protection par ses inhibiteurs spécifiques et les inhibiteurs de corrosion verts ;
- ✓ Alors que le chapitre (II) porte sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ;

➤ La deuxième partie comporte également deux chapitres, (III) et (IV) :

- ✓ Le chapitre (III) est consacré à la description du matériau et de l'inhibiteur utilisé, des techniques d'analyse électrochimiques, spectroscopiques et quantiques ; ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour réaliser les essais électrochimiques.
- ✓ Le chapitre (IV) rassemble les résultats trouvés et leurs interprétations :
 - * Le pouvoir protecteur de la caféine contre la corrosion du cuivre en milieux aqueux à noter le chlorure de sodium, le sulfate de sodium et le bicarbonate de sodium, a été suivi par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires.
 - * L'effet de quelques paramètres sur le pouvoir protecteur de la caféine dans les milieux d'études.
 - * Le mécanisme d'adsorption de la caféine à la surface du cuivre à était établi.
 - * L'évolution du pouvoir protecteur de la caféine par la méthode quantique de simulation par la DFT ;
 - * La corrélation entre les essais pratiques et l'étude théorique a été établie ;
 - * Une étude comparative avec la benzotriazole (BTA) a été présentée ;

➤ Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale.

Partie A

Aspect théorique

Chapitre I

Inhibition de la corrosion du cuivre

I.1. Le cuivre

I.1.1. Généralités sur le cuivre

I.1.2. Propriétés du cuivre

I.1.3. Alliages du cuivre

I.1.4. Utilisation du cuivre et de ses alliages

I.1.5. Corrosion du cuivre et de ses alliages

I.1.5.1. Corrosion par érosion

I.1.5.2. Corrosion sélective

I.1.5.3. Corrosion caverneuse (sous dépôts ou par aération différentielle)

I.1.5.4. Corrosion sous contrainte (ou sous tension)

I.1.1. Généralités sur le cuivre

Le cuivre (Cu), élément chimique, un métal rougeâtre extrêmement ductile du groupe 11 (Ib) du tableau périodique qui est un conducteur exceptionnellement bon d'électricité et de chaleur. Le cuivre se trouve dans la nature à l'état métallique libre. Ce cuivre natif a été utilisé pour la première fois (vers 8000 avant JC) comme substitut de la pierre par les humains néolithiques (nouvel âge de pierre). La métallurgie est apparue en Mésopotamie lorsque le cuivre a été coulé pour former des moules (vers 4000 avant JC), a été réduit en métal à partir de minerais avec du feu et du charbon de bois, et a été intentionnellement allié avec de l'étain sous forme de bronze (vers 3500 avant JC). L'approvisionnement romain en cuivre provenait presque entièrement de Chypre. Il était connu sous le nom de aes Cyprium, « métal de Chypre », raccourci en cypre et plus tard en cuprum. [7]

I.1.2. Propriétés du cuivre

Les deux principales propriétés du cuivre qui le rendent indispensable à l'humanité sont sa conductivité électrique et thermique, mais c'est la combinaison unique de ces propriétés et d'autres qui rendent le cuivre si polyvalent. [8]–[11]

- Propriétés physiques
 - Conductibilité thermique
 - Conductibilité électrique
 - Amagnétisme
 - Recyclable
 - Esthétique
- Propriétés mécaniques
 - Malléabilité et plasticité
 - Soudabilité
 - Résistance et ténacité
- Propriétés biologiques
 - Propriétés bactéricides
 - Propriétés antifouling
 - Propriétés fongicides
- Propriétés chimiques
 - Aptitude à la constitution d'alliages
 - Catalytique

- Hygiénique
- Résistance à la corrosion

I.1.3. Alliages du cuivre

Les performances du cuivre peuvent être étendues pour convenir à de nombreuses applications industrielles par l'alliage. Une bonne conductivité électrique et thermique, une résistance, une ductilité et une excellente résistance à la corrosion ne sont que quelques-unes des propriétés qu'offrent le cuivre et ses alliages. Les alliages de cuivre sont regroupés en familles, en fonction de leur composition. [12]

Il existe plus de 400 alliages de cuivre, chacun avec une combinaison unique de propriétés, pour convenir à de nombreuses applications, processus de fabrication et environnements. Le nombre des alliages de cuivre dépasse de très loin celui des autres alliages non ferreux. Les principaux éléments d'addition sont, avec le zinc et l'étain, l'aluminium, le nickel, le plomb et le manganèse.

- **Le cuivre pur** a la meilleure conductivité électrique et thermique de tous les métaux commerciaux. Aujourd'hui, plus de la moitié du cuivre produit est utilisé dans des applications électriques et électroniques, ce qui conduit à une classification pratique des types de cuivre en électrique (haute conductivité) et non électrique (ingénierie).
- **Cuivre faiblement allié** renferme généralement moins de 1% d'élément d'addition.
- **Le laiton** est le terme générique pour une gamme d'alliages cuivre-zinc contenant entre 5 et 45 % de ce dernier avec différentes combinaisons de propriétés, y compris la résistance, l'usinabilité, la ductilité, la résistance à l'usure, la dureté, la couleur, la conductivité électrique et thermique et la résistance à la corrosion. On peut trouver d'autres éléments d'addition qui visent à lui conférer certaines propriétés particulières. L'élément d'addition le plus courant est le plomb.
 - *Les laitons binaires* : ce sont des alliages à base de cuivre et de zinc ; ils renferment de 5 à 45 % de zinc ;
 - *Les laitons au plomb* : renferment environ 2% de plomb ;
 - *Les laitons complexes (spéciaux)* : Les laitons dits spéciaux résultent de l'incorporation d'un ou plusieurs éléments dont les plus employés sont : l'étain, l'aluminium, le manganèse, le nickel, le fer et le silicium.
- **Les Bronzes** sont fabriqués à partir de cuivre et d'étain et ont été les premiers à être développés, il y a environ quatre mille ans. Ils étaient si importants qu'ils ont conduit à

une période dans le temps appelée l'âge du bronze. La teneur en étain des alliages industriels est comprise entre 3 et 20 %. Aux teneurs plus élevées, les bronzes deviennent de plus en plus fragiles, et ils sont alors réservés à des emplois très particuliers, comme le bronze à cloche qui renferme de 20 à 25% d'étain.

- **Les cupronickels** ont une excellente résistance à la corrosion marine, une conductivité thermique élevée et une faible sensibilité à la fixation de macro-organismes marins. L'ajout de nickel au cuivre améliore la ténacité et la résistance à la corrosion, mais une bonne ductilité est conservée. Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions, de sorte que tous les alliages composés de ces deux éléments sont utilisables, renfermant 20% de nickel c'est l'un des plus ductiles parmi les alliages commerciaux.
- **Les cupro-aluminiums** Les cupro-aluminiums contiennent de 4 à 15 % environ d'aluminium avec addition simultanée ou non de fer, nickel ou manganèse, à des teneurs maximales pour chacun de ces éléments de l'ordre de 5 %, ils sont très résistants à la corrosion par de nombreux acides et par l'eau de mer, d'où leur emploi en génie maritime.
- **Les maillechorts** Les maillechorts sont des alliages ternaires de cuivre, de nickel (9 à 26%) et de zinc (20 à 28%), leurs propriétés générales sont intermédiaires entre celles des laitons et celles des cupro-nickels.
- **Les métaux à canon** sont des alliages de cuivre avec de l'étain, du zinc et du plomb et sont utilisés depuis au moins 0 ans en raison de leur facilité de moulage et de leur bonne ténacité et résistance à la corrosion. Contenant entre 2 à 11% d'étain et 1 à 10% de zinc. Les formes modifiées peuvent contenir, en outre, des éléments tels que le plomb (jusqu'à 7%) et le nickel (jusqu'à 6%).
- **Le béryllium-cuivre** est le plus dur et le plus résistant de tous les alliages de cuivre, à l'état entièrement traité thermiquement et travaillé à froid. Ses propriétés mécaniques sont similaires à celles de nombreux aciers alliés à haute résistance mais, par rapport aux aciers, il a une meilleure résistance à la corrosion.

I.1.4. Utilisation du cuivre et de ses alliages

Le cuivre et ses alliages sont utilisés dans les domaines suivants :

Electricité, électronique, connectique : contacts, câbles et fils électriques, barres conductrices, connexions, composants électroniques, prises, interrupteurs domestiques.

Véhicules industriels et de Travaux Publics : bagues, coussinets, engrenages, radiateurs, thermostats, canalisation et connexions circuits de freinage.

Industrie : machines-outils bronze, pignons, bagues, coussinets, ressorts, diaphragmes, échangeurs, corps de pompes chimie et pétrole, filtres de papeterie, visserie, boulonnerie.

Armement : munitions de guerre et de chasse, obus.

Décoration, luxe : orfèvrerie, bijouterie, plats, couverts, boîtiers de montres, lunetterie, boutons pression, stylos, briquets, boucles de ceinture, instruments de musique.

Marine : hélices, gouvernails, pompes, vannes et pièces raccord d'usines de dessalement d'eau de mer, plates-formes off-shore, protection des coques de navires, arcs à huître, cages d'aquaculture.

I.1.5. Corrosion du cuivre et de ses alliages

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis de la corrosion ce qui leur confère une remarquable tenue dans de nombreux milieux corrosifs. Mais cela n'empêche pas qu'ils soient sujets à la corrosion.

Le cuivre existe sous trois degrés d'oxydation : 0, +1 et +2. En solution aqueuse il est en équilibre avec les espèces Cu^{2+} (degré d'oxydation +II) et Cu^+ (degré d'oxydation +I), Ce dernier est faiblement soluble dans l'eau, du coup un film de Cu_2O est le produit insoluble prédominant lors de la corrosion du Cu tandis que Cu^{2+} est l'espèce soluble prédominante. [9]

Dans leurs premiers travaux, Ives et Rawson [8], [13]–[15] ont proposé un film de cuprite à deux couches (Cu_2O) constitué d'une couche interne compacte épitaxiale et d'une couche externe poreuse. Une structure hypothétique de l'interface Cu/ Cu_2O /électrolyte basée sur le modèle de Ives et Rawson est illustrée sur la Figure I.1. Le film de cuprite compact est un semi-conducteur de type p dans lequel Cu (II) remplace Cu (I) dans le réseau cristallin donnant lieu au transport d'électrons via un décalage entre les espèces Cu (II) et Cu (I) comme confirmé par des mesures de photocourant [11], [16]. Ives et Rawson ont proposé l'existence d'une grande barrière électrique à l'interface entre le film compact et poreux, créant une déconnexion électrique de ce dernier du métal rendant le film poreux sensible à une oxydation supplémentaire par réduction d'oxygène à l'interface oxyde / électrolyte (Réaction (c) sur la figure.I.1).

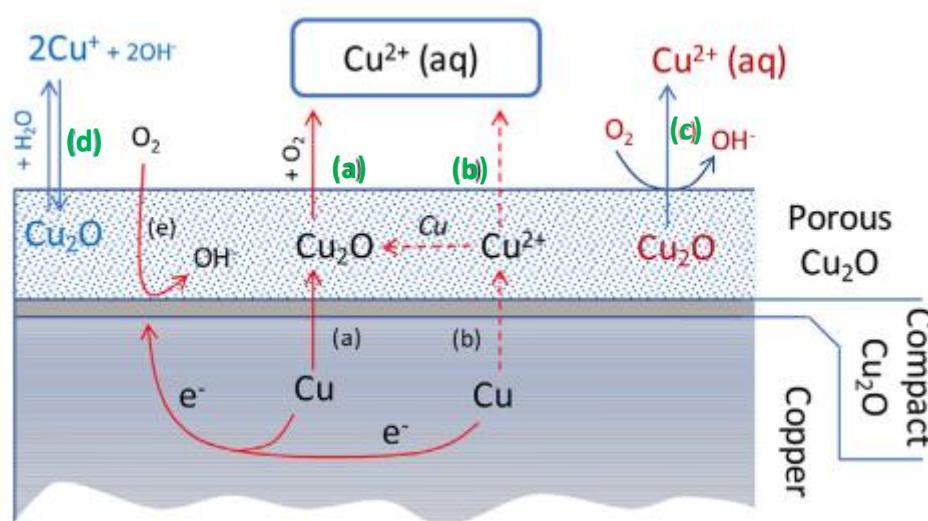
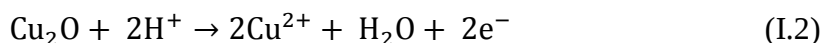
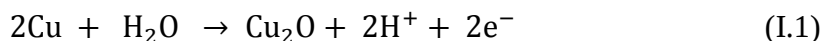
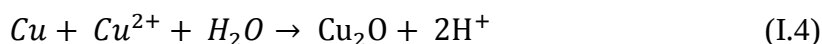


Figure I. 1 : Mécanismes de formation du film à l'interface Cu/cuprite/électrolyte.[17]

Des mécanismes de réaction à un et à deux électrons pour la dissolution du Cu et la formation de films ont été proposés dans la littérature [18], [19] et sont illustrés sur la figure 1. Le mécanisme de réaction à un électron (mécanisme (a) de la figure 1) implique la formation par étapes de cuprite légèrement soluble (Cu_2O), suivie de l'oxydation ultérieure de la cuprite en une espèce soluble de Cu (II). [20]



Le mécanisme à deux électrons (mécanisme (b) sur la figure 1), également connu sous le nom de mécanisme de dissolution-redéposition, implique la formation directe de Cu^{2+} suivie d'une synproportionation entre Cu (0) et Cu (II). [17]



Les domaines d'existence de ces différents composés peuvent être déterminés à partir des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides pour connaître les domaines d'existence thermodynamiques des espèces chimiques.

Les diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix) de la figure I.2 permettent de distinguer divers domaines correspondant aux différents composés stables du cuivre vis-à-vis de la corrosion. [21]

- un domaine de corrosion : en solution acide, le diagramme prévoit de la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite par

dismutation en Cu^{2+} , tandis qu'en solution alcaline, le cuivre est sous forme d'ions bicuprites HCuO_2^- , ou cuprites HCuO_2^{2-} .

- Un domaine de passivation : 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.

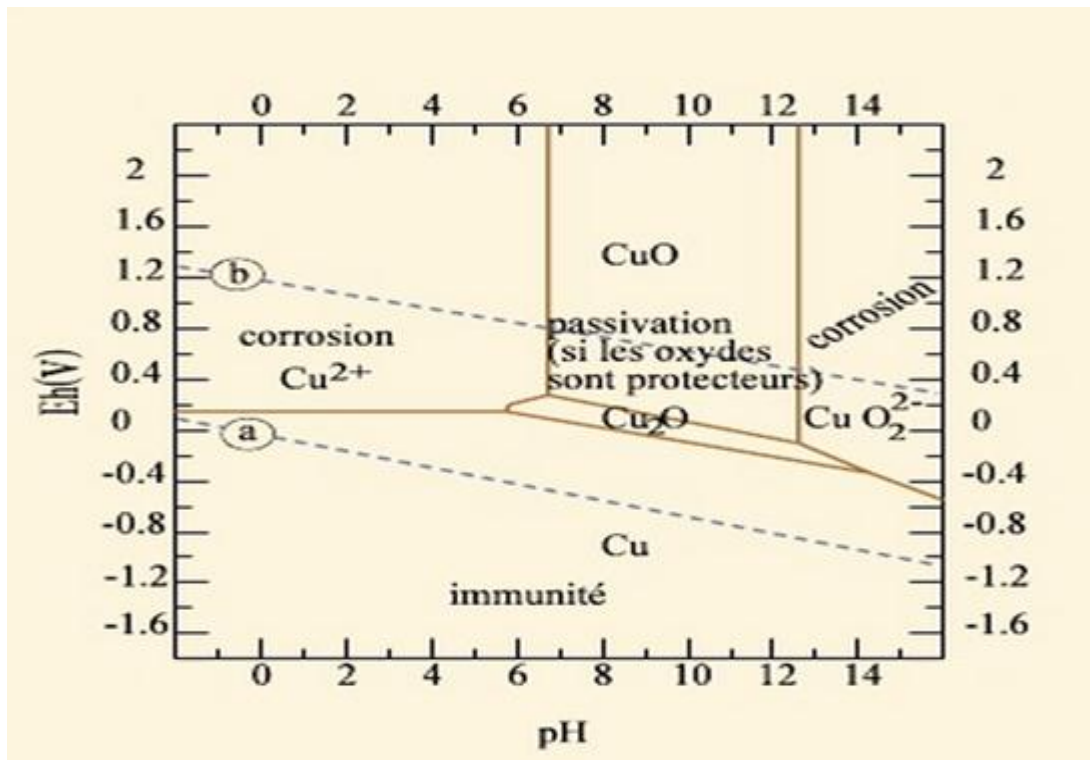


Figure I.2 : Diagramme de Pourbaix du cuivre du système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}$, à 25 °C.

Ce diagramme a été tracé en tenant compte des espèces Cu , Cu_2O et CuO . Les droites **a** et **b** délimitent le domaine de stabilité de l'eau. (Concentration du cuivre en solution : 10^{-6}M).

D'une façon générale les corrosions en milieu aqueux sont de type électrochimique, et toute hétérogénéité peut conduire à la corrosion par juxtaposition de surfaces de potentiels différents. Citons entre autres :

- les hétérogénéités de structure (inclusions, présence de plusieurs phases) ;
- les hétérogénéités de surface (défauts, rayures, abrasion par des matières solides, et plus généralement par tout ce qui détruit localement le film protecteur) ;
- les hétérogénéités énergétiques (tensions internes, externes, permanentes ou périodiques) ;

- les hétérogénéités du milieu (aération différentielle, variations de concentration, bactéries, etc.).

I.1.5.1. Corrosion par érosion

Si la vitesse du liquide qui circule à l'intérieur d'un tube est trop élevée [21], soit d'une manière générale, soit localement par suite de turbulences, le film de produits de corrosion, film dont le rôle protecteur est essentiel, peut être arraché partiellement au fur et à mesure de sa formation. Tel est aussi le cas si l'eau contient des particules abrasives en suspension (sable, etc.) ou même des bulles d'air. Les parties de métal mises à nu sont alors anodiques par rapport aux parties recouvertes de leurs sels. Une corrosion de type électrochimique peut donc démarrer et se poursuivre puisque la vitesse excessive du liquide ne permet pas à la couche protectrice de se réparer. Ce phénomène se présente le plus souvent dans les canalisations, aux raccords, coudes, et au voisinage de tout obstacle à l'écoulement.

- ⊙ Le remède consiste avant tout à supprimer la cause du phénomène c'est-à-dire abaisser les vitesses et éviter les turbulences.
- ⊙ On peut aussi choisir des alliages ayant un film protecteur plus solide comme les cupronickels.
- ⊙ Enfin la protection cathodique (par anodes en fer doux) permet d'arrêter ou d'atténuer ce phénomène d'érosion qui malgré son nom n'est pas seulement mécanique, mais aussi électrochimique.

I.1.5.2. Corrosion sélective

Ce type de corrosion est dû à l'attaque préférentielle d'un des éléments constitutifs de l'alliage, ce qui provoque la perte partielle ou totale de certaines propriétés [21]. Les alliages de cuivre exposés à cette forme de corrosion sont les laitons (dézincification) et les cupro-aluminums (désalumination). Par contre, les cupronickels sont très résistants à la corrosion sélective et par conséquent, la dénicksélation est un phénomène très rare.

- **La dézincification** : Lorsque ce phénomène se produit, la zone dézincifiée est remplacée par une masse poreuse de cuivre, qui n'a plus de solidité. Il s'agit non pas d'une attaque sélective du zinc, mais plutôt d'une dissolution simultanée de cuivre et de zinc avec redéposition de zinc
- L'introduction de 1 % en masse d'étain réduit cependant l'importance du phénomène en eau de mer. Ainsi le laiton Naval Brass (CuZn39Sn1) trouve-t-il des applications marines sous forme de plaques épaisses.

- **La désaluminisation** des cupro-aluminiums est un phénomène analogue affectant essentiellement les alliages à plusieurs phases (Al > 8 % en masse en pratique).
Ce phénomène peut être efficacement combattu dans ces alliages par l'introduction de nickel et en évitant de plus tout refroidissement trempant après coulée (pièces de fonderie) ou après traitements thermiques (produits corroyés) ou encore après soudure.
- Des phénomènes d'attaques sélectives ont également été signalés beaucoup plus rarement dans les bronzes à l'étain et les cupro-nickels (**dénickelisation**) mais il s'agit toujours de conditions de service très sévères.

I.1.5.3. Corrosion caverneuse (sous dépôts ou par aération différentielle)

Ce type de corrosion se rencontre surtout lorsque le fluide chargé en matières étrangères (algues, vase, coquillages, etc.) circule à vitesse trop faible [21]. La corrosion se produit sous les dépôts par aération différentielle, les matières organiques décomposées pouvant faciliter la corrosion. Il y a cependant lieu de noter que l'encrassement par les organismes marins des surfaces en cuivre ou alliages à haute teneur en cuivre (cupro-nickels à 10 %, cupro-aluminiums, etc.) est limité, en raison des propriétés antifouling des sels de cuivre.

I.1.5.4. Corrosion sous contrainte (ou sous tension)

La corrosion sous tension [21] se présente sous la forme de fissures intergranulaires et transgranulaires. Les fissures sont habituellement perpendiculaires aux contraintes et possèdent une branche unique ou plusieurs branches suivant la composition du milieu ainsi que la composition et la structure du métal.

À noter qu'en milieu oxydant, entre les pH 4 et 12, le cuivre forme des oxydes ou hydroxydes peu solubles, qui peuvent donc être, par conséquent, protecteurs. Cette couche formée est appelée **vert-de-gris**. Elle est imperméable et isole le cuivre de l'air et des réactifs responsables de sa corrosion.

La statue de la liberté doit sa couleur verdâtre au vert-de-gris qui s'est formé sur le cuivre dont elle est constituée.

La Corrosion

1.2. La Corrosion : types, facteurs et moyens de protections

I.2.1. Types de corrosions

I.2.2. Facteurs de corrosion

I.2.2.1. Influence du pH

I.2.2.2. Influence des sels dissous dans l'eau

I.2.2.3. Influence des substances formant des complexes chimiques avec les métaux

I.2.2.4. Influence des cations participant aux réactions cathodiques

I.2.2.5. Influence de l'oxygène dissous

I.2.2.6. Influence de la température

I.2.3. Mesures de contrôle de la corrosion

I.2.3.1. Utilisation de revêtements

I.2.3.2. Utilisation de méthodes électrochimiques

I.2.3.3. Sélection correcte des matériaux

I.2.3.4. Bon design du matériau

I.2.3.5. Mesures technologiques

I.2.3.6. Modifier l'environnement

I.2. La Corrosion : types, facteurs et moyens de protections

La corrosion est un phénomène naturel généralement défini comme la détérioration d'un matériau (généralement un métal) qui résulte d'une réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Comme d'autres dangers naturels tels que les tremblements de terre ou les perturbations météorologiques violentes, la corrosion peut causer des dommages dangereux et coûteux, en allant des véhicules, des appareils électroménagers et des systèmes d'aqueduc et d'égouts aux pipelines, ponts et bâtiments publics. Contrairement aux catastrophes météorologiques, cependant, il existe des méthodes prouvées pour prévenir et contrôler la corrosion qui peuvent réduire ou éliminer son impact sur la sécurité publique, l'économie et l'environnement. [22]

I.2.1. Types de corrosions

Il existe dix formes principales de corrosion, cependant il est rare qu'une structure ou un composant corrodé n'en souffre que d'une seule forme. La combinaison des métaux utilisés dans un système et le large éventail d'environnements rencontrés provoquent souvent plus d'un type d'attaque. Même un seul alliage peut souffrir de corrosion sous plusieurs formes en fonction de son exposition à différents environnements et à différents points d'un système.

Selon L'Association pour la Protection et la Performance des Matériaux (AMPP) la corrosion est divisée en trois groupes :

Tableau I. 1 : Différents types des corrosions.

Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
Facilement identifiable par des examens visuels ordinaires	Peuvent nécessiter des moyens d'examen supplémentaires	La vérification est généralement requise par microscopie (optique, électronique, etc.)
- La corrosion uniforme - La corrosion par piqûres - La Corrosion crevassée - La Corrosion filiforme - La Corrosion galvanique - La Corrosion lamellaire	- La Corrosion par érosion - La Cavitation - La Corrosion de contact - La corrosion intergranulaire - L'Exfoliation - Le Dealloying (lessivage sélectif)	- Fissuration environnementale - Fissuration par corrosion sous contrainte - Fatigue due à la corrosion -Fragilisation par l'hydrogène

Toutes les formes de corrosion, à l'exception de certains types de corrosion à haute température, se produisent par l'action de la cellule électrochimique. Les éléments communs à toutes les cellules de corrosion sont une anode où l'oxydation et la perte de métal se produisent, une cathode où se produisent des effets de réduction et de protection, des ponts métalliques et électrolytiques entre l'anode et la cathode à travers lesquels circule le courant électronique et ionique, et une différence de potentiel qui conduit la cellule. [22]

I.2.2. Les facteurs de corrosion

Si nous connaissons les potentiels d'électrode des métaux dans certains électrolytes, nous pouvons prédire si le métal se corrode ou non [23]. La force électromotrice E est la différence entre les potentiels électriques des réactions cathodiques et anodiques :

$$E = E_{cathodique} - E_{anodique} \quad (I.5)$$

Cette valeur est un paramètre thermodynamique et se rapporte à l'énergie de Gibbs par l'équation :

$$\Delta G = -nFE \quad (I.6)$$

ΔG est le changement dans l'énergie de Gibbs de la réaction de corrosion ; n - le nombre d'électrons molaires participant à la réaction de corrosion ; F - Constante de Faraday.

La majorité des métaux ne résistent pas à l'environnement : eau, atmosphère, sol et courants industriels. Un métal qui n'est pas résistant dans certaines conditions peut être résistant dans d'autres. Au contraire, la résistance des métaux est différente dans le même milieu. Cela dépend de divers facteurs évoluant avec le temps.

Il existe des facteurs internes et externes influençant la corrosion des métaux :

- Les facteurs internes concernent les propriétés du métal, à savoir les propriétés métallurgiques d'un métal : type de métal (contenu chimique, imperfections et structure), traitement thermique, présence de contraintes, etc.
- Les facteurs externes concernent les propriétés de l'environnement et les conditions : type de produits chimiques et leurs concentrations, température, pression, débit, présence de courant électrique, présence de métaux dissemblables, etc.
- Il y a un facteur supplémentaire qui se produit à la frontière entre un métal et son environnement. Deux réactions électrochimiques (oxydation anodique d'un métal et réduction cathodique de certaines espèces) composent le processus de

corrosion se déroulant à la frontière métal-environnement. Des produits de corrosion se forment à cette limite.

Tableau I. 2 : Facteurs influençant la corrosion des métaux. [23]

Facteurs internes	Facteurs à la frontière métal/environnement	Facteurs externes
Type de métal : contenu chimique, imperfections, structure, traitement thermique, contraintes	Produits de corrosion et autres espèces à la surface du métal	Les composants chimiques de l'environnement, leur concentration, température, débit, pression

Pour résumer, le comportement d'un métal dépend à la fois des facteurs internes et externes, ainsi que des conditions à la frontière métal – environnement. La majeure partie du temps nous pouvons changer ces facteurs. Mais parfois, ce n'est pas possible de les changer ou les influencer. Bien entendu, nous pouvons réduire les contraintes dans les équipements et structures métalliques dans des conditions particulières en utilisant un traitement thermique spécial.

Habituellement, à moins que le choix du métal ou de l'alliage métallique soit choisi préalablement, les équipements utilisés dans l'industrie ont des propriétés métallurgiques particulières, et nous ne pouvons pas les modifier. Par conséquent, nous allons nous concentrer sur les facteurs externes et considérer leur influence sur la corrosion des métaux, à savoir l'influence du contenu chimique des solutions d'électrolyte. Il faut connaître cette influence pour prédire le comportement à la corrosion des métaux dans des conditions particulières.

I.2.2.1. Influence du pH

Tous les métaux peuvent être divisés en cinq groupes en fonction de leur relation (résistance à la corrosion) avec les valeurs de pH [23]

- La valeur du pH n'influence pas la résistance à la corrosion de l'or, de l'argent, du platine, du palladium, du rhodium, du ruthénium, du mercure, du tantale, niobium, osmium et l'iridium. Ils sont résistants au pH de 0 à 14.
- Le fer, le chrome et le manganèse se corrodent à une vitesse élevée dans les solutions acides à $\text{pH} < 4$ et dans les solutions alcalines très fortes $\text{pH} > 13,5$, à des températures supérieures à 80°C . Ils se corrodent également, mais à un faible taux à pH neutre (6 à 8), et sont résistants à $\text{pH} = 9$ à 13.

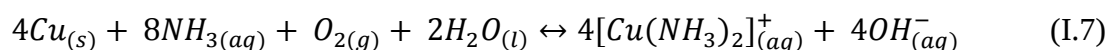
- Le magnésium, le titane, le hafnium, le vanadium et le bismuth se corrodent à une vitesse élevée à faible pH (dans les solutions acides) et résistent aux solutions neutres et alcalines (pH élevé).
- Le molybdène, le tungstène et le rhénium sont résistants aux acides et aux solutions neutres, mais se corrodent dans les solutions alcalines.
- Le dernier groupe est large et comporte, béryllium, aluminium, cuivre, zinc, cadmium, étain, plomb, cobalt, nickel, le zirconium, le gallium et l'indium. Ils se corrodent à la fois dans des solutions acides et alcalines et sont donc appelés métaux amphotères. Ces métaux ne résistent qu'aux solutions neutres.

I.2.2.2. Influence des sels dissous dans l'eau

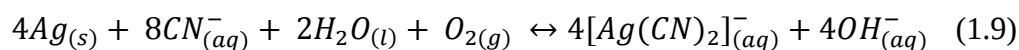
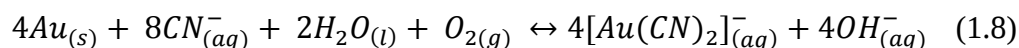
Le contenu chimique des eaux (potable ou du robinet), des eaux de refroidissement, des mers, des océans, des rivières, des lacs et des eaux souterraines est différent. Le point commun pour tous ces types d'eau est leur pH presque (généralement entre 5,5 et 8,3), la présence de substances inorganiques et organiques et de gaz dissous. De légères modifications du contenu chimique des espèces dans l'eau peuvent entraîner des changements drastiques de la vitesse de corrosion des métaux. L'ajout de sels à l'eau influence la corrosion des métaux en moyen de deux facteurs : diminue la résistance électrique de la solution (et augmente ainsi le courant de corrosion), et la concentration d'oxygène dans l'eau. Jusqu'à une certaine valeur de concentration de sel dans l'eau, le premier facteur prévaut sur le second. Toutefois, avec une augmentation de la concentration de sel dans l'eau, le facteur le plus prédominant est la concentration d'oxygène dissous.

I.2.2.3. Influence des substances formant des complexes chimiques avec les métaux

Les substances formant des complexes chimiques avec les métaux accélèrent leur corrosion. Ces substances peuvent être des molécules neutres (ammoniac NH_3) ou des ions (cyanures CN^-). L'ammoniac est très soluble dans l'eau, formant une solution alcaline d'hydroxyde d'ammonium. Le cuivre et les alliages de cuivre ne sont pas résistants en présence d'ammoniac et d'oxygène dissous dans l'eau en raison de la formation de complexe :



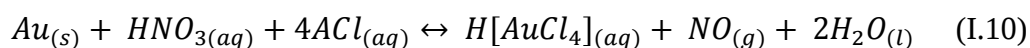
L'or et l'argent sont appelés les métaux « nobles » en raison de leur haute résistance à la corrosion. Mais s'ils sont en contact avec cyanure de sodium ou de potassium (NaCN ou KCN) en solution aqueuse, les anions CN^- forment des complexes chimiques avec ces métaux « nobles » :



Par conséquent, l'or et l'argent ne sont pas résistants dans les solutions contenant des anions cyanures.

Ces deux réactions de corrosion ont aidé les chimistes écossais John S. MacArthur, Robert W. Forrest et William Forrest à inventer en 1887 la méthode d'extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais en les dissolvant dans une solution diluée de cyanure de sodium ou de cyanure de potassium. [24]

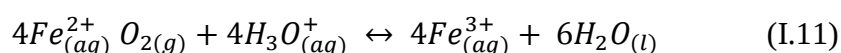
Le meilleur « solvant » pour l'or est « l'eau régale » (un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique) :



D'autres métaux « nobles », tels que le platine, le palladium, le rhodium, l'iridium et le ruthénium se dissolvent également dans « l'aqua regia » lors du chauffage, et c'est l'un des principaux moyens de séparer les métaux « nobles » les uns des autres. En réalité, la corrosion aide à produire des métaux « nobles » purs.

I.2.2.4. Influence des cations participant aux réactions cathodiques

En plus de la participation de l'oxygène dissous dans les solutions neutres et alcalines, et des cations H_3O^+ dans les solutions acides, les cations Fe^{3+} et Cu^{2+} peuvent participer à des processus cathodiques à la surface du métal et accélérer la corrosion. Il est bon de dire que les cations Fe^{2+} formés lors de la réaction cathodique peuvent être oxydés en Fe^{3+} selon la réaction :



Ainsi, la régénération des cations Fe^{3+} se déroule tout le temps et la corrosion est accélérée.

I.2.2.5. Influence de l'oxygène dissous

L'oxygène participe aux processus cathodiques à la surface du métal dans les milieux neutres, alcalins et acides. Par conséquent, sa présence est nécessaire pour que la corrosion se produise. Si l'oxygène dissous est absent dans l'eau, la corrosion diminue presque à zéro dans les solutions neutres et alcalines. Si la concentration d'oxygène dissous augmente, la corrosion s'accélère en raison de sa participation dans les processus cathodiques. Il a été défini que

l'oxygène dans certaines conditions particulières (eau de haute pureté) et à haute température peut entraîner la formation d'un film dense protecteur passif composé d'oxydes métalliques sur la surface du métal, et la corrosion diminuerait. L'injection de l'oxygène dans l'eau est l'une des méthodes de contrôle de la corrosion dans les centrales électriques. Toutefois si l'eau contient des ions (Cl^- , SO_4^{2-}) les films passifs peuvent être détruits.

I.2.2.6. Influence de la température

La température peut influencer à la fois la thermodynamique et la cinétique de la corrosion métallique. L'augmentation de la température accélère généralement les réactions anodiques et cathodiques, diminue la dissolution de l'oxygène gazeux dans les milieux et accélère la diffusion des participants cathodiques (O_2 , H_3O^+ , Fe^{3+} , etc.). La température modifie également la dissolution et la transformation des produits de corrosion se formant sur les surfaces métalliques. L'influence de la température est compliquée et la prédiction du comportement des métaux avec des changements de température n'est pas simple.

I.2.3. Mesures de contrôle de la corrosion

La principale cause de corrosion des métaux et alliages est leur instabilité thermodynamique dans l'environnement. Seuls certains d'entre eux tels que l'or, l'argent et le platine, résistent à l'environnement de la croûte terrestre et existent sous forme de métaux purs. De nombreuses « attractions » sont présentes autour des métaux : eau et solutions aqueuses d'électrolytes, gaz (oxygène, ozone, oxydes de soufre, oxydes d'azote et sulfure d'hydrogène), sels, acides, alcalis, substances organiques et microorganismes. Les conditions autour des métaux, telles que les températures élevées et les changements de température, les vitesses élevées des liquides ou leur stagnation, contribuent également à la corrosion.

Connaissant les causes et les facteurs de la corrosion des métaux, nous permet de sélectionner les bonnes méthodes de prévention et de contrôle. Il est très important de prévoir l'apparition d'éventuels problèmes de corrosion et de planifier des mesures anti-corrosion correctes en conséquence.

Les méthodes de contrôle de la corrosion sont regroupées en six groupes [25]:

I.2.3.1. Utilisation de revêtements

L'utilisation des revêtements est basée sur le fait que le métal doit être isolé de son environnement agressif. Tous les revêtements peuvent être divisés en trois groupes selon la nature du matériau de base :

- Les revêtements organiques peuvent être des peintures, des matériaux polymères, des graisses et d'autres mélanges paraffiniques.
- Les revêtements inorganiques peuvent être des émaux, des céramiques (dont du ciment) et des verres.
- Les revêtements métalliques sont n'importe quel métal ou alliage.

I.2.3.2. Utilisation de méthodes électrochimiques

Le mécanisme électrochimique de corrosion des électrolytes permet l'utilisation du courant électrique et du potentiel électrique afin de protéger les métaux de la corrosion. Par conséquent, les méthodes électrochimiques ne fonctionnent que dans des solutions d'électrolytes. Les méthodes électrochimiques sont un terme général pour la protection cathodique et anodique.

- En protection cathodique, l'équipement métallique est connecté au pôle négatif de l'alimentation et se transforme complètement en cathode, qui ne se corrode pas.
- La protection anodique est basée sur le phénomène de passivité. La protection anodique n'est appliquée que pour les métaux et alliages susceptibles d'être à l'état passif dans un milieu particulier.

I.2.3.3. Sélection correcte des matériaux

Les métaux et alliages résistant à la corrosion, matériaux polymères, céramiques, verres et composites. Nous devons nous rappeler qu'il n'y a pas de métal universel ou autre matériau résistant à tous les milieux et dans toutes les conditions. Les matériaux polymères ne résistent pas aux températures élevées et aux fortes contraintes mécaniques. Les matériaux composites ne résistent pas aux températures élevées, à certains produits chimiques et sont relativement chers.

I.2.3.4. Bon design du matériau

Les structures et équipements métalliques doivent être conçus de manière à être pratiques pour le drainage, le nettoyage, la préparation de la surface et la peinture ; ne pas utiliser d'alliages différents dans une solution électrolytique générale, afin d'éviter la corrosion galvanique ; ne pas utiliser de coudes pointus ; etc.

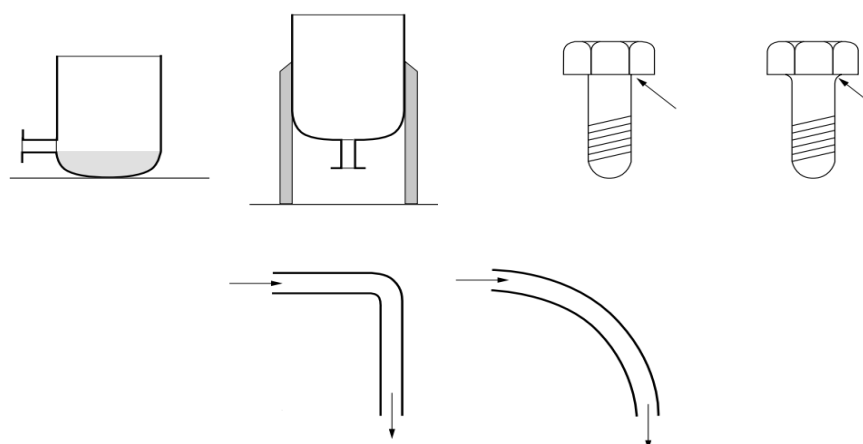


Figure I. 3 : Figure schématisant le bon choix de la forme des pièces pour une meilleure optimisation de la lutte contre la corrosion [26]

I.2.3.5. Mesures technologiques

À savoir la modification des conditions des processus, tel que, maintenir la température de 20 à 30 ° C au-dessus du point de rosée afin d'éviter la condensation de substances corrosives (par exemple, H_2O avec HCl dissous ou H_2SO_4) ; diminuer la vitesse d'écoulement du liquide en cas d'érosion, ou augmenter sa vitesse d'écoulement en cas de stagnation, afin d'éviter la formation de dépôts (encrassement et, par conséquent, une éventuelle corrosion sous dépôt) ; Réduire les niveaux de contraintes soutenues sur la pièce en dessous des niveaux de seuil de corrosion sous contrainte.

I.2.3.6. Modifier l'environnement

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion ; élimination des composants agressifs, tels que l'oxygène (désaération), le sulfure d'hydrogène, les chlorures, l'ammoniac ; la neutralisation (injection d'alcalins dans des solutions acides ou d'acides dans des solutions alcalines) ; séchage de l'atmosphère (élimination des vapeurs d'eau) ; utilisation de biocides, etc.

Il existe également des méthodes combinées de contrôle de la corrosion. Par exemple, nous pouvons utiliser des inhibiteurs de corrosion dans les peintures ou dans le béton ; protection cathodique avec revêtements (et inhibiteurs de corrosion) ; maintien de la température au-dessus du point de rosée tout en ajoutant des inhibiteurs et/ou neutralisants de corrosion par injection dans les flux de traitement.

Protection par les inhibiteurs de corrosion

1.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion

I.3.1. Définition

I.3.2. Propriétés

I.3.3 domaines d'application

I.3.4. Classes d'inhibiteurs

I.3.4.1. Inhibiteurs de passivation (anodiques)

I.3.4.2. Inhibiteurs cathodiques

I.3.4.3. Inhibiteurs organiques

I.3.4.4. Inhibiteurs de précipitation

I.3.4.5. Inhibiteurs de phase vapeur (volatils)

I.3.5. Mécanismes d'action

I.3.5.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

I.3.5.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

I.3.5.3 Élimination de l'agent corrosif

I.3.6. Pouvoir protecteur des films formés

I.3.7. Isothermes d'adsorption

I.3.7.1. Isotherme de Langmuir

I.3.7.2. Isotherme de Temkin

I.4. Inhibiteurs spécifiques du cuivre et ses alliages

I.4.1. Benzotriazole BTA

I.4.2 Composés d'imidazole

I.4.3. Dérivées des azoles

I.4.4. Les bases de Schiff

I.5. Alternative des inhibiteurs de corrosion verts

I.5.1 Critères des inhibiteurs verts

I.5.1.1. Toxicité

I.5.1.2. Biodégradation

I.5.1.3. bioaccumulation

I.5.2. Types des inhibiteurs verts

I.5.2.1. Inhibiteurs de corrosion naturels

I.5.2.2. Produits pharmaceutiques

I.5.2.3. Acides aminés

I.5.2.4. Composés auto-assemblés

I.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion

Parmi les nombreuses méthodes possibles de protection du cuivre contre la corrosion, l'utilisation d'inhibiteurs reste l'une des approches les plus rentables et les plus pratiques. En général, tout processus de retard de corrosion peut être considéré comme une inhibition de la corrosion

I.3.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [27]. Ceci exclut tout produit chimique qui réduit la vitesse de corrosion par une variation substantielle du pH, ou les piègeurs d'oxygène et de sulfure d'hydrogène, provoquant l'élimination des espèces agressives de la solution.

I.3.2. Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- Être stable en présence d'autres constituants ;
- Être stable dans le domaine de températures utilisé ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Les inhibiteurs fonctionnent souvent en s'adsorbant à la surface métallique, la protégeant en formant un film protecteur. Les inhibiteurs sont normalement distribués (dissouts) dans une solution ou via dispersion. Certains sont inclus dans une formulation de revêtement protecteur. [28]

Les inhibiteurs ralentissent les processus de corrosion en :

- Augmentant le comportement de polarisation anodique ou cathodique ;
- Réduisant le mouvement ou de la diffusion des ions sur la surface métallique ;
- Augmentant la résistance électrique de la surface métallique.

I.3.3 domaines d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. [29]

- **En milieu aqueux**, les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.
- **En milieu organique**, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins, jouent également un rôle important.
- **Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses** sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicylhexylamine, utilisé pour préserver l'acier, en est un exemple. Sa pression de vapeur vaut 1.3×10^{-3} Pa à température ambiante. Par ailleurs, on emploie couramment des composés hygroscopiques, par exemple le silicagel, pour diminuer l'humidité de l'air dans les emballages et éviter ainsi la corrosion atmosphérique.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
 - Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire)
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion.

I.3.4. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs ont été classés différemment par divers auteurs. Certains, préfèrent les regrouper par leur fonctionnalité chimique, comme suit [30] :

- **Inhibiteurs inorganiques** : Sels généralement cristallins tels que le chromate, le phosphate ou le molybdate de sodium. Seuls les anions négatifs de ces composés sont impliqués dans la réduction de la corrosion des métaux. Lorsque le zinc est utilisé à la place du sodium, le cation zinc peut ajouter un effet bénéfique. Ces composés à base de zinc sont appelés inhibiteurs de charge mixte.
- **Organique anionique** : Les sulfonates de sodium, les phosphonates ou le mercaptobenzotriazole sont couramment utilisés dans les eaux de refroidissement et les solutions antigel.
- **Cationique organique** : Dans leurs formes concentrées, ce sont soit des liquides, soit des solides cireux. Leurs parties actives sont généralement de grands composés aliphatiques ou aromatiques avec des groupes amines chargés positivement.

Cependant, le schéma d'organisation de loin le plus populaire consiste à regrouper les inhibiteurs de corrosion dans un schéma de fonctionnalités comme suit [31] :

- Inhibiteurs de passivation (anodiques)
- Inhibiteurs cathodiques
- Inhibiteurs organiques
- Inhibiteurs de précipitation
- Inhibiteurs de phase vapeur (volatils)

I.3.4.1. Inhibiteurs de passivation (anodiques)

Les inhibiteurs de passivation provoquent un grand décalage du potentiel anodique de corrosion, forçant la surface métallique à basculer dans la plage de passivation. Il existe deux types d'inhibiteurs de passivation :

- *Les anions oxydants*, tels que le chromate, le nitrite et le nitrate, qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène.

- *Les ions non oxydants*, tels que le phosphate, le tungstate et le molybdate, qui nécessitent la présence d'oxygène pour passiver l'acier.

En général, les inhibiteurs de passivation peuvent en fait provoquer des piqûres et accélérer la corrosion lorsque les concentrations diminuent en dessous des limites minimales. Pour cette raison, il est essentiel que la surveillance de la concentration d'inhibiteur soit effectuée.

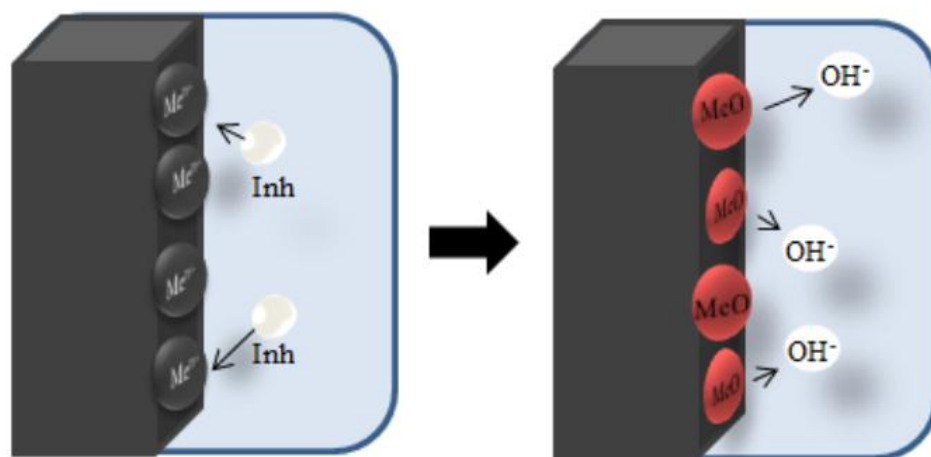


Figure I. 4 : Illustration du mécanisme d'action des inhibiteurs anodiques.[32]

I.3.4.2. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques agissent en ralentissant la réaction cathodique elle-même ou en se précipitant sélectivement sur les zones cathodiques pour augmenter l'impédance de surface et limiter la diffusion d'espèces réductibles vers ces zones.

Les inhibiteurs cathodiques peuvent fournir une inhibition par trois mécanismes différents : comme poisons cathodiques, sous forme de précipités cathodiques, et en tant que piègeurs d'oxygène.

Certains inhibiteurs cathodiques, tels que les composés d'arsenic et d'antimoine, agissent en rendant la recombinaison et la décharge d'hydrogène plus difficiles. D'autres inhibiteurs cathodiques, tels que les ions de calcium, de zinc ou de magnésium, peuvent être précipités sous forme d'oxydes pour former une couche protectrice sur le métal. Les piègeurs d'oxygène aident

à inhiber la corrosion en empêchant la dépolarisation cathodique causée par l'oxygène. Le désoxygénant le plus couramment utilisé à température ambiante est probablement le sulfite de sodium (Na_2SO_3)

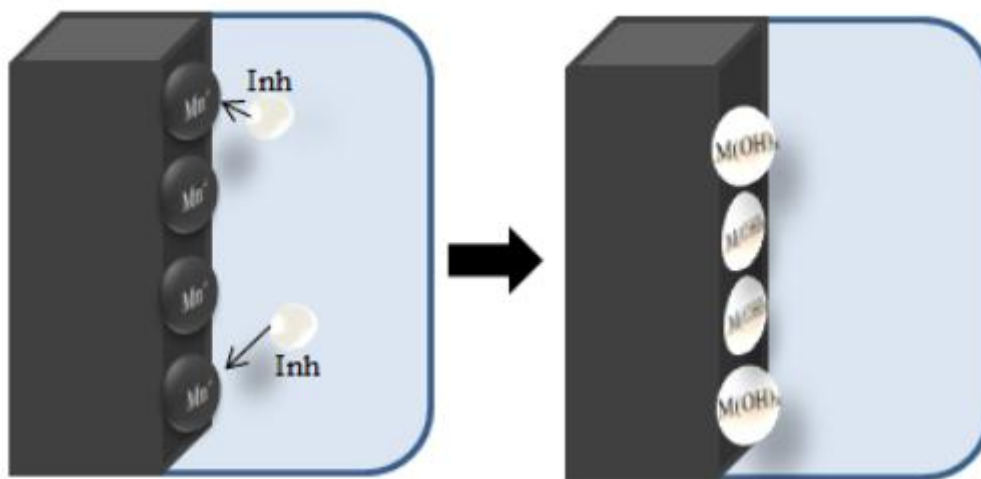


Figure I. 5: Illustration du mécanisme d'action des inhibiteurs cathodiques. [32]

I.3.4.3. Inhibiteurs organiques

Une variété de composés organiques sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Les amines, les imines, la thio-urée, les mercaptans, la guanidine et les aldéhydes sont les plus communs. Des effets anodiques et cathodiques sont parfois observés en présence d'inhibiteurs organiques, mais en règle générale, les inhibiteurs organiques affectent toute la surface d'un métal corrodé lorsqu'ils sont présents en concentration suffisante. Les inhibiteurs organiques, généralement désignés comme filmogènes, protègent le métal en formant un film hydrophobe sur la surface du métal. Leur efficacité dépend de leur composition chimique, de leur structure moléculaire et de leurs affinités pour la surface métallique. Comme la formation du film est un processus d'adsorption, la température et la pression dans le système sont des facteurs importants.

La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical *amine* ($-\text{NH}_2$),
- Le radical *mercapto* ($-\text{SH}$),
- Le radical *hydroxyle* ($-\text{OH}$),
- Le radical *carboxyle* ($-\text{COOH}$).

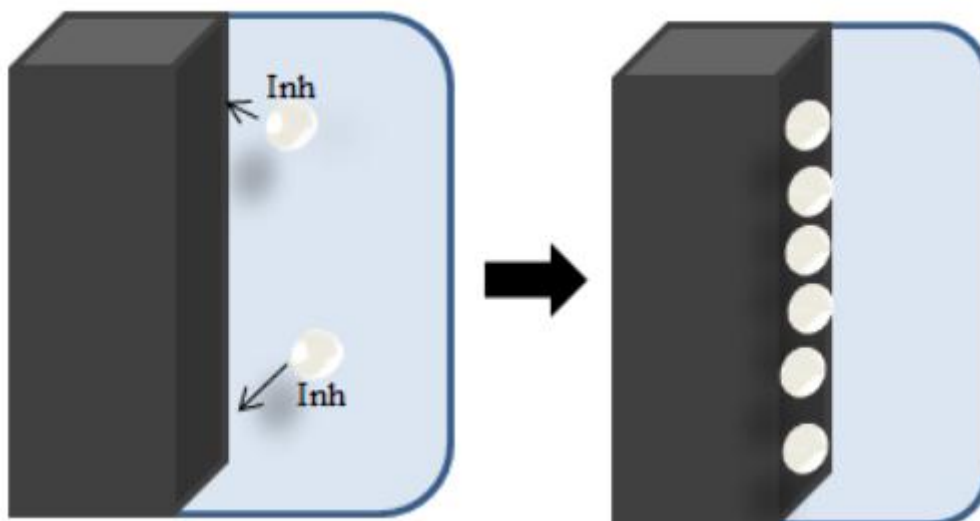


Figure I. 6 : Illustration du mécanisme d'action des inhibiteurs organiques.[32]

I.3.4.4. Inhibiteurs de précipitation

Les inhibiteurs de précipitation sont des composés filmogènes qui ont une action générale sur la surface métallique, bloquant indirectement les sites anodiques et cathodiques. Les inhibiteurs de précipitation sont des composés qui provoquent la formation de précipités à la surface du métal, fournissant ainsi un film protecteur. L'eau dure riche en calcium et en magnésium est moins corrosive que l'eau douce en raison de la tendance des sels de l'eau dure à précipiter à la surface du métal et à former un film protecteur. Les inhibiteurs les plus courants de cette catégorie sont les silicates et les phosphates. Le silicate de sodium, par exemple, est utilisé dans de nombreux adoucisseurs d'eau domestiques pour éviter la formation d'eau de rouille. Les inhibiteurs les plus courants de cette catégorie sont les silicates et les phosphates. Le silicate de sodium, par exemple, est utilisé dans de nombreux adoucisseurs d'eau domestiques pour éviter la formation d'eau de rouille. Dans les systèmes d'eau chaude aérée, le silicate de sodium protège l'acier, le cuivre et le laiton. Cependant, la protection n'est pas toujours fiable et dépend fortement du pH et d'un indice de saturation qui dépend de la composition et de la température de l'eau. Les phosphates nécessitent également de l'oxygène pour une inhibition efficace. Les silicates et les phosphates n'offrent pas le degré de protection fourni par les chromates et les nitrites ; cependant, ils sont très utiles dans les situations où des additifs non toxiques sont nécessaires.

I.3.4.5. Inhibiteurs de phase vapeur (volatils)

Les inhibiteurs de phase vapeur (IPV), également appelés inhibiteurs de corrosion volatils (ICV), sont des composés à faible pression de vapeur (0,0002 à 0,4 mm Hg). Dans un

système fermé, ils se volatilisent et la vapeur se condense sur la surface métallique pour assurer une protection. Dans les chaudières, les composés basiques volatils tels que la morpholine et l'éthylènediamine sont transportés avec de la vapeur vers les tubes du condenseur ; cela empêche la corrosion des tubes en neutralisant l'acide carbonique et en rendant l'environnement alcalin. Dans les conteneurs et emballages fermés, les solides volatils tels que les sels de nitrite, de carbonate et de benzoate de dicyclohexylamine, de cyclohexylamine et d'hexaméthylène imine sont utilisés pour la protection temporaire des pièces critiques de la machine, des roulements à billes, des bobines d'acier laminées à froid, etc. pendant le stockage ou le transport.

Le mécanisme d'inhibition n'est pas le même pour tous les inhibiteurs en phase vapeur. Les ions nitrite et les ions benzoate en association avec l'oxygène présent passivent la surface de l'acier. Le carbonate fournit une alcalinité à l'environnement et la partie amine organique de l'inhibiteur assure efficacement une protection par adsorption. Il a été rapporté que les inhibiteurs de phase vapeur à base de composés organiques nitrobenzoate protègent les systèmes ferreux, cuivreux et autres alliages.

I.3.5. Mécanismes d'action

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion,
- un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure inter faciale.

De plus, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut subir des variations en fonction des caractéristiques du milieu, notamment le pH.

Le mécanisme d'inhibition est très complexe et n'a pas pu être expliqué par aucune théorie unique. A présent, il en existe quelques-unes qui expliqueraient l'action des inhibiteurs. On distingue l'inhibition par :

I.3.5.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

- La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :
 - ◇ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
 - ◇ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
 - ◇ Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}).

- La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [33].

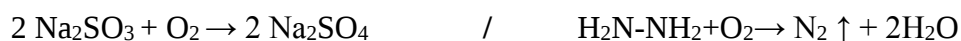
La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Cette adsorption peut être sur toute la surface en formant une monocouche ou seulement quelques sites actifs sur la surface. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées. Ce mécanisme d'inhibition est particulièrement important en milieu acide (inhibiteur de décapage) [29].

I.3.5.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase» traduit la formation d'un film tridimensionnel [34] entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.3.5.3 Élimination de l'agent corrosif

L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits fermés d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion.



I.3.6. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (I.12)

$$EI \text{ (ou) } \eta \% = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (I.12)$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [35].

I.3.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont un modèle utilisé pour représenter la relation entre la quantité d'adsorbat (molécules) adsorbée par la quantité donnée d'adsorbant (surface du métal) à température constante, de nombreuses isothermes d'adsorption ont été dérivées pour expliquer la relation entre le taux de recouvrement de surface θ et la pression des molécules adsorbées [36]. Les deux plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin.

I.3.7.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle repose sur la supposition qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule formant une mono couche. Bien que l'isotherme initialement proposée par Langmuir en 1918 soit généralement adaptée pour décrire le processus de chimisorption lorsque des liaisons chimiques ioniques ou covalentes sont formées entre l'adsorbant et l'adsorbat, l'équation est respectée dans de nombreux systèmes à couverture modérément faible et peut être facilement étendue pour décrire le comportement du système d'adsorption binaire. [37]

Langmuir suppose en outre que le recouvrement fractionnel de surface θ est en proportion directe avec le taux de désorption de la surface, et les taux d'adsorption et de désorption sont égaux à l'équilibre. La forme la plus courante de l'équation de Langmuir est [38]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (I.13)$$

Où

θ : est le taux de recouvrement, ($0 < \theta < 1$) ;

C : la concentration en inhibiteur ;

K : le coefficient d'adsorption.

I.3.7.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_{ads}^0 - r\theta \quad (I.14)$$

Où ΔH_{ads}^0 est l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers zéro, ΔH_{ads} l'enthalpie d'adsorption et r sont les paramètres de Temkin. Lorsque l'équation (I.14) est insérée dans le modèle de Langmuir dans l'équation (I.15), le résultat est :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KCe^{-r\theta/RT} \quad (I.15)$$

Tableau I. 3 : Isothermes d'adsorption [39], [40]

Isotherme	Equation	Courbe de vérification
Langmuir	$\theta / (1 - \theta) = \beta C$	$\theta / (1 - \theta) = \log C$
Frumkin	$[\theta / (1 - \theta)] e^{f\theta} = \beta C$	$\theta = \log C [(1 - \theta) / \theta]$
Bockris-Swinkels	$\theta / (1 - \theta)^n [\theta + n(1 - \theta)n - 1/n^n = Ce - \beta/55.4$	$\theta / (1 - \theta) = \text{Log} C$
Temkin	$\theta = (1/f) \ln KC$	$\theta = \text{Log} C$
Virial Parson	$\theta e^{2f\theta} = \beta C$	$\theta = \text{Log}(\theta/C)$

θ : taux de recouvrement de surface ; $\beta = \Delta G / 2.303RT$; ΔG : énergie de Gibbs ; R : constante des gaz parfaits ; T : température ; C : concentration globale d'inhibiteur ; n : nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule d'inhibiteur ; f : paramètre d'interaction de l'inhibiteur (soit 0, aucune interaction ; +, attraction ; ou -, répulsion) ; K : constante.

I.4. Inhibiteurs spécifiques du cuivre et ses alliages

Les inhibiteurs de corrosion utilisés pour le cuivre peuvent également être divisés en inhibiteurs de corrosion organiques et inorganiques. Divers inhibiteurs de corrosion inorganiques tels que les chromates (CrO_4^{2-}) les molybdates (MoO_4^{2-}) et les tétraborates ($B_4O_7^{2-}$) sont utilisés pour réduire la vitesse de corrosion du cuivre, bien que l'utilisation de ces composés ait été accompagnée de certains défis [41]. Par exemple, le chromate est un composé toxique et augmente également la vitesse de corrosion en augmentant la vitesse de réaction cathodique. Le molybdate et le tétraborate ne fournissent pas une efficacité d'inhibition de la corrosion appropriée dans les solutions contenant des anions agressifs en raison de l'instabilité de la couche protectrice formée à la surface du métal [42]. La plupart des

inhibiteurs de corrosion inorganiques offrent une faible efficacité d'inhibition de la corrosion. En général, les inhibiteurs organiques et leurs dérivés sont utilisés pour protéger le cuivre en raison de leur efficacité d'inhibition de corrosion élevée par rapport aux composés inorganiques.

Les composés azolés (thiazole, benzotriazole, imidazole et thiadiazole), les amines, les bases de Schiff et les composés médicamenteux d'acides aminés peuvent être considérés comme les inhibiteurs de corrosion les plus importants utilisés pour la protection du cuivre. 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. [43]

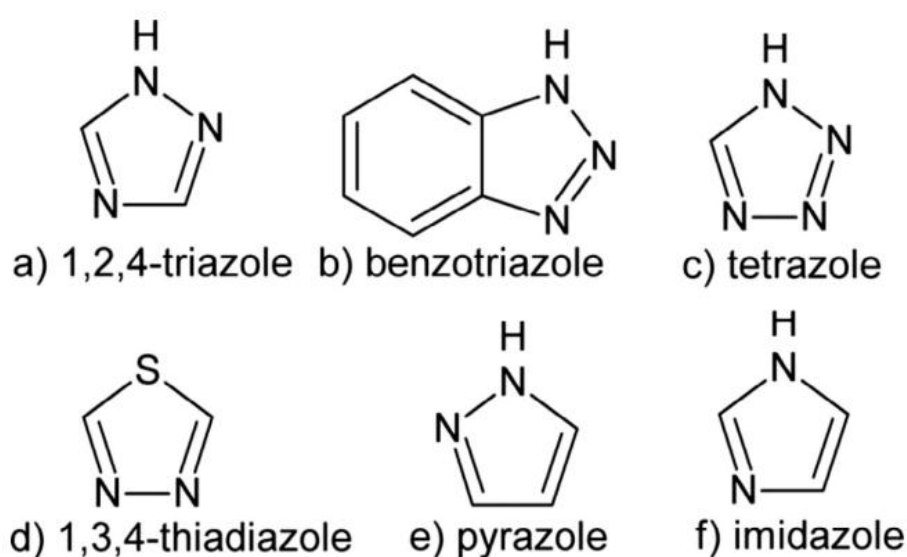


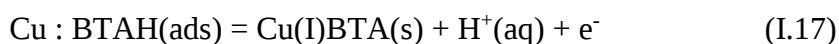
Figure I. 7 : Structures chimiques des principaux inhibiteurs de corrosion de la famille des azoles.

I.4.1. Benzotriazole BTA

Le benzotriazole (BTA) de structure chimique $C_6H_5N_3$, est l'un des dérivés azolés les plus importants, connu comme inhibiteur de corrosion très efficace utilisé pour le cuivre et ses alliages, en particulier dans les environnements contenant des chlorures. [42]

Le mécanisme de son action et la nature des films protecteurs formés ont fait l'objet de plusieurs recherches. La majorité des travaux affirment la formation d'un film chimisorbé sur le cuivre lors de son contact avec la solution corrosive. Il est généralement admis que le mécanisme d'inhibition de la corrosion du BTA dans les solutions neutres et alcalines contient l'adsorption de molécules de BTA sur la surface du cuivre ($Cu : BTAH(ads)$) (Eq. (I.3)) et la formation d'un film protecteur monocouche ou multicouche en la présence d'oxydants ou par

polarisation anodique (Eq. (I.4)). Ce film a été identifié comme un complexe polymère [Cu(I)BTA] par des techniques spectroscopiques. [44], [45]



Malgré son inhibition de corrosion importante et efficace dans les solutions alcalines et quasi neutres, le benzotriazole offre une efficacité d'inhibition de la corrosion plus faible dans les solutions acides en raison de la dissolution de la couche protectrice formée sur la surface du cuivre à de faibles valeurs de pH [46]. D'autre part, les molécules de BTA seront présentes sous forme de molécules protonées (BTAH^+), ce qui conduit à une diminution de l'adsorption chimique de l'inhibiteur de corrosion BTA sur la surface du cuivre en raison de la répulsion entre les molécules de BTA protonées chargées positivement et la surface du cuivre [47]. Dans ces conditions, le complexe polymère [Cu (I) BTA] et [Cu (I) Cl BTAH] ont été trouvés par spectroscopie Raman [48]. La non-biodégradabilité du BTA est l'une de ses imperfections, ce qui peut permettre l'entrée d'eaux usées contenant de grandes quantités de matières dangereuses dans les cours d'eau généraux [49], [50].

I.4.2 Composés d'imidazole

Les composés d'imidazole (IMD) sont l'un des dérivés azolés les plus importants, qui fournissent des propriétés d'inhibition de la corrosion et agissent en outre comme un agent anticancéreux, antibactérien, antifongique et anti-inflammatoire. [51]

Cette famille d'azoles a à la fois des sites acides et basiques sur sa structure et confère ainsi une nature amphotère dans laquelle l'azote de la pyridine ($-\text{N}=\text{C}$) est un site basique et l'hydrogène du pyrrole ($-\text{HN}=\text{C}$) est un site acide [48]. La molécule IMD montre deux sites d'ancrage appropriés pour la liaison avec la surface métallique : l'atome d'azote avec sa paire d'électrons sp^2 solitaire et le cycle aromatique. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'IMD est similaire à celui d'autres composés azolés, il contient une adsorption de molécules inhibitrices de corrosion sur la surface du cuivre, puis la formation d'un complexe protecteur avec le cuivre. Cependant, l'ajout de groupes phényle, d'un cycle benzénique ou de soufre dans la structure de l'IMD conduit à augmenter son efficacité d'inhibition de la corrosion et à l'adapter à des applications spécifiques sans aucun changement dans le mécanisme d'inhibition de la corrosion. [43]

I.4.3. Dérivées des azoles

Étant donné que l'atome de soufre a une forte tendance pour le cuivre, les composés hétérocycliques contenant un groupe mercapto ont été évalués comme inhibiteurs de corrosion pour le cuivre [52], [53]. Par conséquent, en plus de l'IMD, le comportement d'inhibition de la corrosion des composés de mercapto imidazole tels que le 2-mercaptobenzimidazole sur la corrosion du cuivre a été étudié [54]–[56]. Malgré le fait que le benzotriazole qui offre une faible efficacité d'inhibition de la corrosion pour le cuivre dans des milieux aérés acides tels que HCl, le 2-mercaptobenzimidazole présente une inhibition efficace de la corrosion dans un tel environnement [56]. Le thiazole [57], le thiadiazole [58], le tétrazole [59] et le triazole [60], sont les autres dérivés azolés, qui inhibent efficacement la corrosion du cuivre. Ce comportement est attribué à la planéité et à la présence de paires d'électrons libres dans les hétéroatomes qui facilitent l'adsorption de ces atomes à la surface du métal. Par conséquent, la structure moléculaire de ces hétéroatomes est le principal facteur efficace qui a un rôle dominant dans leur comportement d'inhibition de la corrosion [61]. Le thiazole et le thiadiazole sont des composés non toxiques et cette caractéristique écologique les présente comme de bons candidats pour la substitution par d'autres inhibiteurs de corrosion [62]. Les structures moléculaires de plusieurs groupes d'azoles sont présentées sur la figure I.7.

Le mécanisme des inhibiteurs de corrosion de la famille des azoles se ressemble entre eux. Ces composés contiennent des atomes d'azote, qui se coordonnent avec Cu (0), Cu (I) ou Cu (II) via les paires d'électrons libres pour former des complexes protecteurs après leur adsorption sur la surface du cuivre. Ces complexes à caractère polymérique, forment un film protecteur adhérent à la surface du cuivre, qui agit comme une barrière aux ions agressifs tels que Cl^- [63].

I.4.4. Bases de Schiff

Récemment, les composés de base de Schiff ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion efficaces pour empêcher la corrosion du cuivre [64]–[67]. Les composés de base de Schiff de formule générale $\text{R}_2\text{-C=NR}$ sont le produit de condensation d'une amine, d'une cétone ou d'un aldéhyde. La capacité d'inhibition de la corrosion des bases de Schiff est due à la présence d'hétéroatomes et d'électrons. Ils contiennent généralement des atomes d'azote et d'oxygène électronégatifs, un nuage d'électrons sur le cycle aromatique et également une longue chaîne complexe en milieu aqueux acide [68]. Certaines interactions spéciales entre les groupes fonctionnels des bases de Schiff et la surface du métal induites en raison de différences de structure chimique jouent un rôle dominant sur le comportement d'inhibition de la corrosion

des bases de Schiff et leur permettent d'être des inhibiteurs de corrosion plus efficaces (avec une efficacité d'inhibition de la corrosion plus élevée) par rapport aux amines et aldéhydes [69]. Ces interactions induites en raison de la présence de groupes $-C=N-$ dans la structure moléculaire des bases de Schiff. La présence des orbitales inoccupées π^* dans leurs molécules, permet le don de retour d'électrons des orbitales d, du métal de transition et également la stabilisation de la liaison existante (métal / inhibiteur de corrosion) n'est pas possible avec l'amine. Les électrons non appariés et les atomes du cycle benzénique dans les bases de Schiff leur permettent d'avoir plus d'un centre d'action d'adsorption chimique. Par conséquent, une base de Schiff peut former un chélate stable avec du cuivre [70]. L'action d'inhibition de la corrosion des bases de Schiff est le résultat de l'adsorption de leurs molécules sur la surface du cuivre et de la formation du complexe avec Cu^+ et Cu^{2+} avec une barrière de blocage efficace contre la corrosion [71], [72]. La capacité de synthèse de bases de Schiff à partir de matériaux bon marché en fait des inhibiteurs de corrosion très utilisés.

Bien que l'utilisation des inhibiteurs de corrosion soit devenue très populaire, on doit cependant veiller à leurs disponibilités, à leurs coûts et à leurs effets toxiques qu'ils provoquent.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement.[4]

I.5.Alternative des inhibiteurs de corrosion verts

La chimie verte, ou la prévention contre la pollution au niveau moléculaire, c'est la chimie conçue pour réduire ou éliminer la production de matière dangereuse associée à la fabrication et l'application de produits chimiques. En conséquence des réglementations environnementales strictes ont été introduites dans beaucoup de parties du monde.

Ces dernières années, la recherche visant à identifier et à incorporer de nouveaux inhibiteurs de corrosion « verts » (respectueux de l'environnement) dans les revêtements de protection contre la corrosion a été un champ de plus en plus important dans le domaine de la protection contre la corrosion. La recherche d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement, mais efficaces, est motivée par la nécessité de remplacer le chrome hexavalent et d'autres inhibiteurs de corrosion toxiques et de réduire les composés organiques volatils (COV) dans les revêtements.[73]

Les inhibiteurs doivent répondre conformément à trois critères pour qu'ils soient choisis comme inhibiteurs verts : la biodégradabilité, la bioaccumulation et la toxicité.

Selon la Commission de Paris (PARCOM) : un inhibiteur vert idéal est non-toxique, sans hésiter biodégradable et non bioaccumulable. [5]

I.5.1 Critères des inhibiteurs verts

Le protocole PARCOM consiste à tester trois choses : (i) la toxicité, (ii) la biodégradation, (iii) la bioaccumulation (déterminée par le coefficient de partition).

I.5.1.1. Toxicité

Les directives actuelles de PARCOM exigent l'essai de toxicité sur des organismes appartenant à différents niveaux nutritifs, y compris les producteurs primaires tels que des algues, les consommateurs comme le poisson, le crustacé, ou les re-travailleurs sédimentaires tels que les vers des fonds de la mer.

La toxicité est exprimée en tant que « la concentration effective de produits chimiques nécessaire pour affecter 50% de la population-EC₅₀, the Effective Concentration » et « la concentration mortelle nécessaire pour tuer 50% de la population-CL₅₀, the Lethale Concentration. Généralement les valeurs de EC₅₀ qui représentent les concentrations requises pour retarder la croissance sont plus faibles que les valeurs de la CL₅₀ qui représentant 50% des concentrations mortelles.

I.5.1.2. Biodégradation

La biodégradation c'est la mesure de la durée pendant laquelle un produit chimique va persister dans l'environnement.

Pour déterminer la biodégradation, tous les composants de la formulation doivent être testés en utilisant le modèle suivant :

OECD Marine BOD 28-day test Limit > 60% (OECD 301 modified)

OECD : de l'anglais « Organisation for Economic Co-operation and Development » Biodegradability Testing – Chemical Impact.

BOD : The blank Biological Oxygen Demand

I.5.1.3. Bioaccumulation

La bioaccumulation est un essai consistant à mesurer le coefficient de partage $P_{o/w}$ du composé chimique entre les phases octanol et eau (water). Les données du test sont exprimées en valeurs du logarithme de coefficient de partage ($\log P_{o/w}$) :

$$P_{o/w} = \frac{\text{Concentration de l'inhibiteur dans l'octanol}}{\text{Concentration de l'inhibiteur dans l'eau}} \quad (I.18)$$

Des valeurs plus élevées des coefficients de partage indiquent une plus grande répartition du composé chimique (l'inhibiteur) dans l'eau à travers les membranes cellulaires et la bioaccumulation en résulte. Tous les composés de l'inhibiteur sont testés par la méthode standard de la chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) OCDE 117 pour la bioaccumulation.

Il existe divers composés inhibiteurs de corrosion sûrs et écologiques qui peuvent être appelés inhibiteurs de corrosion verts, mais le terme d'inhibiteur de corrosion vert n'est utilisé que pour les inhibiteurs de corrosion médicamenteux et également les composés inhibiteurs de corrosion produits à partir de matériaux naturels et de plantes.

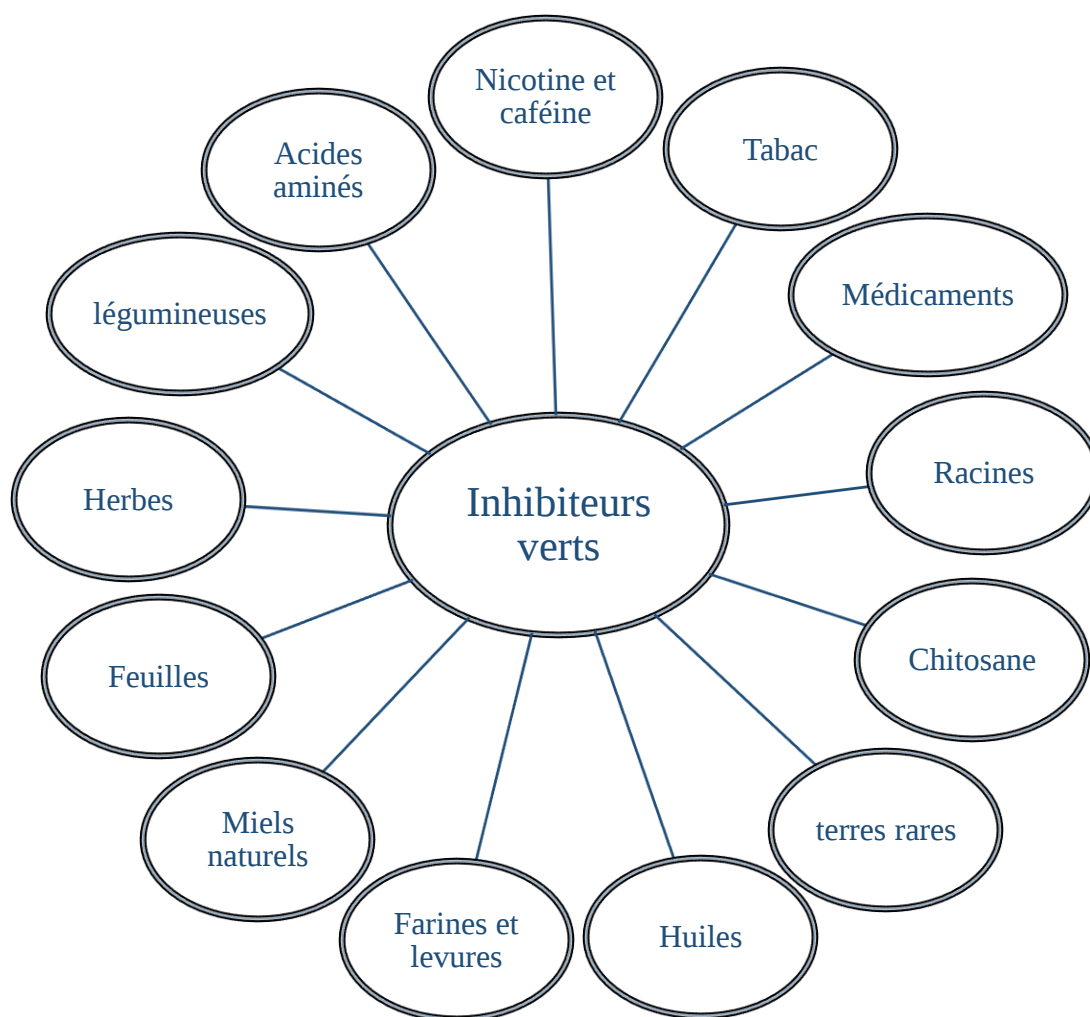


Figure I. 8. Diverses sources naturelles des inhibiteurs de corrosion verts.

I.5.2. Types des inhibiteurs verts**I.5.2.1. Inhibiteurs de corrosion naturels**

Parmi les inhibiteurs de corrosion écologiques, les matériaux naturels ont une importance particulière. Les extraits de diverses parties de plantes, qui sont une riche source de composés chimiques, ont une importance significative [74]–[76]. Ces composés peuvent être extraits facilement à l'aide d'outils simples à faible coût. De plus, ils constituent une source renouvelable d'inhibiteurs de corrosion en raison de leur bonne accessibilité et de leur biodégradabilité. Par conséquent, les recherches pour explorer les plantes naturelles avec une nature inhibitrice de la corrosion sont devenues une question d'intérêt et ont une grande valeur pratique et scientifique.[77]–[79]

I.5.2.2. Produits pharmaceutiques

Le comportement d'inhibition de la corrosion des composés pharmaceutiques actifs a été largement étudié et certains de ces composés ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion [80]. Cependant, quelques composés pharmaceutiques ont été utilisés pour l'inhibition de la corrosion du cuivre et de ses alliages [81], [82]. Les inhibiteurs de corrosion pharmaceutiques ont des groupes carboxyle et hétérocycliques dans leur structure moléculaire et la plupart d'entre eux sont des composés respectueux de l'environnement, en plus qu'ils fournissent une efficacité d'inhibition de la corrosion élevée.[83]

I.5.2.3. Acides aminés

Parmi les composés non toxiques utilisés et appliqués industriellement comme inhibiteurs de corrosion, on mentionne les acides aminés [84]. Les acides aminés sont des composés intéressants en tant qu'inhibiteurs de corrosion car ils sont relativement peu coûteux et faciles à produire avec des puretés supérieures à 99% et ils sont solubles dans les milieux aqueux [85]. De plus, ces composés sont non toxiques et non dangereux pour la santé et peuvent donc être classés comme inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement [86]. certains dérivés comme la cystéine [87]–[89], méthionine [90], [91], glycine [92], [93], et le tanin [94], ont été utilisés pour divers métaux comme inhibiteurs de corrosion.

Les dérivés de cystéine et de méthionine sont des acides aminés contenant du soufre et qui présentent une meilleure efficacité inhibitrice que d'autres acides aminés dans des milieux corrosifs. Des études récentes montrent que la formation d'un complexe donneur-accepteur entre les électrons libres des inhibiteurs et l'orbitale d vide des métaux est responsable de l'inhibition de la corrosion [95]. Selon la littérature, l'action inhibitrice des acides aminés

dépend des potentiels correspondants de la formation des dérivés ioniques de Cu (Cu^{2+} ou Cu^+) [96].

I.5.2.4. Composés auto-assemblés

L'utilisation d'un inhibiteur de corrosion organique, qui forme un film auto-assemblé et des monocouches auto-assemblées (SAM : Self Assembled Monolayers) sur la surface du métal, est l'une des techniques de protection contre la corrosion. Les SAM sont des films organiques d'ordre moléculaire élevé qui se forment sur les surfaces métalliques par adsorption chimique. Les SAM sont homogènes et densément emballés, ce qui peut agir comme une barrière contre la dissolution du cuivre [97]–[99]. La facilité de préparation et d'utilisation, ainsi que leur bonne persistance sont quelques-uns des avantages des SAM [100].

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. De l'équation de Schrödinger à l'équation de Kohn-Sham à un électron

II.2. Méthodes classiques de chimie quantique

II.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.3.1. Développement de la théorie

II.3.2. Principe

II.3.3. La Densité Electronique

II.3.4. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

II.3.5. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale

II.3.6. Les fonctionnelles d'échanges-corrélations

II.4. Application de la DFT à l'étude des inhibiteurs de corrosions

II.4.1. Orbitales moléculaires frontières

II. Théorie de le fonctionnelle de la densité

De nos jours, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT de l'anglais Density Functionnal Theory), constitue l'une des méthodes largement utilisée pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée (propriétés des matériaux) qu'en chimie quantique (réactivité chimique). La DFT a commencé avec les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [101], démontrant l'équivalence de la fonction d'onde polyélectronique (nombre complexe valorisé dans l'espace de phase à $6N$ dimensions pour N électrons) et de la densité électronique (nombre réel valorisé en trois dimensions (3-D)) pour spécifier complètement la structure électronique de l'état fondamental et l'énergie E_0 de tout système chimique (N électrons se déplaçant dans le potentiel électrostatique de P noyaux atomiques statiques chargés positivement).

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, ($H\Psi = E\Psi$) ; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous allons suivre le cheminement des différentes approches conduisant *in fine* à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle densité-électronique (DFT).

II.1. De l'équation de Schrödinger à l'équation de Kohn-Sham à un électron

La structure électronique d'un matériau est en principe obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger (équation (II.1)) du système décrit par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ des électrons en interaction (avec les positions $\mathbf{r}$) et des noyaux (avec les positions $\mathbf{R}$).

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Un tel problème à plusieurs corps ne peut cependant pas exactement être résolu et on suppose généralement que le mouvement des électrons peut être découplé du mouvement des noyaux. C'est l'approximation de Born Oppenheimer [102], justifiée par les vitesses beaucoup plus

importantes des électrons par rapport aux vitesses des noyaux plus lourds : les électrons répondent quasi instantanément au mouvement des noyaux et on peut considérer que les électrons restent dans leur état fondamental lors du déplacement des noyaux. En conséquence, la fonction d'onde électronique $\Psi(\mathbf{r})$ est déterminée pour des positions fixes $\mathbf{R}$ des noyaux et la dépendance dans $\mathbf{R}$ peut être omise. Cette approximation peut être considérée comme valide dans la plupart des cas et en particulier tant que le couplage électron-phonon n'est pas fondamental dans les propriétés étudiées. L'hamiltonien H du système devient donc celui des électrons en interaction se déplaçant dans le champ externe créé par les noyaux.

Le caractère à plusieurs corps des interactions électron-électron nécessite une simplification supplémentaire et la transformation suivante constitue le fondement de la DFT : l'équation de Schrödinger est exprimée pour un système équivalent d'électrons indépendants caractérisé par des fonctions d'onde d'électrons simples $\varphi_i(\mathbf{r})$ et dont la densité électronique est la même que celle du système à électrons en interaction. Deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [101] montrent que la densité de charge à particule unique $n(\mathbf{r})$ peut être choisie comme variable fondamentale pour la description de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction. Cette densité $n(\mathbf{r})$ n'est fonction que des trois coordonnées spatiales, ce qui simplifie grandement le problème à plusieurs corps. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont les suivants :

- Toutes les grandeurs physiques sont une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ du système, en particulier l'énergie totale.
- La densité électronique physique (ou « réelle ») d'un système est celle qui minimise l'énergie totale fonctionnelle du système (principe variationnel). La fonctionnelle d'énergie totale est définie comme suit :

$$E[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.2})$$

Où le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons non interagissants. Les corrections à ce terme dues à l'interaction de nombreux corps des électrons sont incluses dans le dernier terme, le terme d'échange-corrélation. Le deuxième terme correspond aux interactions de Coulomb d'électrons. Les interactions coulombiennes entre électrons et noyaux sont incluses dans le terme potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.

La densité de charge électronique est déterminée à partir des fonctions d'onde d'électrons simples $\varphi_i(\mathbf{r})$ selon l'expression :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.3})$$

Avec N le nombre d'états occupés pour tous les atomes du système. La minimisation de la fonctionnelle d'énergie par rapport à la densité électronique donne un problème de valeur propre, appelé l'équation de Kohn-Sham [103], qui a la forme d'une équation de Schrödinger à particule unique:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.4)$$

Le potentiel effectif est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r, R) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (II.5)$$

Avec v_{xc} le potentiel de corrélation d'échange est défini par :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (II.6)$$

La dérivation de l'équation de Kohn-Sham à particule unique (II.4) à partir de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps est formellement exacte. Si tous les termes d'interaction de l'équation II.5 étaient connus, la solution du problème serait exacte. Malheureusement, l'expression analytique exacte de l'interaction échange-corrélation v_{xc} n'est pas connue. Différentes approximations peuvent être utilisées pour ce terme et elles déterminent généralement la précision des calculs. Les approximations les plus courantes sont l'approximation de densité locale (Local Density Approximation = LDA) et l'approximation de gradient généralisée (Generalised Gradient Approximation GGA).

II.2. Méthodes classiques de chimie quantique

L'utilisation d'approximations numériques a permis le développement et l'implantation de méthodes numériques qui ont longtemps servi à la détermination de solutions approximées de l'équation de Schrödinger pour des systèmes contenant jusqu'à quelques dizaines d'atomes.

Dans une grande partie de ces cas, les solutions obtenues avec ces méthodes se sont avérées suffisante pour décrire le comportement électronique de tels systèmes avec une précision satisfaisante [104]. Les méthodes traditionnellement utilisées peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes *ab-initio* et les méthodes semi empiriques.

- * L'expression latine *ab-initio* signifie littéralement « depuis le début », « depuis le principe » ; c'est-à-dire, que les méthodes *ab-initio* utilisent des approximations des fondements théoriques primordiaux de la mécanique quantique mais sans inclure des paramètres empiriques ou semi empiriques dans ses équations. La méthode *ab initio* la plus connue est celle de Hartree-Fock (HF) [105]. Leur lourdeur en termes de calculs est telle que l'application de ces méthodes reste limitée à des systèmes de taille

restreinte, nécessitant des processeurs puissants et des délais parfois déraisonnables pour l'exécution des calculs. Ces inconvénients les rendent peu viables pour les applications courantes.

- * Les méthodes semi empiriques se basent sur le formalisme de la méthode HF mais, contrairement aux méthodes *ab initio*, utilisent des paramètres ajustés sur des données obtenues empiriquement (d'où leur dénomination). Les méthodes semi empiriques sont classées en deux catégories : celles qui traitent explicitement que les électrons de valence dont les plus couramment utilisées sont MNDO, AM1 et MP3, et celles qui ne traitent explicitement que les électrons π , comme la méthode de Pariser-Parr-Pople (PPP), utilisée dans des calculs impliquant des états excités de polyènes. L'intégration de paramètres empiriques dans ces algorithmes a pour conséquence un allègement des calculs par rapport aux méthodes *ab-initio* permettant ainsi le traitement de systèmes contenant un nombre plus élevé d'atomes (parfois plus d'une centaine), dans des délais plus raisonnables. Néanmoins, si les molécules traitées ne sont pas similaires à celles utilisées dans la paramétrisation empirique des méthodes, les solutions obtenues peuvent différer significativement de la solution exacte.

II.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système chimique nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Les méthodes post Hartree-Fock (HF) permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille des systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces quarante dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [6], a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post-HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à la popularité de cette méthode auto-itérative quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type post-HF (variations, perturbations, interactions de configurations, ...), rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille ;

- L'aspect monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

II.3.1. Développement de la théorie

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [106]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [103].

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [101], [103]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie.

II.3.2. Principe

Alors que les méthodes HF conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable $\mathbf{r}$ définit dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace des configurations à $3N$ variables dans lequel est définit la fonction d'onde (HF).

Le principal atout de la DFT est de remplacer la fonction d'onde Ψ par la densité électronique ρ comme grandeur de base pour la description du système. La densité électronique $\rho(r)$, pour un état électronique donnée d'un système à N électrons, est définit comme étant le nombre d'électrons par unité de volume au point de l'espace de coordonnées $\mathbf{r}=(x, y, z)$ [107]. Alors que la fonction d'onde de $3N$ variables, la densité électronique n'est fonction que de trois variables (les coordonnées x, y, z) ; elle est donc plus facile à appréhender conceptuellement jusqu'à environ 200 atomes et plusieurs milliers d'électrons de valence, étudiée de manière efficace par l'approche DFT, moyennant des processeurs relativement modestes. Les applications incluent la prévision de spectres infrarouge de composés, de paramètres géométriques et électriques de petites molécules des cristaux et l'estimation des variations d'énergie au cours d'une réaction chimique.[108]

II.3.3. Densité Electronique

La théorie de la mécanique quantique dit que la position d'un électron ne peut être décrite que statistiquement. Il décrit également une méthode de calcul de la probabilité de trouver un électron à un moment ou à un autre. Ce calcul produit une quantité appelée densité électronique, un nombre qui nous indique la probabilité relative de trouver un électron en un point particulier de l'espace. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent [107].

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{array} \right.$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

II.3.4. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme mathématique de cette théorie repose sur deux théorèmes établis par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [109]; ce dernier a été honoré par le prix Nobel de Chimie en 1998, pour ses contributions décisives au développement de la DFT [110].

- **Théorème 1 :** « *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné.* »

La conséquence de ce théorème fondamental de la DFT est que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (II.7)$$

Où

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (II.8)$$

$F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du 3e terme de l'égalité, i.e. $E_{xc}[\rho(r)]$.

En fait tel qu'on a exprimé l'énergie totale précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction. Le troisième terme de l'égalité dans l'équation II.8,

i.e : l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, apparait comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps.

- **Théorème 2 :** « *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.* »

Ce théorème sous-tend le principe variationnel. L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_i \right] \psi_i(r) = 0 \quad (II.9)$$

Dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + v_{xc}(r) \quad (II.10)$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham. La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (II.11)$$

Le facteur 2 précédant la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$).

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.12})$$

Par suite le terme $V_{xc}(\mathbf{r})$ est égale à $V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Le potentiel d'échange-corrélation, contenant tous les effets multi-corps est alors uniquement fonction de la densité de charge ρ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on est en face d'un problème dit *auto cohérent* ou *self consistent*.

II.3.5. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Plus tard, à partir de ces théorèmes, Walter Kohn et Lu Sham ont montré que cette énergie électronique E de l'état fondamental d'un système réel est la somme de différentes contributions, prenant la forme suivante :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \int \phi_k(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_i \int \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.13})$$

Où ϕ_k représente les fonctions d'espace (qui déterminent les orbitales atomiques).

Le premier terme de l'équation est l'énergie cinétique des électrons, le deuxième est l'énergie d'interaction électrons-noyaux, le troisième est l'énergie de répulsion inter-électronique, et le dernier terme, $E_{xc}(\rho)$, représente l'énergie d'échange et corrélation, qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques. L'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k mène aux équations de Kohn-Sham (KS) :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \right) \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Où $V_{xc}(\rho)$ représente le potentiel d'échange-corrélation, dérivée de la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$, dont l'expression analytique pour les systèmes polyélectroniques est à déterminer. Ainsi, afin de rendre la théorie applicable, il est nécessaire (1) : d'adopter une fonctionnelle adéquate pour l'approximation du terme d'échange-corrélation, et (2) : de choisir les fonctions de base ϕ_k centrées sur les différents noyaux, dont les combinaisons linéaires permettront de construire les orbitales atomiques.

II.3.6. Les fonctionnelles d'échanges-corrélations

Jusqu'ici, la DFT apparaît comme une méthode exacte. Mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, nous avons besoin d'une formulation de $E_{xc}(\rho)$ et pour cela, nous sommes obligés de passer par une approximation.

Trois générations de fonctionnelles existent pour l'approximation de ce terme : les Approximations de la Densité Locale (LDA), les Approximations du Gradient Généralisé (GGA) et les Fonctionnelles Hybrides.[111]

II.3.6.1. Approximation de la densité locale LDA

LDA de l'anglais Local Density Approximation ; ces fonctionnelles ne dépendent que de la densité en chaque point du système, en négligeant toute influence de la non homogénéité de la densité électronique de celui-ci ne sont plus guère utilisées de nos jours. Elles donnent des résultats corrects dans les cas où la densité varie lentement au long du système étudié. Un des exemples les plus connus est la fonctionnelle VWN.

II.3.6.2. Approximation du gradient généralisé

GGA de l'anglais Generalized Gradient Approximation ; ces fonctionnelles introduisent dans leur expression un terme prenant en compte le gradient de la densité électronique, permettant de tenir en compte la non homogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus courantes appartenant à cette classe sont PW86, PW91 et LYP.

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91 [104].

II.3.6.3. Fonctionnelles Hybrides

Celles-ci incluent un terme pour l'énergie de corrélation basée sur la DFT et un terme pour l'énergie d'échange basé sur les formalismes HF et DFT (d'où leur dénomination). La fonctionnelle B3LYP, l'une des plus citée dans la littérature, est un exemple hybride.

II.4. Application de la DFT à l'étude des inhibiteurs de corrosions

L'utilisation de la chimie quantique dans la conception et le développement d'inhibiteurs de corrosion organiques a été grandement améliorée en raison du développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT est un outil moderne suffisamment capable de prédire avec précision l'ordre relatif des efficacités d'inhibition des inhibiteurs de corrosion concernés, sur la base de leur structure moléculaire et électronique et de leurs indices de réactivité. En outre, les sites nucléophiles et électrophiles des molécules inhibitrices ont également été déterminés à partir des valeurs d'analyse des indices de Fukui basés sur la DFT.

II.4.1. Orbitales moléculaires frontières

Les orbitales frontières des molécules inhibitrices sont très utiles pour déterminer la réactivité chimique. En 1982, Fukui a reconnu pour la première fois l'importance des orbitales frontières [112], et Parr et Yang ont démontré que la plupart des théories frontalières peuvent être rationalisées à partir de la DFT [113]. Ils ont suggéré qu'une bonne corrélation est trouvée entre les énergies orbitales moléculaires frontières et l'efficacité d'inhibition de la corrosion de la molécule. Les adsorptions de la molécule inhibitrice sur les surfaces métalliques se produisent sur la base d'une interaction de type accepteur donneur entre les électrons pi de la molécule inhibitrice et les d-orbitales vacantes des métaux concernés. Par conséquent, plus la valeur d' E_{HOMO} (de l'anglais Energy of the Higher Occupied Molecular Orbital) est élevée, plus la tendance de la molécule à donner ses électrons à l'orbitale d vide du métal sera élevée. En revanche, si l'énergie de E_{LUMO} (de l'anglais Energy of the Lower Unoccupied Molecular Orbital) est inférieure, plus la tendance des inhibiteurs à accepter les électrons des surfaces métalliques est élevée. Ainsi, plus la valeur de ΔE_{gap} est basse, plus la réactivité chimique de la molécule inhibitrice est élevée [114].

Outre l' E_{HOMO} , E_{LUMO} et ΔE_{gap} , d'autres paramètres chimiques quantiques tels que les charges atomiques de Mulliken, l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), l'électronégativité (χ), la dureté (η), la douceur (S), la fraction d'électrons transférés de la molécule inhibitrice aux surfaces métalliques (ΔN), et le moment dipolaire (μ) jouent également un rôle vital. Ces paramètres peuvent être calculés par l'application de Théorème de Koopmans [115]. Plus de détails concernant ces paramètres et la façon de les calculer sont exposés dans le chapitre suivant.

Partie B

Partie Expérimentale

Chapitre III

Méthodes d'études et Conditions expérimentales

Méthodes d'études et Conditions expérimentales

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1. Le cuivre

III.1.2. La caféine

III.1.2.1. Extraction

III.1.2.2. Caractéristiques physico-chimiques

III.2. Solutions électrolytiques d'étude

III.3. Dispositif expérimental

III.4. Préparation des échantillons

III.5. Méthodes d'analyse électrochimique

III.5.1. Voltampérométrie linéaire

III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.6. Méthodes Quantiques

III.7. Méthodes d'analyse

III.7.1. Point de fusion

III.7.2. Spectrophotométrie UV-Visible

III.7.3. Spectroscopie infrarouge

III.7.4. Microscope à balayage électronique (MEB)

III.7.5. La microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX ou EDS)

III. Méthodes d'études et Conditions expérimentales

Cette partie a pour but de présenter les méthodes expérimentales électrochimiques, quantiques et spectroscopiques utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, des électrolytes, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques, spectroscopiques et quantiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'inhibiteur.

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1. Le cuivre

Pour les essais électrochimiques, le cuivre pur à 99.9% a été utilisé, Il présente les propriétés consignées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 : Propriétés du cuivre [116]

Fiche technique du cuivre	
Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2595 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,128 nm
Rayon ionique	0,096 nm (+1) ; 0,069 nm (+3)
Isotopes	2
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Energie de première ionisation	743,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1946 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	+ 0,522 V (Cu ⁺ / Cu) ; + 0,345 V (Cu ²⁺ / Cu)
Découverte	Connu dès la préhistoire.

III.1.2. La caféine

La caféine a été découverte en 1819 par le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge. Il la nomma « Kaffein » en tant que composé chimique du café, qui devient en français le mot que l'on connaît. Pourtant, cette molécule est présente dans les graines, les feuilles et les fruits de différentes plantes. Extraite des graines du Caféier, elle est chimiquement identique à la guaranin, (extraite des graines de guarana), la matéine (contenue dans les feuilles de maté) et la théine (que l'on retrouve dans le Thé). C'est donc une seule et même molécule, de formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$, avec les mêmes effets. Ces noms sont donc synonymes et seule change la provenance de cette molécule [117]. La différence entre elles réside dans le fait que le thé par exemple contient une grande quantité de tanins ; un élément ralentissant la diffusion de la caféine. Ainsi, son effet est plus doux et plus progressif, bien qu'il s'agisse de la même substance [118].

Avec la théophylline et la théobromine, la caféine est une substance appartenant à la famille des méthylxanthines. Elle est essentiellement connue pour ses propriétés éveillantes et stimulantes du système nerveux central et du système cardio-vasculaire : elle diminue la sensation de fatigue, facilite le travail intellectuel et combat la somnolence [119].

Elle est largement consommée dans le monde sous forme de café, thé, chocolat ou de cola, tel que le montre le tableau (III.2).

Bien qu'elle soit identifiée au café dont elle tire son nom, la caféine est un alcaloïde de formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$ appelé aussi 1,3,7-triméthylxanthine ou encore 1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione.

Sous sa forme pure, elle consiste en une poudre blanche d'un goût extrêmement amer, elle est modérément soluble dans l'eau et les solvants organiques, à haute température, sa solubilité dans l'eau augmente, la caféine, stable dans les milieux relativement acide et basique, est une base faible et peut réagir avec des acides pour donner des sels, cependant dans une solution aqueuse normale, elle n'est pas ionisée. La caféine est une substance absorbant dans l'UV avec un maximum à la longueur d'onde de 274 nm, son point de fusion est de 227-228°C (anhydre) et de 235-237°C (mono-hydratée) [120].

Tableau III.2 : Teneur en caféine de différents produits végétaux [121]

Produit végétal	% de caféine en poids sec
Graine d'arabica	1,1
Graine de robusta	2,2
Fève de cacao	0,1 à 0,4
Graine de Guarana	2 à 4,5
Noix de kola	1 à 3,5
Feuille de thé	2,5 à 5
Feuille de maté	0,3 à 1,7

**Figure III. 1:** Structure moléculaire de la caféine

III.2. Solutions électrolytiques d'étude

Les milieux électrolytiques utilisés dans cette étude sont :

- * Une solution de chlorure de sodium (NaCl à 3,5 %).
- * Une solution de bicarbonate de sodium (NaHCO₃ 0,1M).
- * Une solution de sulfate de sodium (Na₂SO₄ 0,5M)
- * Une solution d'acide chloridrique (HCl à 0,5M)
- * Une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄ 0,5M)
- * Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0,5M)
- * Une solution d'ammoniaque (NH₄OH 0,5M)
- * Une solution de chlorure de sodium, de bicarbonate de sodium et de sulfate de sodium contaminées par :
 - Le sulfure de sodium (Na₂S)
 - Le bromure de potassium (KBr).

III.3. Dispositif expérimental

Le montage expérimental employé est un montage classique à trois électrodes comprenant :

➤ **Une cellule d'étude constituée de**

- * Une électrode de travail : l'électrode de travail est constituée d'une plaque de cuivre de dimension $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ enrobée dans une résine laissant une surface libre de $2,25 \text{ cm}^2$.
- * Une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) ;
- * Une électrode auxiliaire en platine.

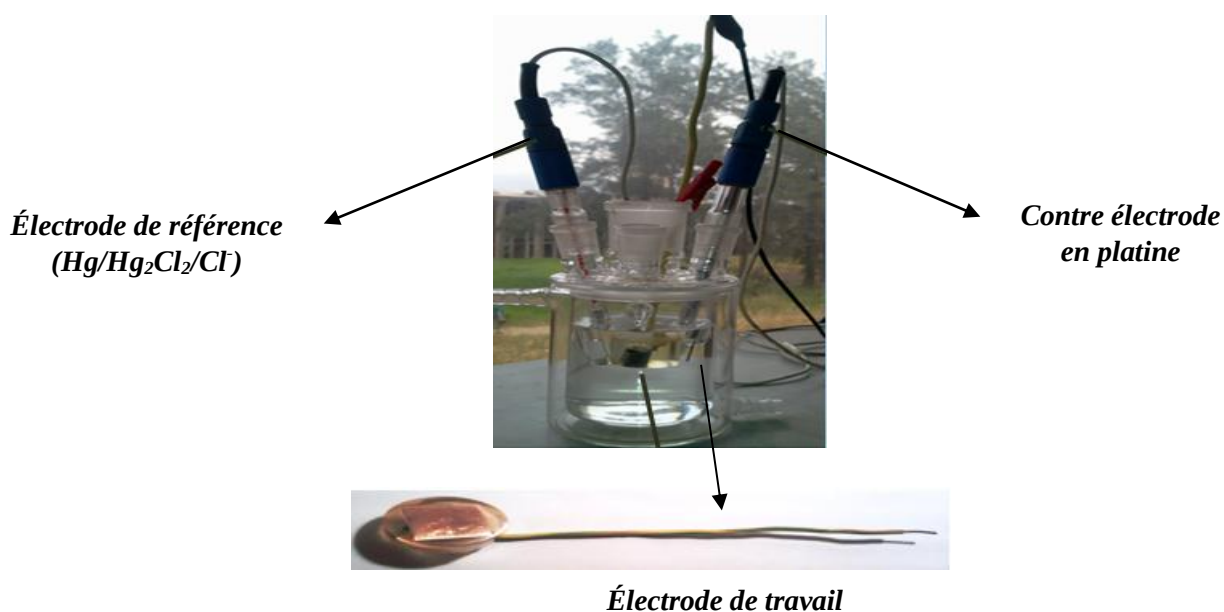


Figure III. 2: Cellule électrochimique

➤ **Potentiostat-galvanostat**

* Varsastat 4 pour le montage potentiodynamique et impédancemétrie relié à un micro-ordinateur muni du logiciel versastudio qui pilote le potentiostat ; la vitesse de balayage est de 10 mV/min pour les essais potentiodynamiques, alors que pour les essais impédancimétriques l'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée aux potentiels de polarisation est de 10 mV , à des fréquences comprises entre 100 KHz et 0.01 Hz , les résultats obtenus sont traités par le logiciel le ZView.

III.4. Préparation des échantillons

Afin d'obtenir des résultats fiables, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un :

- * Polissage mécanique au papier abrasif (allant jusqu'à 4000) ;
- * Rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone et enfin l'eau distillée une autre fois ;

* Séchage à l'air pulsé afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.
Les traitements sont nécessaires afin de rendre la surface chimiquement active.

III.5. Méthodes d'analyse électrochimique

Les méthodes électrochimiques sont des essais dits accélérés, elles sont en général classées en deux grandes catégories :

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

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution.

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

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

III.5.1. Voltampérométrie linéaire

Les courbes intensité-potentiel (i-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [122]:

- * le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- * le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction (diffusion).

La courbe de polarisation d'un métal dans un électrolyte présente deux branches : la branche anodique et la branche cathodique (Figure III.6)

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :



La densité du courant est négative dans le domaine cathodique ; elle correspond à une réaction de réduction. Dans le domaine anodique, la densité du courant correspond à une réaction d'oxydation, elle est positive.

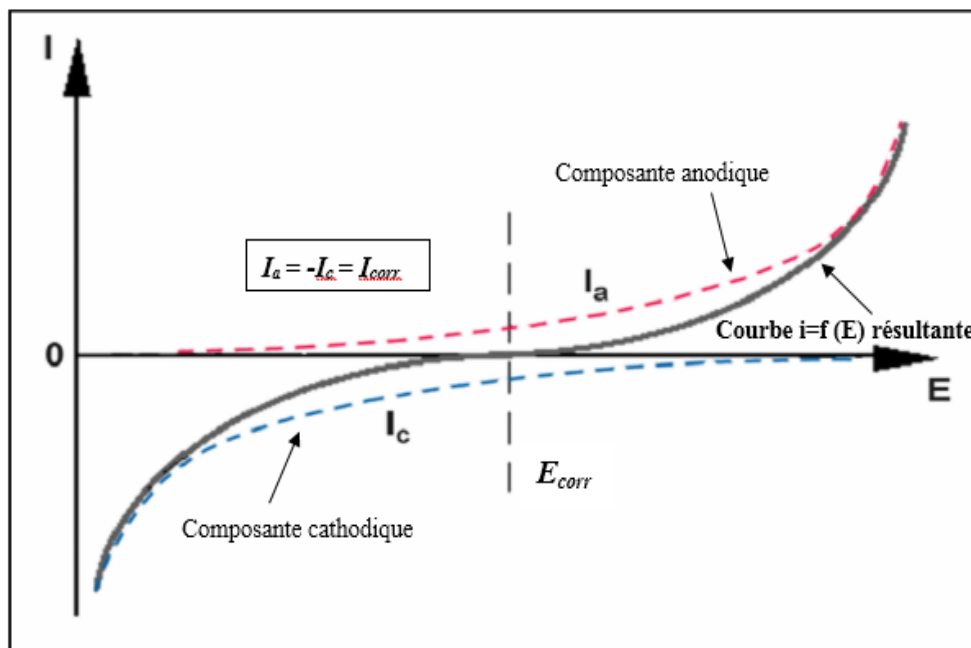


Figure III. 3 : Courbe de polarisation $i=f(E)$ [123]

➤ Droites de Tafel

Cette méthode est basée sur l'équation $i = f(\eta)$ de Bütler-Völmer [124]. Elle considère que lorsque la surtension est suffisamment élevée en valeur absolue, on peut négliger l'une des deux réactions élémentaires par rapport à l'autre, ceci conduit aux équations relatives aux deux branches linéaires anodique et cathodique telles que :

Branche anodique : $\text{Log}(i_a) = -\eta_a / (2,3b_a) + \text{Log}(i_{\text{cor}})$

Branche cathodique : $\text{Log}(i_c) = -\eta_c / (2,3b_c) + \text{Log}(i_{\text{cor}})$

Avec $b_a = \frac{RT}{\alpha_a nF}$ et $b_c = \frac{RT}{\beta_a nF}$

Il est alors possible d'exprimer la constante de Tafel selon l'équation de Stern et Geary [125]

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 (b_a + b_c)}$$

- La courbe $\log i = f(E)$ qui représente la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présente deux droites dites "droites de Tafel". L'intersection des droites cathodique et anodique extrapolées au potentiel de corrosion E_{corr} nous donne la densité de courant de corrosion i_{corr} .

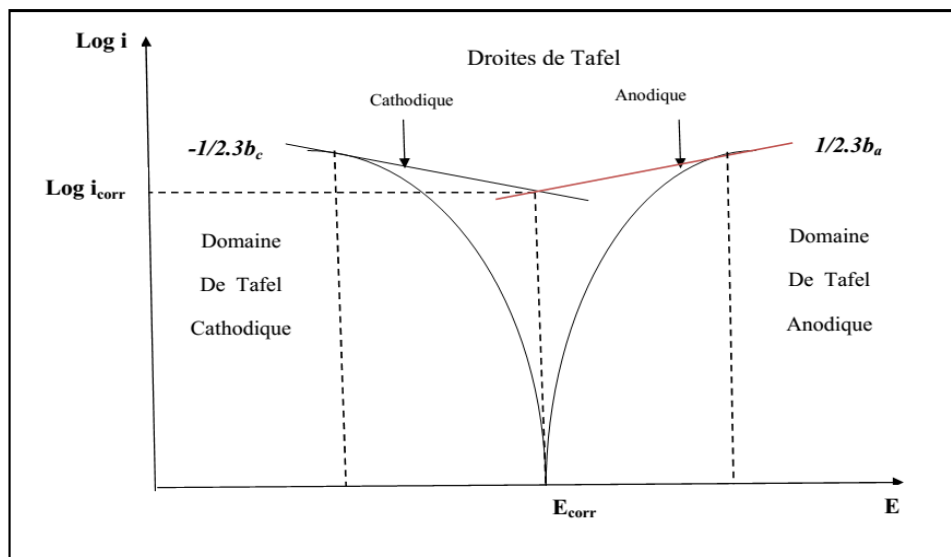


Figure III. 4 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel [126]

➤ Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel. Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul (figure III.7) ci-dessus, peut être estimé directement.

La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors exprimée à partir de I_{corr} selon la formule :

$$V_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}} \cdot W_a \cdot t}{10 \cdot F} \quad (\text{mg/dm}^2 \cdot \text{jour}^{-1}) \quad (\text{III.1})$$

I_{corr} : la densité du courant de corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$).

t : la durée de l'essai (86400 s).

W_a : l'équivalent électrochimique du métal.

F : constante de Faraday, (96487 C/mol) [127].

III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique [29], est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation

$\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) où f est la fréquence des perturbations ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à

$$E(t) = E + \Delta E \text{ avec } \Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (\text{III.4})$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que

$$I(t) = I + \Delta I \text{ avec } \Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi)) \quad (\text{III.5})$$

Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (figure III.8)

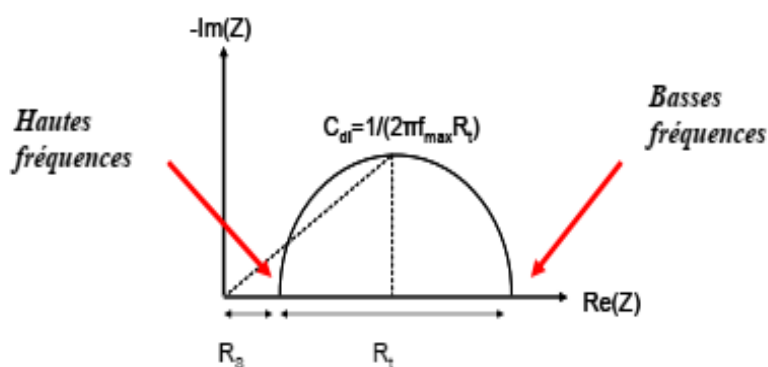


Figure III. 5 : Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

* La résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à hautes fréquences ;

* La résistance de transfert de charges (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle haute-fréquence avec l'axe des réels ($\text{Re}(Z)$).

La capacité de double couche (C_d) peut être calculée par l'expression ci-dessous, dans laquelle f_0 est la fréquence au sommet du cercle :

$$2\pi f_0 R_t C_d = 1 \quad (\text{III.6})$$

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- * La résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- * La capacité d'impédance $Z_C = -j / C \omega$;
- * L'inductance d'impédance $Z_I = j L \omega$.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- * Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- * Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fiable possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

III.5.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface. [128]

- **Adsorption simple**

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels.

- **Formation d'un film tridimensionnel**

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.

III.6. Méthodes Quantiques

Depuis une dizaine d'années, les méthodes de modélisation basées sur la chimie quantique [105][129] ont démontré leur efficacité dans la résolution de problèmes de chimie appliquée. C'est dans ce cadre que les expérimentateurs ont de plus en plus recours à l'étude théorique des inhibiteurs de la corrosion, dans le but de cerner les différents facteurs structurels et électroniques inhérents aux processus d'inhibition de la corrosion par les molécules organiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour analyser les caractéristiques du mécanisme inhibiteur/surface et de décrire la nature structurale de l'inhibiteur.

En effet cette méthode est devenue très populaire ces dernières années car elle peut atteindre une exactitude similaire à d'autres méthodes en un peu de temps et elle est moins coûteuse (plus économique) du point de vue computationnel.

Afin d'effectuer les calculs théoriques nous avons adopté la méthode DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p) implémentée dans le code Gaussian W09

Les paramètres quantiques suivants ont été calculés à partir de la structure optimisée obtenue [130]:

- L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) ;
- L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}) ;
- La différence d'énergie (ΔE) entre E_{HOMO} et E_{LUMO} ;
- Le moment dipolaire (μ) ;
- Le potentiel d'ionisation (I), $I = -E_{\text{HOMO}}$;
- L'affinité électronique (A), $A = -E_{\text{LUMO}}$;
- L'électronégativité (χ) : c'est la mesure de la puissance d'un électron ou d'un groupe d'atomes pour attirer les électrons vers lui-même:

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

- La dureté globale (η) : elle mesure la résistance d'un atome au transfert de charge :

$$\eta = \frac{I-A}{2};$$

- La fraction d'électrons transférés (ΔN) :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Cu} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Cu} + \eta_{inh})}$$

Afin de calculer la fraction des électrons transférés, une valeur théorique de l'électronégativité du cuivre a été utilisée : $\chi_{Cu} = 4.48 \text{ eV/mol}$, et la dureté globale $\eta_{Cu} = 0 \text{ eV/mol}$ [131], en supposant que pour une charge métallique $I=A$, parce qu'ils sont plus doux que les atomes métalliques neutres.

III.7. Méthodes d'analyse

III.7.1. Point de fusion

Le point de fusion est un moyen simple pour vérifier la pureté d'un solide. C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. La température de fusion est généralement considérée constante en fonction de la pression. Pour la mesure du point de fusion de notre caféine on a utilisé le banc de Kofler Wagner & Mumz HEIZBANK (type WME)

III.7.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions, de métaux de transition, et des composés organiques fortement conjugués, elle met en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

La spectrophotométrie permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. La spectrophotométrie UV-Visible correspond à des transitions électroniques.

Deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectrophotométrie UV-Visible sont sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{max}) à λ_{max} donné. Notons que λ_{max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et ϵ_{max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde. Ces deux valeurs caractérisent un site de la molécule, dont la structure possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Ce site s'appelle un chromophore.

La mesure d'un pic d'absorption entre 200 et 400 nm indique clairement la présence de molécules insaturées ou de groupes d'atomes tels les sulfures ou les halogènes. Ce genre de données complète parfaitement d'autres méthodes en particulier la spectrométrie IR et de masse, la résonance magnétique nucléaire, la solubilité et le point de fusion.

L'étude UV-visible a été effectuée dans le domaine de longueur d'onde de 200 à 700 nm, sur la caféine avec une concentration de 10^{-2} g/l dans l'éthanol.

Les analyses sont faites avec un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-1605.

III.7.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 25 μm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000–25 μm), moyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. Le rayonnement infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5–25 μm) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée.

Le spectre infrarouge est enregistré à température ambiante par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) de marque NICOLET model 6700 équipé d'un détecteur DTGS couplé à un microscope NICOLET CONTINUUM, ce dernier est équipé d'un détecteur MCT/A (mercure cadmium tellure).

Notre échantillon a été examiné en pastille préparée avec 20mg de caféine et 100mg de bromure de potassium (KBr) dans une pastilleuse sous une pression de 50Kbar

III.7.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons à haute énergie pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Les signaux qui dérivent des interactions électron-échantillon révèlent des informations sur l'échantillon, y compris la morphologie externe (texture), la composition chimique, la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon. Dans la plupart des applications, les données sont collectées sur une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon et une image bidimensionnelle est générée qui affiche les variations spatiales de ces propriétés. Des zones allant d'environ 1 cm à 5 microns de largeur peuvent être imagées dans un mode de balayage en utilisant des techniques MEB conventionnelles (grossissement allant de 20X à environ 30 000X, résolution spatiale de 50 à 100 nm). Le MEB est également capable d'effectuer des analyses d'emplacements de points sélectionnés sur l'échantillon ; cette approche est particulièrement utile pour déterminer qualitativement ou semi-quantitativement les compositions chimiques (en utilisant EDS), la structure cristalline et les orientations cristallines (en utilisant EBSD). [132]

- **Principes fondamentaux de la microscopie électronique à balayage**

Les électrons accélérés dans un MEB transportent des quantités significatives d'énergie cinétique, et cette énergie est dissipée sous la forme d'une variété de signaux produits par des interactions électron-échantillon lorsque les électrons incidents sont décélérés dans l'échantillon solide. Ces signaux comprennent des électrons secondaires (qui produisent des images MEB), des électrons rétrodiffusés, des électrons rétrodiffusés diffractés (qui sont utilisés pour déterminer les structures cristallines et les orientations des minéraux), des photons (rayons X caractéristiques qui sont utilisés pour l'analyse élémentaire et le continuum). La lumière visible (cathodoluminescence -CL) et la chaleur. Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont couramment utilisés pour l'imagerie d'échantillons : les électrons secondaires sont les plus importants pour montrer la morphologie et la topographie des échantillons et les électrons rétrodiffusés sont les plus importants pour illustrer les contrastes de composition dans les échantillons multiphasés (c'est-à-dire pour la discrimination de phase rapide). La génération de rayons X est produite par des collisions inélastiques des électrons incidents avec des électrons dans des orbitales discrètes (coquilles) d'atomes dans l'échantillon. Lorsque les électrons excités reviennent à des états d'énergie plus faibles, ils produisent des rayons X d'une longueur d'onde fixe (qui est liée à la différence des niveaux d'énergie des électrons dans différentes couches pour un élément donné). Ainsi, des rayons X caractéristiques sont produits pour chaque élément

d'un minéral "excité" par le faisceau d'électrons. L'analyse SEM est considérée comme "non destructive" ; c'est-à-dire que les rayons X générés par les interactions électroniques n'entraînent pas de perte de volume de l'échantillon, il est donc possible d'analyser les mêmes matériaux à plusieurs reprises. [133]

III.7.5. La microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX ou EDS)

La spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X est une capacité analytique dans laquelle un rayonnement spécifique à un élément est utilisé pour la caractérisation chimique de la surface près du volume. À l'aide de détecteurs appropriés, l'énergie ou les rayons X sont déterminés. Il peut être couplé à plusieurs applications, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM). EDX, lorsqu'il est combiné avec le MEB, fournit une analyse élémentaire sur des zones aussi petites que des nanomètres de diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X caractéristiques des éléments trouvés sur l'échantillon. Les intensités mesurées fournissent des informations quantitatives sur la composition et la distribution des éléments. La profondeur d'où proviennent les rayons X dépend du matériau et de l'énergie du faisceau d'électrons primaire utilisé. Pour des énergies primaires typiques de 10 à 20 KeV, il est de l'ordre du μm . Les échantillons pour MEBet / ou EDX doivent être compatibles avec un vide poussé. Cependant, pour certaines applications telles que les échantillons humides ou non conducteurs, le MEB environnemental (EMEB) est également possible, permettant des pressions de chambre allant jusqu'à 1 mbar.[134]

Le Zeiss EVO LS 10 a été utilisé pour observer les morphologies de surface des échantillons et pour déterminer la composition chimique des surfaces des échantillons par EDS. Tous les échantillons ont été pulvérisés avec une couche d'or pour fournir une conductivité de surface pour l'analyse MEB.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV Résultats et discussions

CHAPITRE IV_A : Caractérisation et détermination du pouvoir protecteur de la caféine sure la corrosion du cuivre

CHAPITRE IV_B : Influence de quelques paramètres sur le pouvoir protecteur de la caféine

CHAPITRE IV_C : Mécanisme d'adsorption

CHAPITRE IV_D : Etude quantique

CHAPITRE IV_A : Caractérisation et détermination du pouvoir protecteur de la caféine sur la corrosion du cuivre

IV_A.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur

IV_A.1.1. Point de fusion

IV_A.1.2. Spectrophotométrie UV-Visible

IV_A.1.2. Spectroscopie infrarouge

IV_A.2. Détermination du pouvoir protecteur de la caféine dans différentes solutions aqueuses

IV_A.2.1. Chlorure de sodium NaCl à 3,5%

IV_A.2.1.1. Courbes de polarisation

IV_A.2.1.2. Spectroscopie d'impédance

IV_A.2.1.3. Caractérisation de l'état de surface

IV_A.2.2. Sulfate de sodium Na₂SO₄ 0.5M

IV_A.2.2.1. Courbes de polarisation

IV_A.2.2.2. Impédance spectroscopique (SIE)

IV_A.2.2.3. Caractérisation de l'état de surface

IV_A.2.3. Bicarbonate de sodium NaHCO₃ 0.5M

IV_A.2.3.1. Courbes de polarisation

IV_A.2.3.2. Impédance spectroscopique (SIE)

IV_A.2.3.3. Caractérisation de l'état de surface

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de l'étude concernant l'inhibition du cuivre dans divers milieux aqueux par la caféine en utilisant les méthodes électrochimiques, spectroscopiques et quantiques.

IV_{A.1}. Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur

IV_{A.1.1}. Point de fusion

Le point de fusion de notre produit extrait et recristallisé, mesuré à l'aide du banc du banc kofler a été trouvé égal à 228°C, qui est analogue à celui identifié par la littérature. [135]

IV_{A.1.2}. Spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre UV de notre échantillon représenté dans la figure IV_{A.1} a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre en dissolvant 1mg de caféine dans 100ml d'eau.

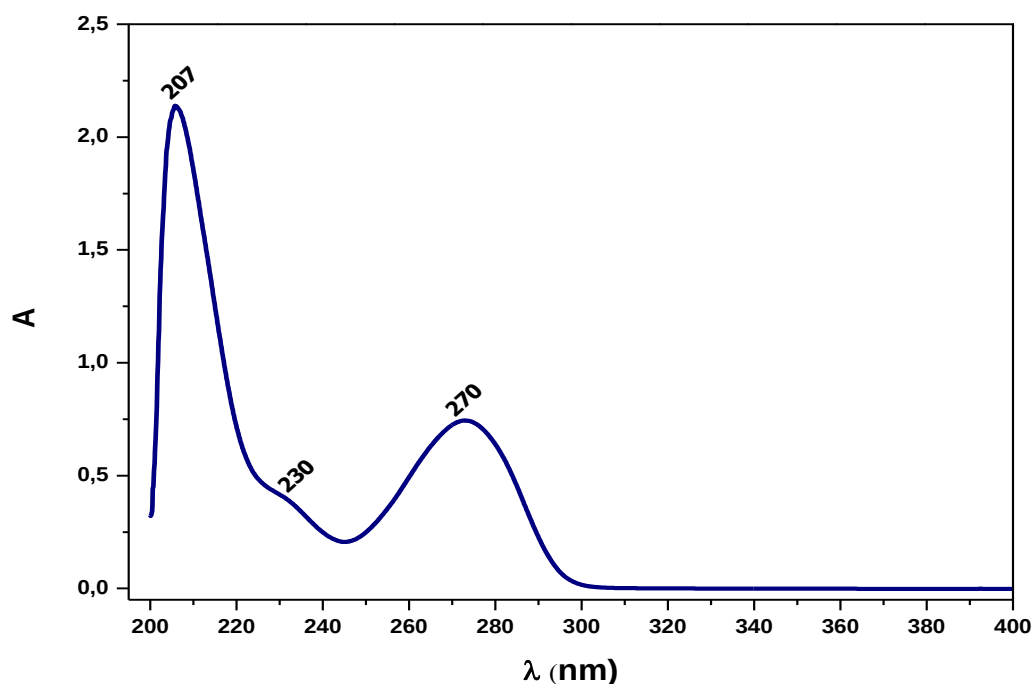
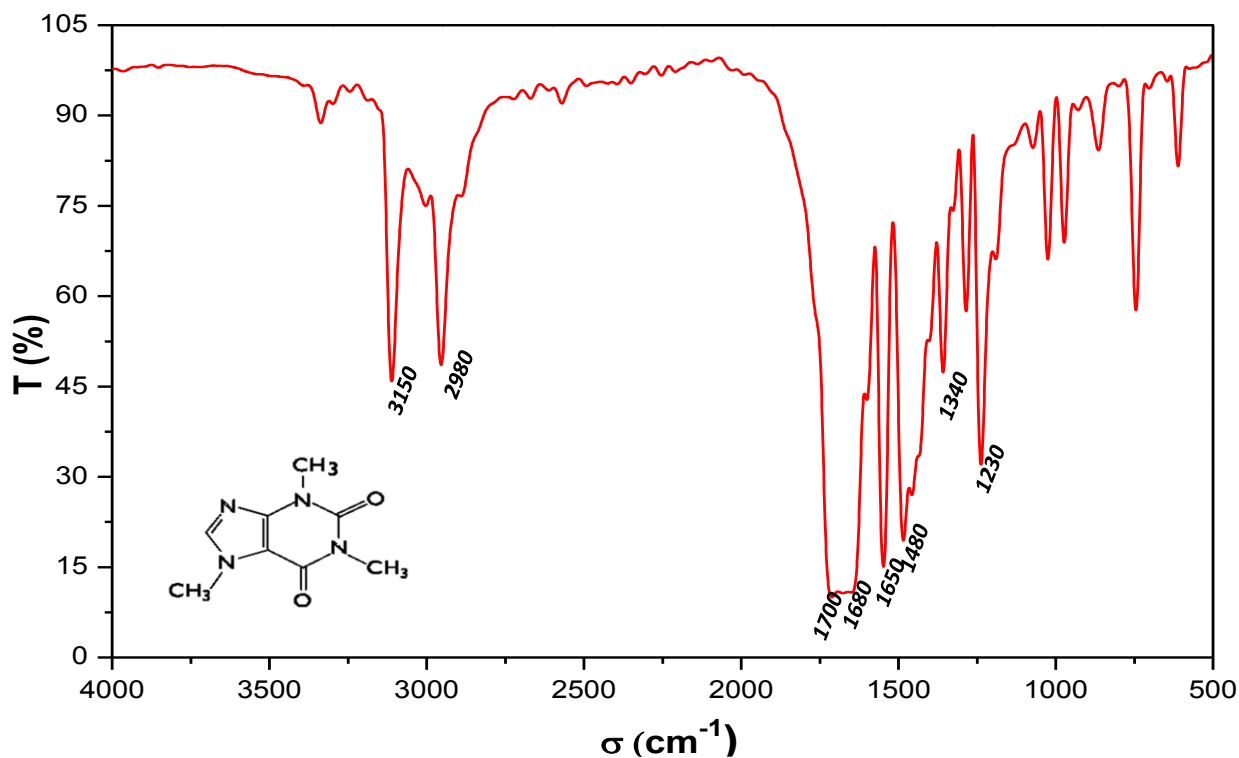


Figure IV_{A.1}. 1: Spectre UV de la caféine

Le spectre obtenu montre une bande d'absorbance maximale des groupes carboxyles aux environs de 207nm, et une autre moyenne caractéristique du cycle hétérocyclique de la caféine à 270 nm. Le spectre obtenu se situe dans la région de 200 à 310 nm à température ambiante. Cette région peut être associée à la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ de la caféine. Elle présente deux forts pics d'absorbance à 207 et 270 nm, correspondant respectivement aux intensités caractéristiques moyennes des groupes éthylénique et carbonyle, liées à l'absorption chromophore de la caféine, tandis que la fonction imine absorbe faiblement à 230 nm. [136]

IV_A.1.2. Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR de la caféine (figure IV_A.2) a été enregistré à l'aide d'une pastille en KBr entre 500cm⁻¹ et 4000cm⁻¹, la pastille a été préparée en mélangeant 20 mg de caféine + 100 mg de bromure de potassium (KBr).

Figure IV_A. 2: Spectre IR de la caféine

Les principales absorptions caractéristiques de la caféine dans l'IR sont consignées dans le tableau IV_A.1 :

Tableau IV_A. 1: Principales absorptions caractéristiques de la caféine dans l'IR .

Groupe	Fréquence (cm ⁻¹)	Type de vibration
C=O	1680 et 1700	Valence
C=C	1650	Valence
C=N	1480	Valence
=C-H	3150	Valence
C-N	1230	Valence
C-H ₃	2980	Valence
	1340	Déformation

Le spectre infrarouge obtenu confirme la présence des fonctions suivantes : les deux bandes autour de 1700 cm^{-1} indiquent une liaison $\text{C}=\text{O}$; la bande à 1650 cm^{-1} indique la double liaison $\text{C}=\text{C}$; et pour la fonction amine, il existe une bande d'environ 1230 cm^{-1} caractéristique de $\text{C}=\text{N}$. Les bandes à 2980 et 1340 cm^{-1} sont également caractéristiques des alcanes CH_3 . Ces pics correspondent aux principales bandes caractéristiques de la caféine.

IV_{A.2}. Détermination du pouvoir protecteur de la caféine dans différentes solutions aqueuses

Cette partie est dévolue à l'étude de l'effet inhibiteur de la caféine sur la corrosion du cuivre immergé dans différentes solutions aqueuses.

Le calcul des paramètres électrocinétiques par le biais des méthodes électrochimiques, la détermination des morphologies de surface ainsi que la composition chimique des produits adsorbés lors du mécanisme d'inhibition par le biais des méthodes spectroscopiques, et la détermination de quelques grandeurs thermodynamiques, nous ont permis d'interpréter les résultats recueillis lors de notre étude.

IV_{A.2.1}. Chlorure de sodium NaCl à 3,5%

Il est bien connu que la présence d'un inhibiteur en milieu corrosif peut ralentir la vitesse de corrosion du matériau en agissant sur l'interface métal/solution par formation d'une couche protectrice à la surface métallique [137]. L'adhérence, l'épaisseur et l'effet protecteur de cette couche dépendent de la nature du milieu agressif ainsi que de celle de l'inhibiteur. Afin d'examiner l'efficacité inhibitrice de la caféine, sur la corrosion du cuivre dans NaCl à 3,5%, nous l'avons testé à différentes concentrations.

IV_{A.2.1.1}. Courbes de polarisation

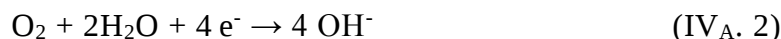
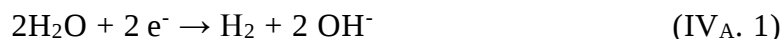
Les courbes de polarisation $\log|i|=f(E)$ ont été tracées pour le NaCl à 3,5 % sans et avec addition de différentes concentrations de la caféine, pour déterminer le taux de protection optimal, après stabilité du potentiel d'abandon dans un domaine de balayage compris entre (-300 et -50 mV/ECS) avec une vitesse de balayage de 10mV/min (figure IV_{A.3}).

Les paramètres électrochimiques sont indiqués dans le tableau IV_{A.2}.

Il apparait clairement dans la figure IV.3 que les densités de courants anodiques et cathodiques les plus élevées ont été enregistrées pour le cuivre immergé dans la solution de NaCl en l'absence d'inhibiteur.

La réaction cathodique des métaux et leurs alliages y compris le cuivre dans des solutions aérées proches de la neutralité a été reportée [138] pour être la réduction de l'eau ou

celle de l'oxygène selon le pourcentage de l'oxygène dans la solution d'après les équations suivantes respectivement :



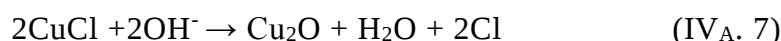
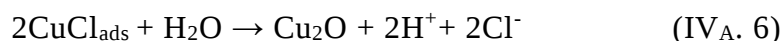
D'un autre côté, la réaction anodique du cuivre pur dans une solution de NaCl est la dissolution du Cu en Cu^+ comme suit [139] :



Le cation cuivreux (Cu^+) résultant réagit plus rapidement que le cation cuivrique (Cu^{2+}) avec Cl^- de la solution pour former une couche partiellement protectrice de CuCl sur la surface de l'électrode du cuivre comme le montre la réaction IV_{A.5} :



Le CuCl formé se transforme en oxyde de cuivre selon les réactions suivantes



L'oxyde de cuivre peut aussi se former selon la réaction IV.8 :



Dans ce cas en l'absence de la caféine, l'hydrolyse de la couche d'oxyde en présence des Cl^- , une couche supérieure d'atacamite se forme selon la réaction IV_{A.9}



Tableau IV_{A. 2} : Paramètres électrochimiques du cuivre dans 3,5% de NaCl avec différentes concentrations de caféine

C (mmol.L ⁻¹)	-E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (μm/Y)	E _i (%)
Témoin	216	12,22	31,96	0
2,5	207	3,90	10,11	68
5	197	1,96	5,08	83
10	187	0,42	1,08	96
15	214	1,35	3,05	88

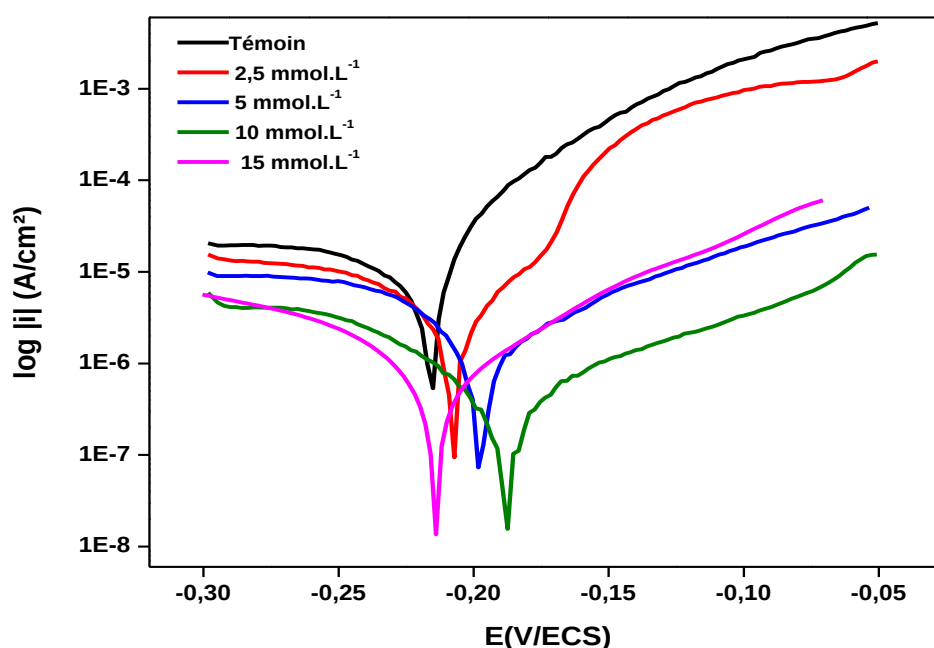


Figure IV_A. 3: Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl, avec différentes concentrations de l'inhibiteur

L'évolution des courbes $\text{Log } |i| = f(E)$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur est presque identique, l'ajout de l'inhibiteur induit une diminution remarquable des courants de corrosion cathodiques et anodiques. Néanmoins, cette diminution n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur et une valeur limite du courant de corrosion est obtenue à 10 mmol.L⁻¹. Le meilleur taux d'inhibition a alors atteint 96% à cette concentration.

Le potentiel de corrosion varie peu avec l'augmentation de la concentration de la caféine avec un léger décalage vers des valeurs plus positives, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur avec toutefois une légère tendance anodique.

IV_A.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées sans les processus globaux de corrosion et / ou de protection.

Des travaux menés concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédances électrochimique [140], semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évolution des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'expliquer les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel d'abandon, nous accéderons à la résistance de transfert de charge (R_{tc}) à la

capacité de la double couche (C_{dc}) et donc aux taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge (R_{tc}) sont calculées à partir des différences d'impédance entre les hautes et les basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggérées par Tsuru et Haruyama [141].

La capacité de la double couche (C_{dc}) est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z''_{max}$), les valeurs de C_{dc} sont calculées en utilisant l'équation (IV_A.11) :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad (IV_{A. 10})$$

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelé diagramme de Nyquist et diagrammes de Bode.

Les diagrammes de Nyquist et Bode du cuivre immergé dans les solutions de chlorure de sodium à 3,5% sans et avec l'addition de différentes concentrations de la caféine sont présentés dans la figure IV_A.5.

Les digrammes de Nyquist obtenus se présentent comme des boucles capacitives déphasées par rapport à l'axe des réels, ce type de diagramme est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [142], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique, qui résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [143].

Lorsque la concentration de la caféine passe de 2.5 mmol.L⁻¹ à 10 mmol.L⁻¹, nous remarquons une augmentation de la taille de la boucle capacitive, caractérisant le blocage de de la réaction de transfert de charge par la présence du film inhibiteur : ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active du cuivre.

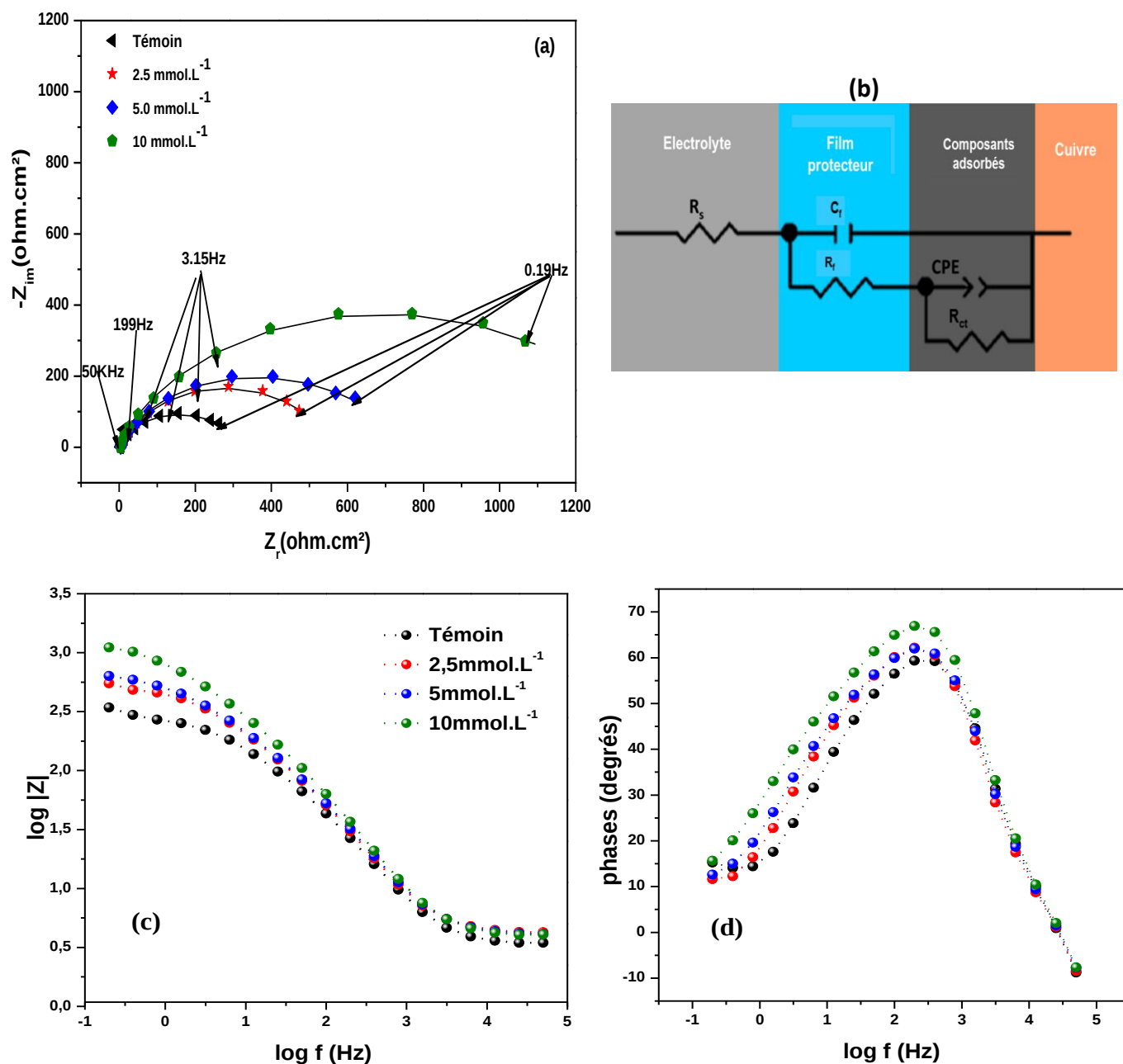


Figure IV.A. 4: Diagramme d'impédance électrochimique : (a) Nyquist, (c) et (d) Bode, et (b) le circuit équivalent relatif au cuivre dans NaCl à 3,5% en présence de différentes concentrations de la caféine

Selon le diagramme de Bode, deux constantes de temps sont détectées, pour les concentrations en inhibiteur et elle peut être associée au film.

Ce diagramme présente aussi un élargissement de la phase qui suggère une forte inhibition du processus de dissolution s'opérant à la surface du cuivre.

Les valeurs des modules dans le domaine des hautes fréquences nous renseignent sur des valeurs de conductivité presque égales aux différentes concentrations.

Ces observations montrent que l'inhibiteur forme un film tridimensionnel compacte qui s'adsorbe à la surface du cuivre.

L'efficacité inhibitrice de la corrosion du cuivre en milieu chloruré est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation IV_{A.11} :

$$E_{R_{tc}} \% = \frac{R_{tc} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}} \times 100 \quad (IV_{A.11})$$

Où R_{tc}° et R_{tc} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge du cuivre après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations de la caféine pour la corrosion du cuivre dans NaCl à 3,5% obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) sont réunies dans le tableau IV_{A.4} :

Tableau IV_{A.3}: Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 3,5% de NaCl sans et avec différentes concentrations de caféine

C (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	R_s (ohm.cm ²)	C_f (μF/cm ²)	R_f (ohm.cm ²)	CPE μF.cm ⁻² .s ⁽ⁿ⁻¹⁾	n	C_{dc} (μF/cm ²)	R_{ct} (ohm.cm ²)	E_{Rtc} (%)
blank	3.912	21.97	2.474	441	0.52	190.1	311	/
2.5	4.403	20.67	6.478	375	0.60	126	544	43
5	4.511	19.92	22.41	280	0.52	108	777.9	60
10	5.24	17.26	31.56	252	0.54	98.37	1 458	89

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de la caféine, elles passent de 311 ohm.cm² (solution témoin) à 1458 ohm.cm² (avec 10mmol.L⁻¹ de caféine).

L'efficacité inhibitrice de la caféine calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge et atteint une valeur de 89% pour une concentration de 10⁻²M de la caféine. La résistance du film a augmenté tandis que sa capacité a diminué.

Avec l'addition de la caféine, la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue et passe de 190,1μF.cm², pour la solution témoin exempte de caféine à 98,37μF.cm² pour la concentration de 10mmol.L⁻¹ de caféine. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface du cuivre [144]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus

l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de double couche diminue selon l'expression présentée dans le modèle de Helmholtz [145] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad (IV_{A. 12})$$

Où

e est l'épaisseur du film ;

S est la surface active de l'électrode ;

ε est la constante diélectrique ;

ε₀ est la permittivité du vide (8,85.10⁻¹⁴F.cm⁻²).

Afin de comprendre l'efficacité inhibitrice de la caféine, une modélisation de l'interface métal/électrolyte a été proposée par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (CEE) selon Randles [146] employé pour ce système figure IV_{A.5}(b)

Le circuit est composé d'une résistance d'électrolyte (R_e) en série avec un système formé par une capacité du film (C_f) en parallèle avec la résistance du film (R_f) qui est elle-même en série avec le système formé de l'élément à phase constante de la double couche (EPC_{dc}) et la résistance de transfert de charge (R_{tc}).

En raison de l'inhomogénéité de la surface de l'électrode, l'impédance d'une double couche ne se comporte pas comme un condensateur idéal au lieu de cela, l'élément de phase constante dans le circuit équivalent est utilisé. L'impédance du CPE est donnée dans l'équation (IV.14) [147]:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (IV_{A. 13})$$

Où Q et n représentent respectivement la constante et l'exposant EPC, j = (-1) est un nombre imaginaire, et ω est la fréquence angulaire de modulation sinusoïdale en rad s⁻¹ (ω = 2πf; où f est la fréquence en Hz). Une corrélation directe entre la capacité de la double couche (C_{dl}) et la résistance de transfert de charge (R_{tc}) peut être déterminée en utilisant l'équation (IV_{A.15}) :

$$C_{dl} = (QR_{ct}^{(1-n)})^{1/n} \quad (IV_{A. 14})$$

IV.2.1.2. Caractérisation de l'état de surface

Lorsque la surface métallique du Cu est polarisée en présence de matières organiques telles que la caféine, l'électrodissolution du Cu et la croissance du film d'oxyde passif sont ralenties et un film protecteur complexe à base de caféine se forme à la place. La formation de ce film sur la surface du cuivre est en outre confirmée par la figure IV.8, qui montre les micrographies MEB représentatives et leurs spectres d'analyse de composition EDS respectifs enregistrés pour un échantillon de référence de cuivre, avant et après immersion dans une solution de NaCl à 3,5%, en présence et en absence de 10 mmol.L⁻¹ de caféine.

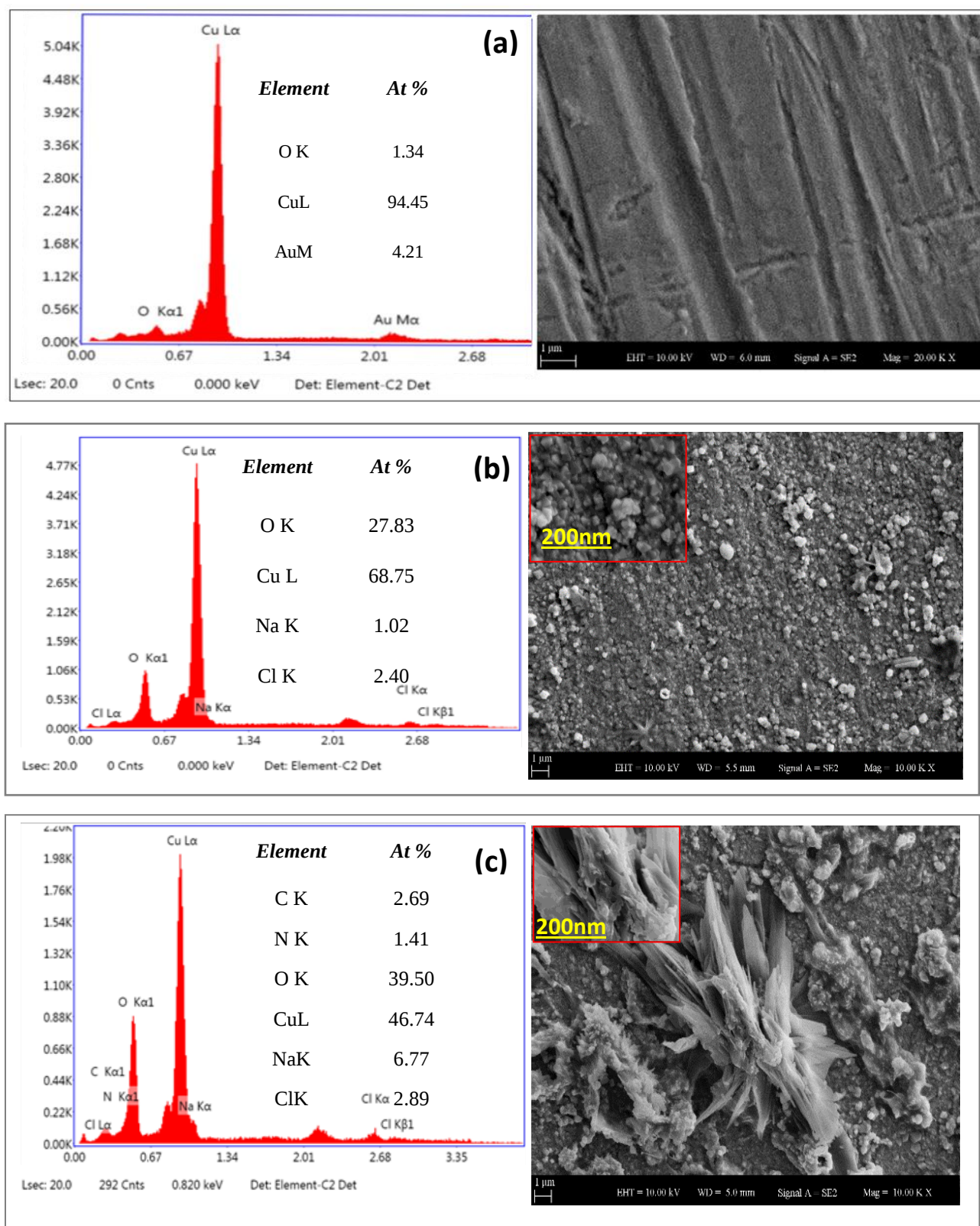


Figure IV_A. 5 :Micrographies MEB et leurs spectres EDS pour différentes surfaces de cuivre
(a) Cu nu, (b) Cu+NaCl, (c) Cu+NaCl+Caféine

Les rayures apparaissant sur la surface en cuivre nu (Figure IV_{A.5} (a)) sont dues au polissage mécanique par le papier abrasif. La morphologie de surface des échantillons de cuivre immergés dans 3,5% de NaCl (figure IV_{A.5} (b)) montre que la corrosion par piqûres a produit des irrégularités et des pores sur la surface du cuivre, qui a subi des changements importants. Des études antérieures ont montré que cette couche contient majoritairement des oxydes et hydroxydes [148], dont l'évolution diminue avec l'incorporation de caféine. La caféine est connue pour rester dans l'interphase d'électrode sans se diffuser dans la solution en vrac, et forme une couche physiquement adsorbée. On peut clairement voir en comparant la figure IV_{A.5} (b) avec la figure IV_{A.5} (c), que la caféine crée comme une barrière sur la surface du cuivre conduisant à sa protection contre les petits agrégats de NaCl. Cela est dû au fait que la couche protectrice à base de caféine a provoqué la fixation de plus de Na et Cl sur une surface accrue de l'échantillon de cuivre, l'action corrosive est beaucoup moins sévère en présence de l'inhibiteur.

L'analyse élémentaire EDS pour le cuivre nu (Figure IV_{A.5} (a)) présente le pic caractéristique de Cu (94,45%), des pics supplémentaires apparaissent également en raison de la couche d'or utilisée pour assurer la connexion et également de petites traces d'oxygène de l'air. Des signaux supplémentaires apparaissent dans le spectre EDS pour la surface (Figure IV_{A.5} (b)) qui sont associés à la présence d'atomes de Na, Cl et O dans la solution. La zone intégrée des pics montre une augmentation relative avec l'ajout de caféine à la solution, ce qui est associé à l'existence d'atomes C et N en raison de l'adsorption de caféine sur la surface du cuivre. La figure IV_{A.5}(c) montre que le rapport en pourcentage atomique de l'azote au carbone est presque en accord avec la composition élémentaire de la caféine, C₈H₁₀N₄O₂. Ainsi les résultats des analyses SEM et EDS confirment ceux obtenus précédemment à partir de la polarisation et de l'impédance.

IV_A.2.2. Sulfate de sodium Na₂SO₄ 0.5M

Le sulfate de sodium est principalement utilisé dans l'industrie papetière et la fabrication des détergents mais il entre également dans la fabrication du verre, des colorants, des produits alimentaires et pharmaceutiques. [149]

Nous avons également évalué, par des mesures électrochimiques, l'efficacité inhibitrice de la caféine vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu Na₂SO₄ 0,5 M et d'examiner l'influence de ce composé sur la réaction de dissolution du cuivre et celle de réduction de l'oxygène. La littérature rapporte peu d'articles mentionnant une solution de Na₂SO₄ comme milieu corrosif, la plupart des résultats exposés dans la littérature ayant été obtenus en milieu acide (H₂SO₄ à 0,5 M). La nature des produits de corrosion formés dans cet environnement ainsi que le ou les mécanismes conduisant à leur formation restent encore sujet à discussion.

IV_A.2.2.1. Courbes de polarisation

En ce qui concerne le comportement du cuivre en milieu Na₂SO₄ 0,5 M, les observations reportées dans la littérature sont similaires à celles obtenues dans le cas du cuivre en milieu NaCl 3,5% [150]. Du coup, pour la réaction dans le domaine cathodique, les réactions de réduction de l'eau et de l'oxygène ont lieu selon les réactions (IV_A.1) et (IV_A.2), tandis que dans le domaine anodique on trouve la dissolution du Cu en Cu⁺ et Cu²⁺ selon les réactions (IV_A.3) et (IV_A.4). La figure IV_A.6 illustre les courbes de polarisation du cuivre immergé dans une solution de sulfate de sodium Na₂SO₄ à 0.5M à différentes concentrations de la caféine à une température maintenue constante tout au long de la procédure expérimentale, pH=9.8, afin de déterminer la concentration optimale à la caféine protège le mieux le cuivre dans cette solution ; le tableau IV_A.5 résume les résultats déduits des courbes de polarisations obtenus.

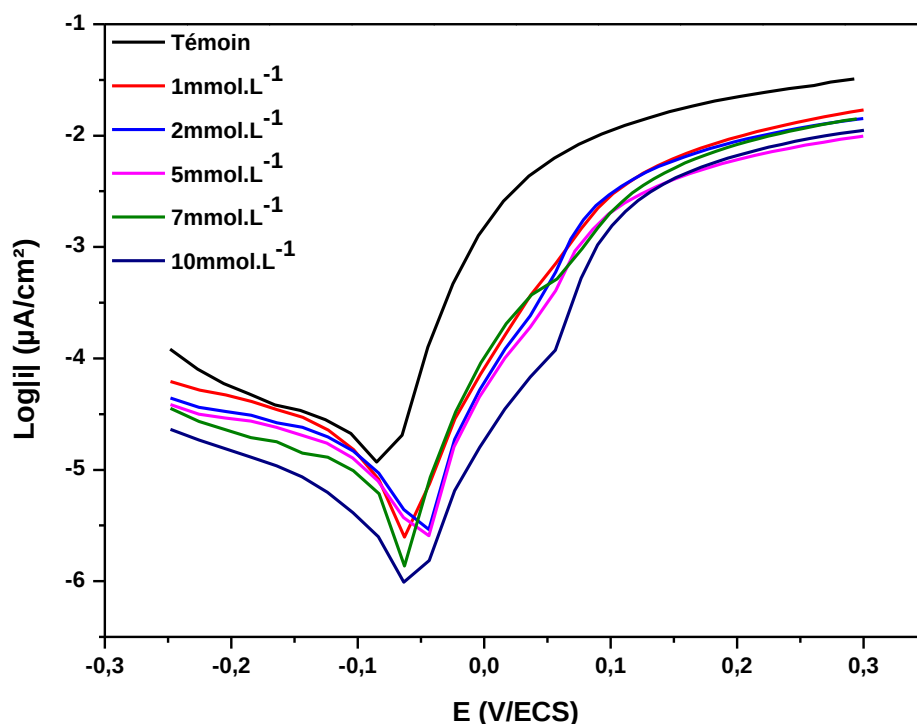


Figure IV_A. 6: Courbes de polarisation du cuivre dans Na₂SO₄ à 0.5M, avec différentes concentrations de la caféine.

L'examen des courbes de polarisation montre que l'allure générale des courbes est la même pour les systèmes sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur, ce qui indique que les processus électrochimiques sont identiques pour tous couples métal/solution. Les courbes anodiques présentent un palier de densité de courant élevé traduisant la dissolution du cuivre, tandis que la courbe cathodique est plus prononcée et les courants plus bas ce qui indique que les réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau sont plus importantes ce qui est en accord avec la littérature [151].

Tableau IV_A. 4 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans Na₂SO₄ à 0.5M avec différentes concentrations de la caféine.

C (mmol. L ⁻¹)	- E (mV/ECS)	Constantes de Tafel		i _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)
		b _c (mV/dec)	b _a (mV/dec)		
Blanc	85	248	47	19,6	0
1	64	294,5	54	11,1	43
2	44	251	55.5	9.24	53
5	49	339	57	8.92	54,5
7	62	275	66	7.2	63
10	60	249	75	3.89	80

L'ajout de différentes concentrations d'inhibiteur en solution induit une diminution importante des densités du courant partielles anodiques et cathodiques, cette diminution est attribuable à la formation du film qui joue le rôle d'une couche barrière qui limite ou inhibe la corrosion du cuivre dans la solution d'étude. La caféine agit en modifiant à la fois les processus anodiques et cathodiques. En effet pour la solution de Na₂SO₄ sans inhibiteur on trouve le courant de corrosion égale à 19,6 µA/cm², alors que pour la concentration de 10mmol.L⁻¹ de la caféine il est égal à 3.89 µA/cm², offrant un taux d'inhibition de 80%.

Le déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) en présence de molécules de la caféine qu'en leur absence renseigne sur le type d'inhibiteurs. En effet le changement de la valeur E_{corr} de plus de -85 mV suggère que l'inhibiteur a un certain comportement inhibant spécifique pour les réactions anodiques ou cathodiques. Cependant, si le décalage est inférieur à -85 mV, alors l'inhibiteur peut être défini comme du type mixte. La caféine a montré le décalage maximal de la valeur d' E_{corr} de -25 mV. Le déplacement des valeurs d' E_{corr} vers des directions négatives indique que la molécule de caféine agit comme inhibiteur de type mixte avec un comportement de prédominance anodique peu important [124], [152]–[154].

Une observation attentive montre que les pentes des lignes Tafel anodiques Ba restent quasiment inchangées dans les conditions inhibées (en présence de caféine) par rapport aux pentes de Tafel en situation non inhibée ; indiquant que la présence de l'inhibiteur dans la solution n'a aucun effet sur le mécanisme de dissolution du cuivre, mais que les molécules d'inhibiteur bloquent les sites de corrosion actifs à la surface du cuivre.

IV_A.2.2.2. Impédance spectroscopique (SIE)

Afin d'élucider les mécanismes d'inhibition du cuivre dans une solution de Na₂SO₄ à 0.5M, nous avons entrepris une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure VI_A.7 illustrent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bod, tracées après la stabilité du potentiel d'abandon, pour les électrodes du cuivre immergé dans Na₂SO₄ 0,5 M en présence de différentes concentrations de la caféine.

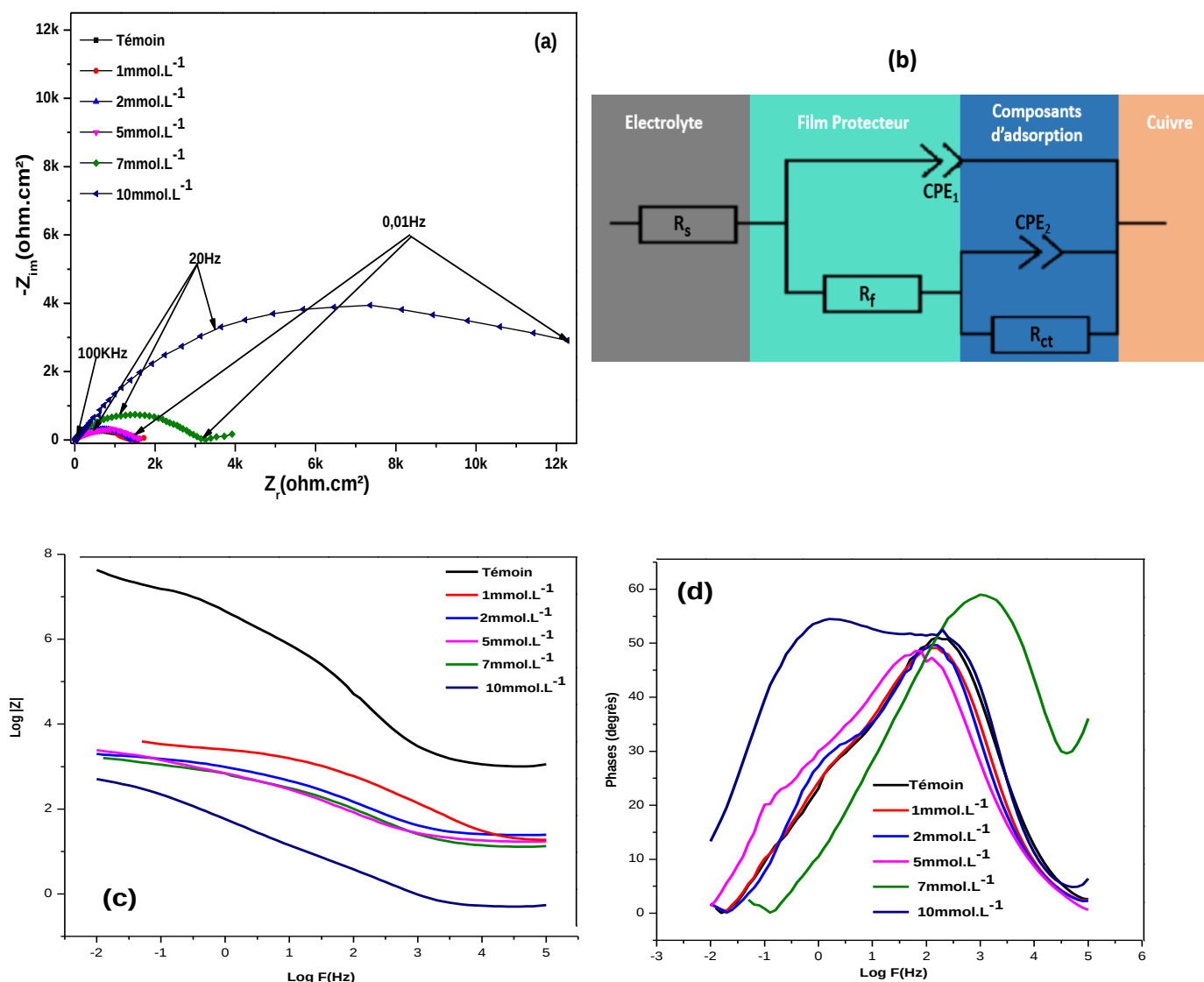


Figure IV.A. 7: Diagrammes d'impédance en représentation : (a) Nyquist, (c) et (d) Bode, et leur circuit équivalent (b) du cuivre dans Na_2SO_4 à 0.5M, avec différentes concentrations de la caféine.

La forme des diagrammes SIE relatifs au cuivre dans Na_2SO_4 sont caractérisés par un demi-cercle déprimé (la deuxième boucle n'est pas visible sur le diagramme de Nyquist, son existence sera prouvée par le diagramme de Bode), dans tout le domaine des fréquences, dont le centre est sous l'axe des réels. Ce comportement est caractéristique d'une dispersion en fréquence des données d'impédance des électrodes métalliques [143], qui est généralement attribuée aux porosités et inhomogénéités de la surface métallique. Les demi-cercles capacitifs bien définis suggèrent que le processus de corrosion est régi par un régime d'activation pure [155]. Dans ce comportement d'électrodes solides, là où un inhibiteur est présent un réseau parallèle résistance de transfert de charge/Capacité de double couche est établie. Pour la description d'un déphasage indépendant de la fréquence entre un potentiel alternatif appliqué et sa réponse en courant, on

utilise un élément de phase constante (CPE) qui est défini dans la représentation d'impédance comme dans l'équation IV_{A.13}.

Il est évident que l'allure des diagrammes, dans le plan complexe de Nyquist, demeure inchangée sans ou avec caféine. En revanche, la taille des demi-cercles augmente avec l'addition de différentes concentrations de la caféine traduisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence du film inhibiteur : ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active du cuivre.

Le diagramme de Bode montre l'existence de deux constantes de temps, qui se traduit par deux boucles capacitatives peu définie sur le diagramme de Nyquist, pour les concentrations en inhibiteur, elle peut être associée au film. Ce diagramme présente aussi un élargissement de la phase qui suggère une forte inhibition du processus de dissolution s'opérant à la surface du cuivre. Ces observations montrent que l'inhibiteur forme un film compact qui s'adsorbe à la surface du cuivre, ce qui sera prouvé par l'analyse de surface.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations de la caféine pour la corrosion du cuivre dans Na₂SO₄ à 0.5M obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) sont réunies dans le tableau IV_{A.5} :

Tableau IV_{A.5} : Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 0.5M de Na₂SO₄ à différentes concentrations de caféine.

C (mmol.L ⁻¹)	R _s (Ohm.cm ²)	R _{tc} (Ohm.cm ²)	CPE ₁ [μΩ ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ]	n ₁	C _{dc} (mF/cm ²)	R _f (Ohm.cm ²)	CPE ₂ [μΩ ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ]	n ₂	X ₂ (×10 ⁻³)	E _i (%)
Témoin	7.831	104.3	143	0.829	739,2	150.4	9800	0.508	2	/
1	12.55	353	67,71	0.764	652,8	1125	623	0.557	5	70
2	19.93	468.6	61,72	0.7683	141,7	927.1	337,3	0.760	0.6	77
5	20.78	498.8	46,158	0.768	68.5	1269	337,83	0.570	0.1	79
7	23.16	655.4	28,19	0.704	45.54	1374	681,6	0.683	1.2	84
10	23.44	1003	22,286	0.724	18.80	1826	267,55	0.746	1	90

Partant des données résumées dans le tableau IV_{A.5}, nous constatons que la valeur de la résistance de transfert de charge augmente avec l'ajout de la caféine. Cette valeur élevée peut s'expliquer par un épaississement du film, ce qui se traduit aussi par l'augmentation des valeurs

de ses résistances. Entraînant un taux d'inhibition allant jusqu'à 90% pour la concentration de 10 mmol.L⁻¹ en caféine.

L'examen des valeurs de R_{tc} et C_{dc} montre qu'ils ont une tendance opposée par rapport à toute la gamme de concentrations (R_{tc} augmente et C_{dc} diminue avec la concentration de l'inhibiteur). La diminution de cette capacité avec l'augmentation des concentrations d'extrait peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode. En effet, l'augmentation des valeurs de R_f la résistance du film par rapport à 0,5M de Na₂SO₄ et à la concentration en inhibiteur peut s'expliquer par une certaine diminution de l'hétérogénéité de surface, due à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites d'adsorption les plus actifs.

IV.2.2.3. Caractérisation de l'état de surface

Partant des résultats électrochimiques, il est clair que la caféine inhibe la corrosion du cuivre en milieux sulfate de sodium et ce par la formation d'un film protecteur complexe à base de caféine. La formation de ce film sur la surface du cuivre est en outre confirmée par la figure IV_{A.8}, qui montre les micrographies MEB représentatives enregistrés pour un échantillon de cuivre, après immersion dans une solution de Na₂SO₄ à 0,5M en absence et en présence de 10 mmol L⁻¹ de caféine.

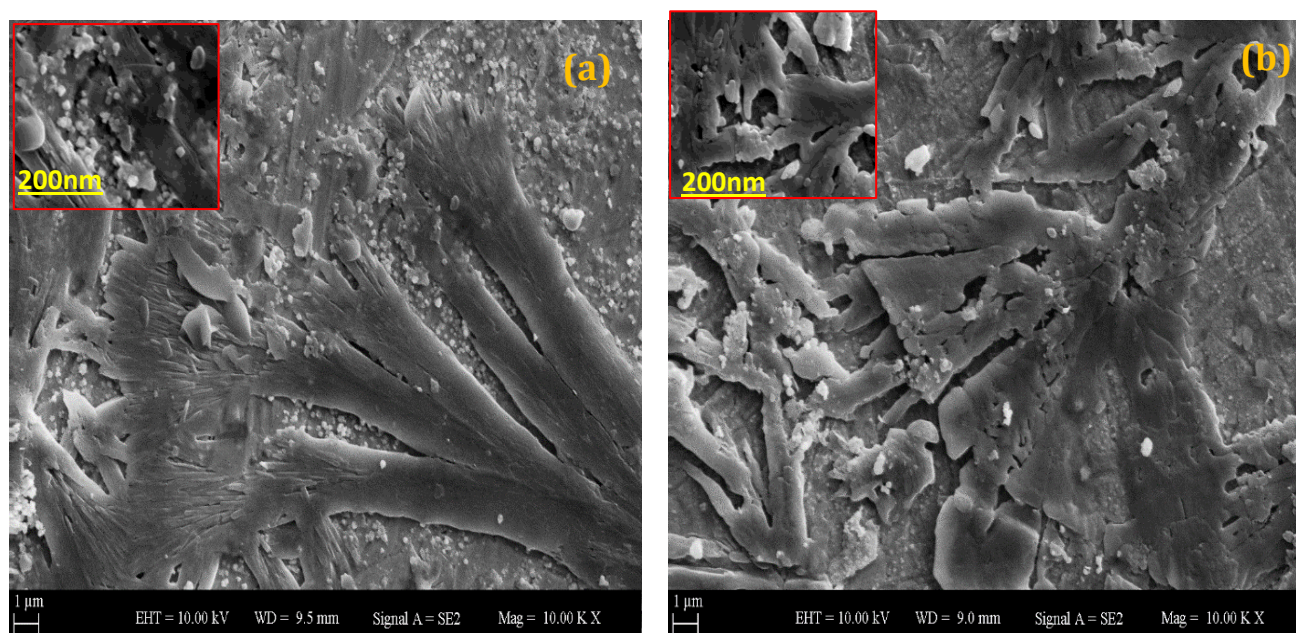


Figure IV_{A.8} : Micrographies MEB pour différentes surfaces de cuivre (a) Cu+Na₂SO₄, (b) Cu+Na₂SO₄+Caféine.

La morphologie de la surface du cuivre immergé dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ a été suivie en l'absence figure. IV_{A.8}(a) et en présence de la concentration optimale de la caféine 10 mmol.L⁻¹ figure.IV_{A.8}(b).

Il a été rapporté que le comportement à la corrosion des patines formées sur la surface du cuivre est plus affecté par leur morphologie que par leur composition chimique [156]. Comme le montre la figure (IV_A.8.(a)) on constate que la déposition des produits de corrosion de forme sphérique englobe la surface du cuivre avec la formation des amas plus ou moins adhérent. La surface des coupons est devenue terne mais sans changement de couleur. En général une corrosion par piqure n'est pas observée.

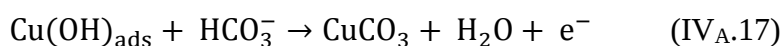
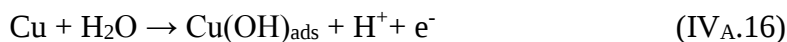
La présence de la caféine (figure.IV_A.8.(b)) masquait les imperfections locales dues aux produits de corrosion. Les terrasses atomiques étaient encore visibles sur certains sites, ce qui montre que la surface était partiellement recouverte par la caféine. La morphologie de la surface n'a pas changé de manière significative pendant la mesure ; seulement la structure en gradins est devenue moins visible avec la formation du film protecteur réduisant de manière considérable la pénétration de produits corrosif à la surface du cuivre ce qui était prouvé précédemment par les techniques électrochimiques. Ce résultat peut s'expliquer par la réorganisation de la molécule de la caféine sur la surface du cuivre.

IV_A.2.3. Bicarbonate de sodium NaHCO₃ 0.1M

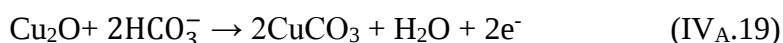
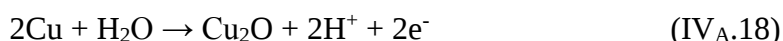
Le bicarbonate de sodium possède un large spectre d'action, il est utilisé pour l'entretien du linge et de la maison, mais aussi pour l'hygiène, les soins du corps et pour la cuisine.[155]

Pour la suite de notre investigation nous avons jugé nécessaire et intéressant d'évaluer le pouvoir protecteur de la caféine contre la corrosion du cuivre dans le milieu aqueux du bicarbonate de sodium NaHCO₃ à 0.1 M à une température de 20°C, pH = 8.8.

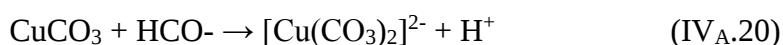
La formation précoce de CuCO₃ dans l'oxydation de Cu dans des solutions de NaHCO₃ a été conclue à partir des données d'analyse par microscopie électronique [157], et elle peut avoir lieux immédiatement après le processus initial d'électro-oxydation du Cu. Les réactions globales peuvent être représentées comme suit :



Ou bien



Suivie par la formation des espèces de Cu(II) soluble selon [158]:



Au pH 8, les formes stables du Cu sont Cu₂O et CuCO₃ (malachite), la quantité relative de ces substances dépendant de la concentration en ions HCO₃⁻. Il n'y a aucune preuve qu'une

quantité appréciable d'espèces de Cu(II) solubles pourrait être formée par une réaction de disproportion impliquant des espèces de Cu(I) aboutissant à la première réaction d'électro-oxydation.

IV_A.2.3.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique du cuivre en milieu NaHCO₃ 0.1 M à 20°C, en présence de différentes concentrations de la caféine, sont présentées sur la figure IV_A.9. Il est à noter que ces courbes ont été obtenues après la stabilité du potentiel d'abandon.

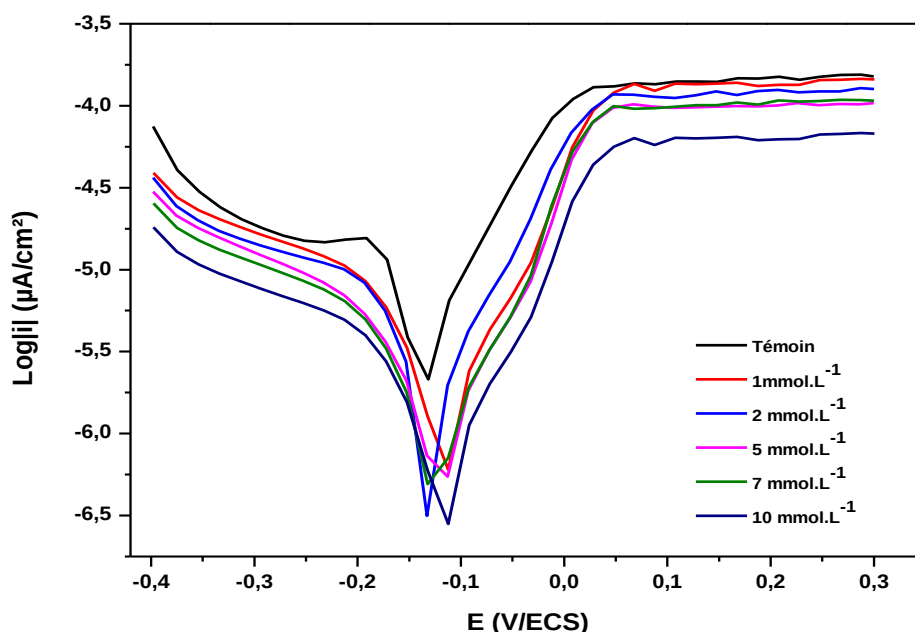


Figure IV_A. 9: Courbes de polarisation du cuivre dans NaHCO₃ à 0.1M, avec différentes concentrations de la caféine.

L'ajout de la caféine déplace peu le potentiel de corrosion par rapport à celui du cuivre immergé dans une solution aqueuse de NaHCO₃ à 0.1M de manière aléatoire relativement à la teneur en inhibiteur, ce résultat suggère que la caféine peut être considéré comme un inhibiteur mixte dans ces conditions de travail. Par ailleurs, nous observons une translation de ces courbes vers des densités de courant plus basses, tout en gardant la même allure à mesure que la concentration en caféine augmente. Ceci est significatif d'une adhésion des molécules de l'inhibiteur, sur les sites actifs de la surface du cuivre. Aussi que le cuivre subit le même processus dans la solution aqueuse du bicarbonate de sodium sans ou avec l'ajout de différentes concentrations de la caféine.

Dans le tableau IV_A.6 sont consignés les différents paramètres électrochimiques, déduits de la méthode de Tafel, pour le cuivre dans NaHCO₃ à 0.1M avec différentes concentrations de la caféine

Tableau IV_A. 6 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans NaHCO₃ à 0.1M avec différentes concentrations de la caféine.

C (mmol. L⁻¹)	-E (mV/ECS)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	B	i_{corr} (μA/cm²)	Ei (%)
Témoin	131.42	600	128.38	0.434	10,4	/
1	112.15	360.78	86.94	0.434	5.68	45
2	133.06	401.56	86.97	0.435	4.89	53
5	112.93	359.26	118.59	0.434	4.05	61
7	132.11	343.12	93.58	0.434	3.56	66
10	112.15	408	115.72	0.434	2.71	74

Au vu des résultats obtenus, il ressort que la densité de courant de corrosion (i_{corr}), décroît sous l'effet de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Par conséquent, l'efficacité inhibitrice (%Ei) de la caféine croît, en effet elle passe de 45% pour la concentration de 1mmol.L⁻¹ à 74% pour la concentration de 10 mmol.L⁻¹.

Le tableau IV_A.6, révèle également que la constante de Tafel anodique, c'est-à-dire les valeurs β_a sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur, subit un changement peu important. Ce qui se traduit par le fait que l'oxydation du métal en ions métalliques (dissolution du métal) dans les réactions anodiques reste pratiquement inchangée due à la variation minime des coefficients anodiques. Contrairement à la branche cathodique, on constate une surtension élevée dans la solution témoin, qui diminue considérablement avec l'ajout de la caféine, ce qui suggère que le mécanisme des réactions cathodiques est affecté, c'est-à-dire la conversion de l'ion H⁺ en gaz H₂ (dégagement d'hydrogène) dans les réactions cathodiques est réduit. Le E_{corr} se déplace légèrement vers une direction plus négative avec l'addition d'inhibiteur par rapport à la solution témoin. Ce qui soutient le mode d'action mixte de l'inhibiteur à prédominance de nature cathodique.

IV_A.2.3.2. Impédance spectroscopique (SIE)

Pour obtenir des informations sur la cinétique des processus d'électrodes et simultanément sur les propriétés de surface des systèmes étudiés, la méthode de l'impédance électrochimique est généralement utilisée. La forme de l'impédance donne des informations mécanistes. Elle est largement utilisée pour l'étude des processus d'inhibition de la corrosion.[159], [160]

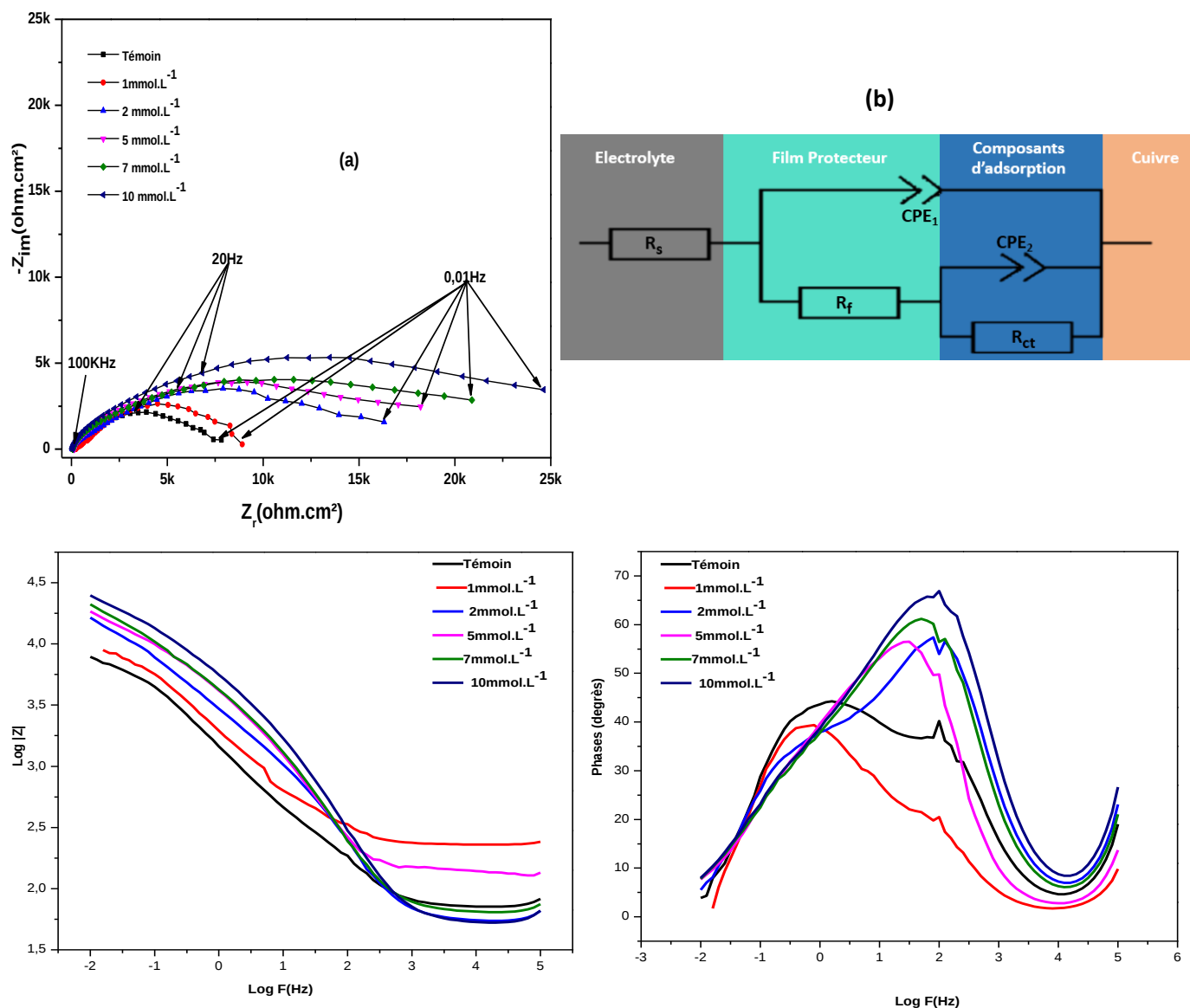


Figure IV_A. 10: Diagrammes d'impédance en représentation : (a) Nyquist, (c) et (d) Bode, et leur circuit équivalent (b) du cuivre dans NaHCO_3 à 0.1M, avec différentes concentrations de la caféine.

Comme on peut le voir sur la figure IV_A10 (a), les graphiques de Nyquist ne donnent pas des demi-cercles parfaits comme prévu par la théorie de l'SIE. L'écart par rapport au demi-cercle idéal était généralement attribué à la dispersion de fréquence [161] ainsi qu'aux inhomogénéités de la surface et de la résistance au transport de masse [162]. Dans l'évaluation des graphiques de Nyquist, la différence d'impédance réelle entre les basses et les hautes fréquences est généralement considérée comme une résistance de transfert de charge.

Les formes des tracés d'impédance pour les électrodes immergées dans les solutions de NaHCO_3 inhibées ne sont pas sensiblement différentes de celle de l'électrode dans la solution non inhibée. La présence de la caféine augmente l'impédance (le diamètre du demi-cercle) mais ne change pas d'autres aspects du comportement à la corrosion. La molécule inhibitrice

s'adsorbe à la surface du cuivre et modifie l'interface. L'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface métallique diminue sa capacité électrique car elle déplace les molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbés sur la surface métallique [163].

L'exploitation des diagrammes d'impédance, relatifs au système Cu / NaHCO₃ 0,5M / Caféine conduit aux résultats consignés dans le tableau IV_{A.7}.

Tableau IV_{A.7} : Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 0.1M de NaHCO₃ à différentes concentrations de caféine

C (mmol.L ⁻¹)	R _s (Ohm.cm ²)	R _{tc} (Ohm.cm ²)	CPE ₁ [μΩ ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ]	n ₁	C _{dc} (mF cm ²)	R _f (Ohm.cm ²)	CPE ₂ [μΩ ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁻ⁿ]	n ₂	X ₂ (×10 ⁻³)	EI (%)
Témoin	71.58	354.4	49,63	0.815	968.67	7246	167,61	0.678	5	/
1	69.30	572.6	33,58	0.748	899	8108	143,69	0.681	3	38
2	65.16	1383	17,29	0.857	96.72	12139	110,54	0.634	1	74
5	61.58	2201	17,22	0.884	94,12	12481	80,80	0.613	5	83
7	60.18	2611	16,75	0.859	68,37	13782	80	0.586	1	86
10	54.16	2804	11,22	0.887	41.91	19500	62	0.573	1	87

L'augmentation des valeurs R_{tc} avec les concentrations de la caféine peuvent suggérer la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode en cuivre. Cette couche constitue une barrière pour le transfert de masse et de charge.

L'interface Cuivre/NaHCO₃ 0,1M en présence et en absence de la caféine peut être modéliser par la représentation du circuit électrique équivalent. Le modèle correspondant est donné sur la figure IV_{A.10} (b). La résistance de transfert de charge, qui correspond au diamètre du graphique de Nyquist, détermine la vitesse de corrosion et représente la résistance entre le métal / OHP (plan de Helmholtz extérieur).

Le tableau IV_{A.7} montre que les valeurs de CPE diminuent avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteur. Cette diminution résulte d'une diminution de la constante diélectrique locale et / ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche, suggérant que la caféine inhibe la corrosion du cuivre par adsorption à l'interface Cuivre / NaHCO₃ [164].

Il est bien connu que la capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la double couche [165]. Une faible capacité peut en résulter si les molécules d'eau à l'interface des

électrodes sont largement remplacées par des molécules inhibitrices organiques par adsorption. Les grosses molécules inhibitrices réduisent également la capacité grâce à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche. L'épaisseur de cette couche protectrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Ce processus entraîne une diminution notable de la CPE / Cdl.

IV.2.3.3. Caractérisation de l'état de surface

A la lumière des résultats obtenus précédemment l'effet protecteur de la caféine contre la corrosion du cuivre en milieux bicarbonate de sodium est évident, et sur ce nous avons jugé utile de se focaliser sur la formation du film protecteur caféine/produits de corrosion/cuivre. La figure IV_A.11, illustre les micrographies MEB représentatives enregistrés pour un échantillon de cuivre, après immersion dans une solution de NaHCO₃ à 0,1M en présence et en absence de 10⁻² mmol L⁻¹ de caféine.

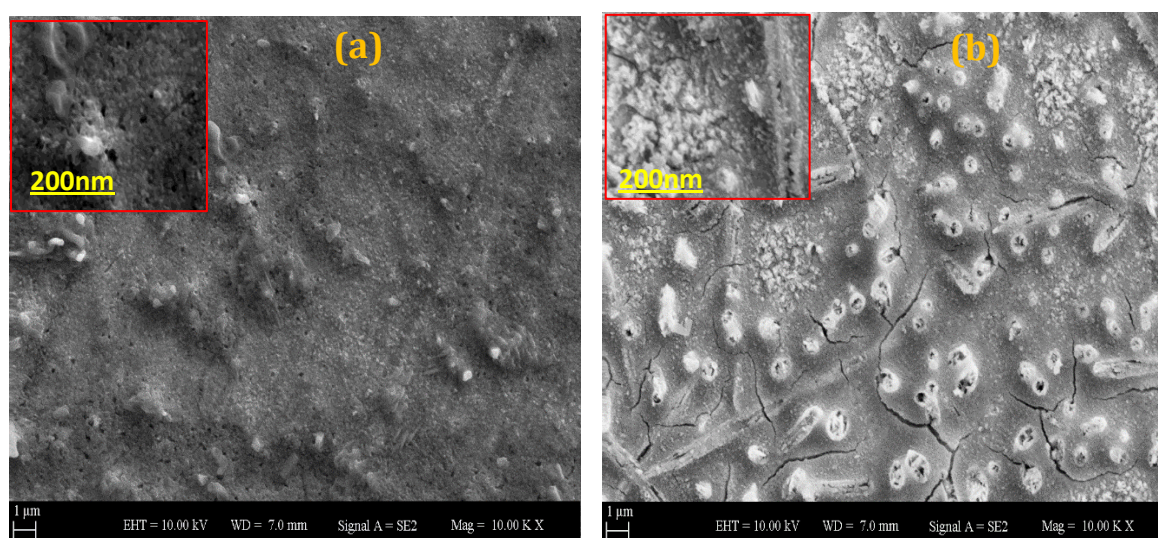


Figure IV_A. 11: Micrographies MEB pour différentes surfaces de cuivre (a) Cu+NaHCO₃, (b) Cu+NaHCO₃+Caféine.

Les micrographies SEM obtenues dans NaHCO₃ à 0,1 M (Figure IV_A. 11 (a)) montre une surface de Cu revêtue par une couche non uniforme de produits de corrosion, le film présente un nodule cristallin. Dans ce cas, le précipité ressemble à celui obtenu sur la surface du Cu oxydé dans un électrolyte similaire qui a été attribué à la malachite [166]. Ainsi, à des potentiels positifs élevés et à de faibles concentrations d'ions HCO₃⁻, les piqûres de cuivre pourraient être favorisées ce qui est clairement visible dans la figure IV_A11(a). Cependant, la précipitation de carbonates de Cu(II) dans les piqûres a entravé leur stabilisation et leur croissance [158], [166]. Les morphologies observées étaient similaires à celles des oxydes ou hydroxydes de cuivre rapportées par [150].

Par l'ajout de la caféine (figure IV_A.11 (b)) on constate qu'une couche rigoureuse et compacte recouvre la surface du cuivre. Il n'y a plus place aux piqûres causées par les ions carbonates présents dans la solution corrosive. Les rayures dues au polissage (figure IV_A.5(a)) à la surface du cuivre ont complètement disparu, ceci indique que la caféine peut servir d'excellente barrière protectrice contre la croissance du dépôt de Cu₂O. Le graphe SEM avec une résolution plus élevée (200nm) a révélé la présence de nanoparticules plus fines et plus uniformes d'un diamètre de quelques dizaines de nanomètres qui constituaient une barrière de Cu₂O mince et compacte plus efficace contre la corrosion sur le cuivre.

CHAPITRE IV_B Influence de quelques paramètres sur le pouvoir protecteur de la caféine

IV_{B.1} Influence des ions sur le pouvoir protecteur de la caféine

IV_{B.1.1}. Influence des sulfures

IV_{B.1.1.1}. Dans le chlorure de sodium, NaCl 3,5%

IV_{B.1.1.2}. Dans le sulfate de sodium Na₂SO₄ 0.5M

IV_{B.1.1.3}. Dans le bicarbonate de sodium NaHCO₃ 0.1M

IV_{B.1.2}. Influence des bromures sur le pouvoir protecteur de la caféine

IV_{B.1.2.1}. Dans le sulfate de sodium, Na₂SO₄ 0.5M

IV_{B.1.2.2}. Dans le bicarbonate de sodium, NaHCO₃ 0.1M

IV_{B.1.3}. Effet de diverses solutions acides et basiques sur le pouvoir protecteur de la caféine

IV_{B.1}. Influence des ions sulfures sur le pouvoir protecteur de la caféine**IV_{B.1.1}. Dans le chlorure de sodium, NaCl 3,5%**

La présence des sulfures dans l'eau de mer même en très faibles concentrations contribue à la dégradation du cuivre et de ses alliages [167]. Cette concentration varie entre 1 à 30 ppm.

Afin d'étudier l'effet des sulfures sur la corrosion du cuivre en milieu chloruré et son inhibition par la caféine nous avons ajouté 1ppm de sulfure de sodium (Na₂S) dans notre solution de NaCl à 3,5%.

Le tracé en régime potentiodynamique des courbes de polarisation après 30 minutes de stabilité du potentiel libre a été effectué. Le balayage est effectué entre -1100 et -850 mV pour les solutions chlorurées contaminées par les sulfures et entre -300 et -50 mV pour les solutions chlorurées exemptes de sulfures, à la vitesse de 10 mV/min.

La figure (IV_{B.1}) présente, les courbes de polarisation potentiocinétiques relatives au comportement du cuivre en milieu chloruré contaminé ou non par les sulfures en présence et en absence de la caféine dans les conditions expérimentales précitées, le tableau IV_{B.1} résume les données obtenues à partir de ces courbes.

Tableau IV_{B.1}. Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions chlorurées contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L⁻¹)

Solution	- E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)
NaCl	215.17	12.22	-----
NaCl + Caféine	187.09	0.42	96
NaCl + Na ₂ S	983	39.61	----
NaCl + Na ₂ S + Caféine	980	5.86	85.2

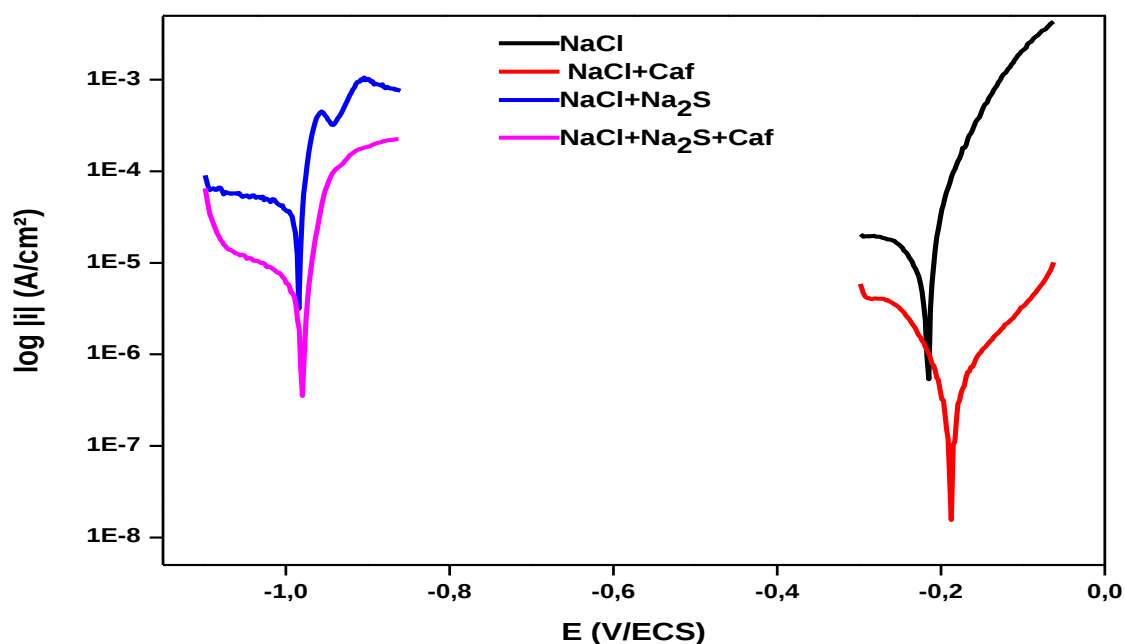


Figure IV_B. 1: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions chlorurées contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L⁻¹)

Les courbes montrent que l'addition des sulfures accélère la corrosion du cuivre en milieu chloruré. La surface de l'électrode est couverte d'une couche noire de CuS, visible à l'œil nu. On constate aussi une diminution des courants cathodiques et anodiques ce qui indique que la caféine est adsorbée dans les sites cathodiques et anodiques du métal en assurant une efficacité inhibitrice de 85% dans le milieu chloruré contaminé par les sulfures.

Le potentiel de corrosion varie peu en présence de la caféine ce qui atteste du comportement mixte de l'inhibiteur.

La caféine agit simultanément en diminuant les réactions de réduction de l'oxygène dans le domaine cathodique, et les réactions d'oxydation du cuivre dans le domaine anodique.

IV_B.1.2. Dans le sulfate de sodium Na₂SO₄ 0.5M

Les courbes de polarisation du cuivre dans Na₂SO₄ 0,5 M contaminées et exemptes de sulfures (1ppm de Na₂S) en présence de 10mmol.L⁻¹ de la caféine, à 20°C sont présentées sur la figure IV_B.2.

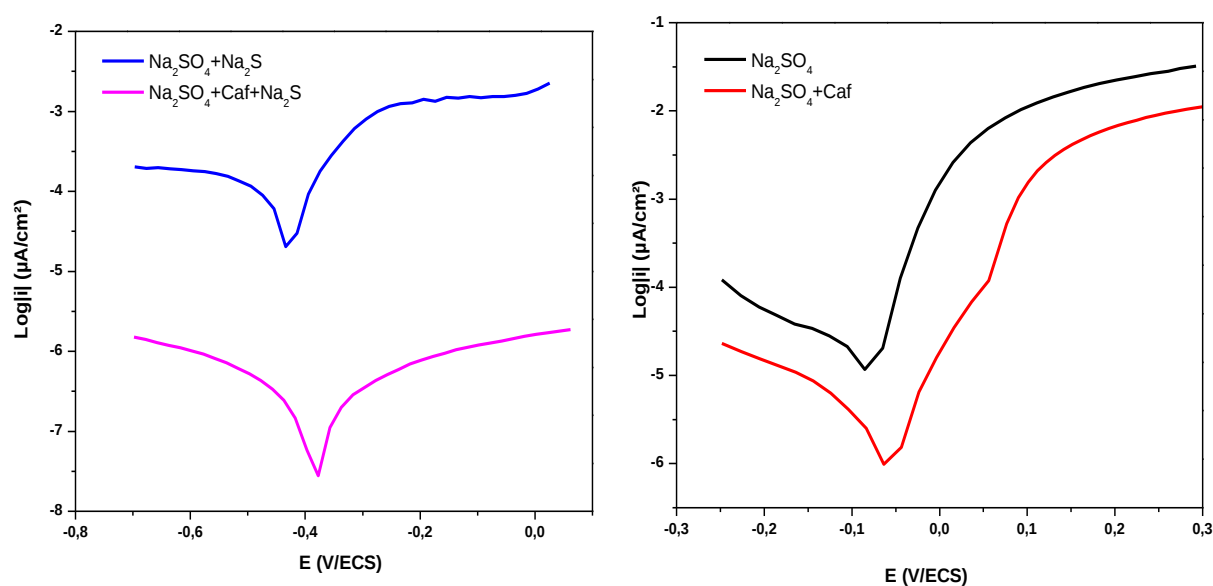


Figure IV_B. 2: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions Na_2SO_4 0,5M contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L^{-1})

L'analyse des courbes de polarisations du cuivre immergé dans des solutions de Na_2SO_4 sans et avec Na_2S , avec et sans caféine nous renseigne que l'ajout de Na_2S accélère la corrosion du cuivre dans la solution étudiée ; déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles, de manière considérable, réduit les courants de corrosion anodique, tout en gardant la même allure des courbes.

En revanche l'ajout de la caféine dans la solution contaminée par les sulfures conduit à un net abaissement des densités de courant anodique et cathodique avec une légère domination du côté anodique. Ainsi que le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus noble, du coup nous pouvons considérer que notre inhibiteur agit comme inhibiteur anodique dans les conditions présentées ci-dessus.

Le tableau IV_B.2 montre les paramètres cinétiques de corrosion du cuivre à différentes concentrations de la caféine dans 0.5M de Na_2SO_4 contaminée et exempte de Na_2S à 20°C .

Tableau IV_B. 2 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans Na₂SO₄ 0,5M contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine (10 mmol.L⁻¹)

Solution	-E (mV)	i_{corr} (μA/cm²)	Ei (%)
Na ₂ SO ₄	85.16	19,6	/
Na ₂ SO ₄ + Caféine	59.69	3.89	80
Blanc+Na ₂ S	434.27	111	/
Na ₂ SO ₄ + Na ₂ S + Caféine	370.05	0,517	99

Comme on peut le voir dans le tableau IV_B.2, une valeur plus élevée de la densité du courant est enregistrée pour le cuivre immergé dans la solution contaminée par les ions sulfures par rapport à celle exempte des ions, ce qui accélère sa corrosion.

L'ajout de la caféine réduit considérablement les densités du courant anodique et cathodique, conduisant à une efficacité inhibitrice presque parfaite de 99%.

La caféine est considérée comme inhibiteur anodique en raison du décalage vers des valeurs moins négatives du potentiel de corrosion et de la diminution notable du courant anodique en l'ajoutant à une solution de Na₂SO₄ 0,5M contaminée par les ions sulfures.

IV_B.1.3. Dans le bicarbonate de sodium NaHCO₃ 0.1M

Nous avons également examiné l'effet des ions sulfures sur la corrosion du cuivre en milieux aqueux de bicarbonate de sodium NaHCO₃ 0,1M et sa protection par la caféine.

La figure IV_B.3 représente les courbes de polarisations du cuivre immergé dans des solutions de NaHCO₃ 0,1M contaminées et exemptes de 1ppm de Na₂S en présence et en absence de la caféine (10 mmol.L⁻¹).

L'analyse des courbes nous renseigne sur le fait que l'ajout de Na₂S déplace considérablement le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Aussi que le courant de corrosion est plus élevé comparé aux solutions exemptes des sulfures ce qui se traduit par une corrosion plus prononcée.

La présence de la caféine dans la solution contaminée par les sulfures réduit considérablement les courants de corrosions anodique autant que cathodique, tout en déplaçant les potentiels de corrosion vers des valeurs plus nobles traduisant son caractère anodique.

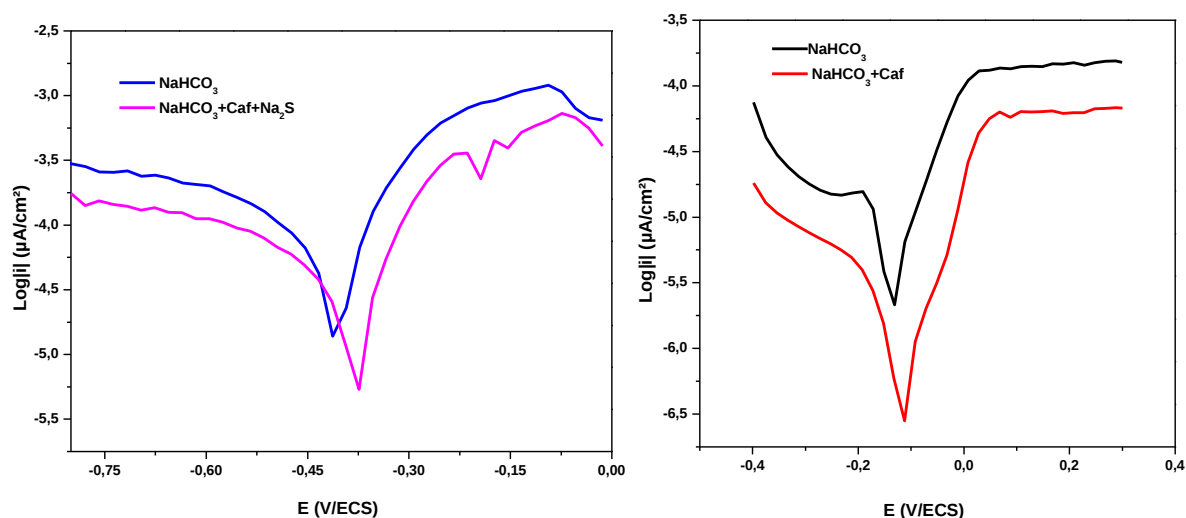


Figure IV_B. 3 : Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions NaHCO_3 contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine (10 mmol.L^{-1})

Le tableau IV_B.3 regroupe les valeurs des paramètres électrocinétiques, inhérents à l'interface Cu/NaHCO_3 $0,1\text{M}/\pm\text{Na}_2\text{S} / \pm\text{Caféine}$ déterminées à partir des courbes de polarisation potentiodynamique (en utilisant l'approximation de Tafel)

Tableau IV_B. 3 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions NaHCO_3 contaminées et exemptes de sulfures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L^{-1})

Solution	-E (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ei (%)
NaHCO_3	131.42	10,4	/
$\text{NaHCO}_3 + \text{Caféine}$	112.15	2.71	74
$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$	347.03	59,8	/
$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{Caféine}$	412.18	1,21	97.5

Il ressort des résultats obtenus, que la valeur de densité de courant de corrosion augmente, avec l'ajout de Na_2S , toute fois la caféine les réduit considérablement conduisant à un taux de protection plutôt élevé de 97,5%.

IV_{B.2}. Influence des bromures sur le pouvoir protecteur de la caféine

Après les ions sulfures, nous avons étudié l'effet des ions bromures sur la corrosion du cuivre et sa protection par la caféine dans les milieux d'études, les résultats sont exposés ci-dessous. Selon certains auteurs [168], l'augmentation de l'effet inhibiteur lors du passage de Cl^- , Br^- à I^- est le résultat de l'augmentation parallèle de la stabilité des complexes CuCl_3^{2-} , CuBr_3^{2-} et CuI_3^{2-} , produisant des oxydes d'halogène qui provoquent une passivation de la surface métallique.

IV_{B.2.1}. Dans le sulfate de sodium, Na_2SO_4 0.5M

L'effet des ions bromures sur la corrosion du cuivre et sa protection par la caféine dans une solution aqueuse de sulfate de sodium Na_2SO_4 0.5M a été étudié par les méthodes électrochimiques de polarisation.

La figure IV_{B.4} représente les courbes de polarisations du cuivre dans Na_2SO_4 sans et avec caféine (10mmol.L^{-1}), en absence (a) et en présence (b) du bromure de potassium à une concentration de 1ppm.

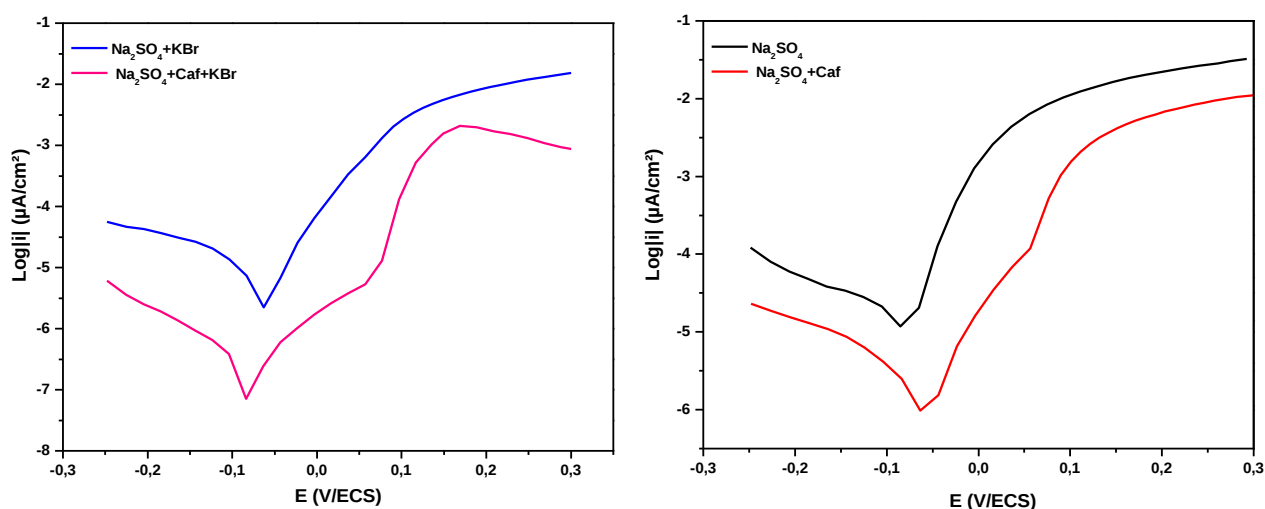


Figure IV_{B.4}: Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions de sulfate de sodium (a) exemptes et (b) contaminées par les bromures en présence et en l'absence de la caféine (10^{-2}M)

La première chose qui nous interpelle en analysant ces courbes est que l'ajout de KBr réduit la corrosion du cuivre dans Na_2SO_4 et ce en réduisant le courant de corrosion anodique et cathodique, sans pour autant modifier la forme des courbes, insinuant ainsi que le processus est le même pour le cuivre immergé dans ces différentes solutions. Les paramètres déduits de ces courbes sont résumés dans le tableau IV_{B.4}.

Tableau IV_B. 4 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions de Na₂SO₄ contaminées et exemptes de bromures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L⁻¹)

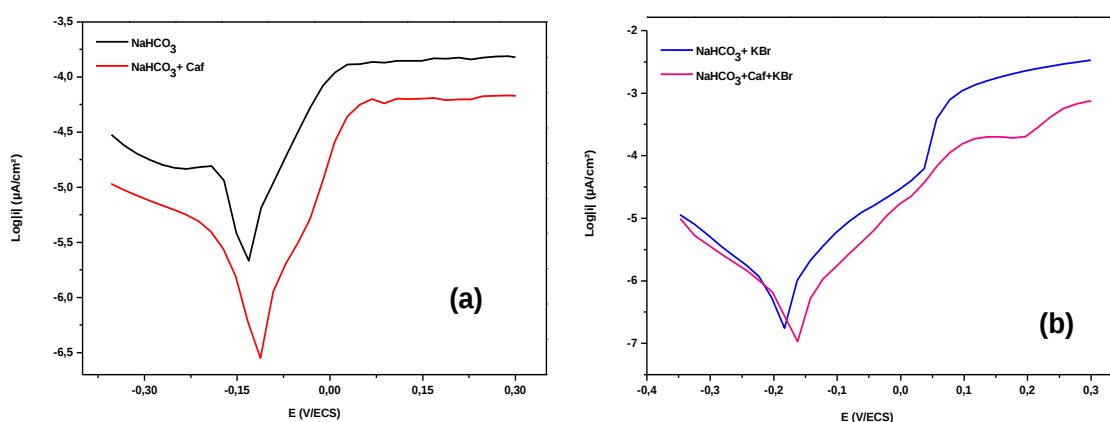
Solution	-E (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)
Na ₂ SO ₄	85.16	19,6	/
Na ₂ SO ₄ + Caféine	59.69	3.89	80.15
Na ₂ SO ₄ + KBr	168.99	7	/
Na ₂ SO ₄ + Caféine + KBr	151.06	0.65	97

L'ajout de KBr déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles ce qui lui confère un caractère cathodique. Il réduit également la densité du courant de corrosion de 19.6 μA/cm² pour la solution Na₂SO₄ à 7 μA/cm² en présence de KBr. L'ajout du KBr dans une solution de Na₂SO₄ en présence de la caféine joue un rôle synergique dans la protection du cuivre contre la corrosion. En effet, le taux de protection de la caféine seul dans Na₂SO₄ est de 80% alors que l'ajout de KBr l'augmente jusqu'à 97%.

IV_B.2.2. Dans le bicarbonate de sodium, NaHCO₃ 0.1M

L'effet des ions bromures sur le pouvoir protecteur de la caféine contre la corrosion du cuivre en milieux aqueux de bicarbonate de sodium NaHCO₃ 0.1M a été étudié.

La figure IV_B.8 représente les courbes de polarisation potentiodynamiques du cuivre immergé dans NaHCO₃ 0.1M en présence et en absence de la caféine exempte (a) et contaminée par les ions bromures à 20°C.

**Figure IV_B. 5:** Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions de bicarbonates de sodium (a) exemptes et (b) contaminées par les bromures en présence et en l'absence de la caféine (10mmol.L⁻¹)

L'examen des courbes en repère semi-logarithmique montre que l'ajout de KBr déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs plus négatives, témoignant ainsi de son caractère cathodique. Il réduit notamment les courants de corrosion cathodiques, sans pour autant avoir un grand effet sur les densités du courant anodique.

Le tableau IV_{B.5}, regroupe les valeurs des paramètres électrocinétiques, inhérents à l'interface Cu/NaHCO₃ 0,1M, déterminées à partir des courbes de polarisation potentiodynamique (en utilisant l'approximation de Tafel), en présence de différentes concentrations de la caféine.

Tableau IV_{B.5} : Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions de NaHCO₃ contaminées et exemptes de bromures en présence et en absence de la caféine (10mmol.L⁻¹)

Solution	-E (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)
NaHCO ₃	131.42	10,4	/
NaHCO ₃ + Caféine	112.15	2.71	74
NaHCO ₃ + KBr	182.81	1.02	/
NaHCO ₃ + Caféine + KBr	162.44	0.74	93

L'ajout de KBr réduit considérablement le courant de corrosion, induisant ainsi à une meilleure protection du cuivre dans la solution d'étude. L'effet KBr/Caféine réduit le courant de corrosion de 10.4 μA/cm² à 0.74 μA/cm², induisant ainsi à un taux de protection passant de 74% pour la caféine seul, à 93% avec KBr.

IV_{B.3}. Effet de diverses solutions acides et basiques sur le pouvoir protecteur de la caféine

Parmi les types de corrosion uniforme généralisée il existe la corrosion acide, basique et complexante [169] ;

- Il y a corrosion acide lorsque la concentration en H⁺ du milieu aqueux est suffisamment faible pour permettre la réduction cathodique de l'eau en hydrogène. La corrosion acide est habituellement « généralisée » dans la mesure où les produits de corrosion sont suffisamment solubles dans le milieu acide pour qu'il n'y ait pas dépôt d'oxyde métallique. Dans le cas de la corrosion acide, la réaction cathodique produit de l'hydrogène moléculaire qui diffusant dans le métal peut entraîner sa fragilisation et des bris observés à haute température ou en présence de pH très acide (décapage...).

- La corrosion alcaline résulte de la nature amphotère de certains métaux. Par exemple, l'hydroxyde d'aluminium précipite et forme une couche inhibitrice.
- Les complexants sont des agents chimiques formant des complexes solubles et stables avec les ions métalliques. Ils sont utilisés dans les chaudières ou autres applications pour empêcher d'éventuels dépôts ou dissoudre les dépôts existants. La plupart d'entre eux réagissent sur les couches passives, et peuvent donc provoquer ou contribuer à la corrosion du métal de base.

Dans la suite de notre investigation, nous avons jugé intéressant d'évaluer l'effet de diverses solutions acides et basiques sur le comportement du cuivre en milieux aqueux et le pouvoir protecteur de la caféine contre sa corrosion. Pour ce, nous avons testé la capacité inhibitrice de la caféine dans différentes solutions d'une gamme de pH passant de 13 à 0 et évalué son action inhibitrice dans ces différents milieux contre la corrosion du cuivre par les méthodes électrochimiques de polarisation potentiodynamique et impédancimétrie.

La figure IV_B.6, représente les courbes de polarisations du cuivre immergé dans différentes solutions dans les deux extrémités de pH ; NaOH (pH = 13), NH₄OH (pH = 11), H₂SO₄ (pH = 0) et HCl (pH=0,3), sans et en présence de la caféine (10⁻²M).

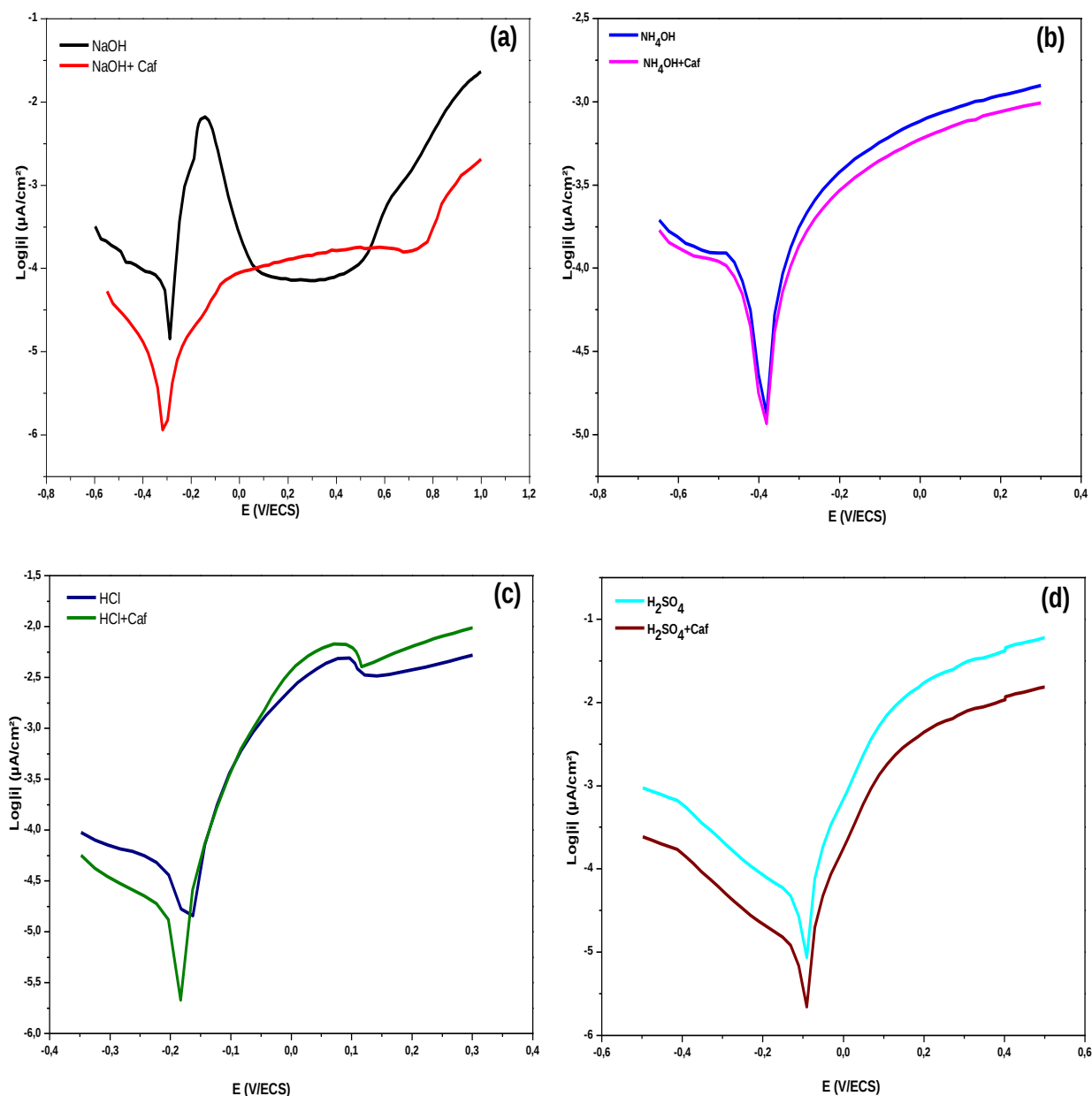


Figure IV.B. 6 : courbes de polarisations du cuivre immergé dans différentes solutions de pH différents, sans et en présence de la caféine (10⁻²M), (a) NaOH, (b) NH₄OH, (c) HCl, (d) H₂SO₄.

La première chose qu'on peut déduire de la forme de ces courbes c'est qu'elles sont différentes, indiquant ainsi que le mécanisme du processus cathodique (décharge du proton H^+) et celui du processus anodique (dissolution du cuivre), sont différents passant d'une solution à une autre.

En effet en se référant au diagramme de Pourbaix (figure I.2), on constate que le cuivre se comporte différemment dans des électrolytes ayant des pH passant de 0 à 14.

Le tableau IV_{B.6}, résume les résultats obtenus des courbes de polarisations présentées précédemment.

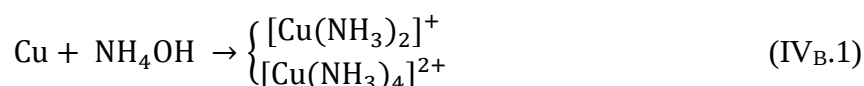
Tableau IV_{B.6} : Paramètres électrochimiques du cuivre immergé dans différentes solutions de pH différents en présence et en absence de la caféine (10 mmol.L⁻¹).

	NaOH			NH ₄ OH		
	-E (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)	-E (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)
Sans inhibiteur	288	54	/	382	0,85	/
Avec inhibiteur	318	8.4	84	381	0,7	18
	H ₂ SO ₄			HCl		
	-E (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)	-E (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	Ei (%)
Sans inhibiteur	12	13,6	/	162.8	42,3	/
Avec inhibiteur	91	10,5	23	183	10,5	75

Dans la soude NaOH, lorsque l'électrode de cuivre est en contact avec la solution alcaline agressive, elle montre un comportement de corrosion actif-passif-transpassif typique, qui est associé à la formation de films passifs duplex. Le comportement passif duplex similaire est en accord avec la littérature [170]–[172]. En solution alcaline la première passivation s'est initialement développée localement sur les sites de nucléation au potentiel donné. La surface de cuivre est progressivement couverte par un film de Cu₂O, le potentiel augmentant jusqu'à une plage élevée [173]. Le premier film passif de Cu₂O et le second film passif de mélange CuO/Cu(OH)₂ sont formés dans la plage de potentiel respective pendant le processus de polarisation, le premier est formé sur la surface du substrat en cuivre et le second sur la surface du film Cu₂O. Avec l'ajout de la caféine on constate un net changement de la forme de la courbe de polarisation anodique ce qui peut se traduire par le fait que les molécules de l'inhibiteur

bloquent totalement la formation de ces produits de corrosion. La densité du courant de corrosion baisse considérablement en présence de la caféine conduisant à un taux d'inhibition de 84%, aussi le potentiel se déplace légèrement vers des valeurs plus cathodiques manifestant un caractère mixte à prédominance cathodique dans NaOH.

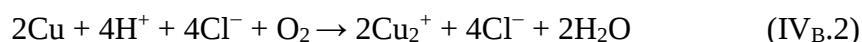
Dans l'ammoniaque NH₄OH, la raison pour laquelle l'ammoniaque provoque la corrosion du cuivre est considérée comme étant le fait que des ions complexes comme [Cu(NH₃)₄]²⁺ sont générés à partir du cuivre et de l'ammoniaque selon la réaction IV_{B.1} [174].



On constate que l'ajout de la caféine n'a pas un grand effet protecteur dans ce milieu avec un taux d'inhibition de 18%.

Dans HCl, Il a été rapporté [175] que la réaction anodique du cuivre est la dissolution du cuivre due à l'oxydation de Cu en Cu⁺ et Cu⁺ en Cu²⁺ dans une solution de [HCl] <1 M [176]. Dans ces conditions, Cu⁺ réagit rapidement avec Cl⁻ formant du CuCl, qui a une mauvaise adhérence à la surface du cuivre et se transforme en un complexe de chlorure cuivreux soluble. Selon Bacarella et Griess [19], la dissolution anodique du cuivre dans la solution d'acide chlorhydrique est contrôlée à la fois par l'électrodissolution du cuivre et la diffusion de CuCl₂⁻ dans la masse de la solution.

Ainsi, la réaction globale pour la corrosion du cuivre peut être représentée :



La caféine réduit considérablement le courant de corrosion du cuivre dans HCl 0.5M ce qui prouve son efficacité inhibitrice qui arrive à 75% dans les conditions d'étude et ce en bloquant les sites actifs à la surface métallique.

Dans l'acide sulfurique (H₂SO₄) aéré l'oxygène dissous peut être réduit à la surface du cuivre, ce qui entraînera une certaine corrosion. C'est une bonne approximation d'ignorer la réaction de dégagement d'hydrogène et de ne considérer la réduction de l'oxygène dans les solutions d'acide sulfurique aéré qu'à des potentiels proches des potentiels de corrosion, selon Smyrl [177].

Comme le montre la figure IV_{B.6}(d), la diminution des valeurs du courant de corrosion i_{corr} est due à la diminution de l'attaque des ions SO₄²⁻ sur la surface du cuivre conduisant à un pouvoir protecteur de 23%.

CHAPITRE IV_C. Mécanisme d'adsorption

IV_C. Mécanisme d'adsorption de la caféine à la surface du cuivre

Il a été reconnu que les molécules créent leur action inhibitrice via l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal.

L'adsorption peut être décrite par deux types d'interaction : adsorption physique et adsorption chimique. Les processus d'adsorption des inhibiteurs sont influencés par la structure chimique des composés organiques, la nature et le changement de surface du métal, la distribution des charges dans la molécule, et le type du milieu agressif [178].

L'efficacité de la caféine en tant qu'inhibiteur de la corrosion dépend généralement de sa capacité d'adsorption à l'interface métal/solution, par conséquent il est essentiel de connaître le mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui peut donner des informations précieuses concernant l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal.

L'efficacité relative d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de la caféine à 20°C ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de la caféine. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Langmuir modifié, Temkin, et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par la caféine est défini par la relation (IV_C.1) :

$$\theta = \frac{I^{\circ}_{corr} - I_{corr}}{I^{\circ}_{corr}} \quad (IV_{C}.1)$$

Où : I°_{corr} et I_{corr} représentent les densités du courant en absence et en présence de l'inhibiteur. Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon une isotherme d'adsorption donnée.

IV_C.1. Dans le chlorure de sodium NaCl 3,5%

Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R^2).

Tableau IV_C.1: Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorptions de la caféine

Isotherme d'adsorption	Langmuir	Langmuir modifié	Temkin	Frumkin
Coefficient de corrélation	0,9998	0,94273	0,99113	0,60663

D'après les résultats du tableau on peut nettement voir que l'isotherme d'adsorption de Langmuir a un coefficient de corrélation supérieur à 0.99, ce qui prouve que l'adsorption de la caféine sur la surface du cuivre en milieu chloruré obéit à l'isotherme de Langmuir.

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 relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation IV_{C.2} :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (\text{IV}_{C.2})$$

Après réarrangement on obtient l'équation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{IV}_{C.3})$$

Où **C** est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, **K** la constante d'équilibre du processus d'adsorption. La valeur de la constante d'équilibre (**K**) a été calculée graphiquement.

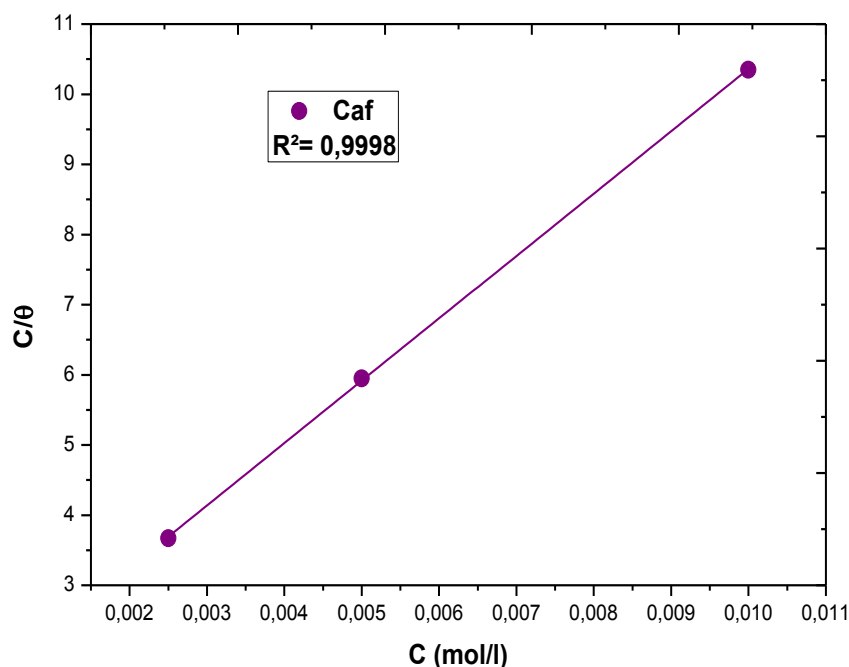


Figure IV_{C.1} : Isotherme de LANGMUIR du cuivre dans NaCl à 3.5% en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C

k est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation IV_{C.4} suivante [106] :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (IV_{C.4})$$

Où :

R : la constante universelle des gaz parfaits ;

T : la température thermodynamique en (K) ;

K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l⁻¹) [179].

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée.

Les données thermodynamiques obtenues pour la caféine, en utilisant l'isotherme de Langmuir sont regroupées dans le tableau IV_{C.2} suivants :

Tableau IV_{C. 2} : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre dans NaCl 3,5%.

C (mmol.L ⁻¹)	θ	K	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
2.5	0.68	850	-26.23
5	0.83	976.5	-26.57
10	0.96	2400	-28.76

La valeur négative de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption de la caféine, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 KJ.mol⁻¹ ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ.mol⁻¹ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [180].

Dans ce cas-là, nous constatons que les valeurs des enthalpies libres calculées se situent entre -20 kJ.mol⁻¹ et -40 kJ.mol⁻¹, ce qui signifie que la caféine est adsorbée de manière mixte à la surface du cuivre en milieux chloruré.

IV_{C.2}. Dans le sulfate de sodium Na₂SO₄ 0.5M

Des informations de base sur l'interaction entre l'inhibiteur, la surface du cuivre et le mécanisme de la réaction électrochimique peuvent être fournies par l'isotherme d'adsorption. La couverture de surface de différentes concentrations d'inhibiteur dans le sulfate de sodium Na₂SO₄ 0.5M a été évaluée à partir des mesures électrochimiques, les données obtenues à partir de la méthode de Tafel ont été testées avec plusieurs isothermes d'adsorption. L'isotherme

d'adsorption «Frumkin» [181] s'est avérée d'être bien adaptée aux données expérimentales (tableau IV_C.3)

Tableau IV_C. 3 : Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorptions de la caféine à la surface du cuivre dans Na₂SO₄.

Isotherme d'Adsorption	Langmuir	Langmuir modifié	Temkin	Frumkin	Frundlich	Flory-Huggins
Coefficient de corrélation (R ²)	0,91726	0,67057	0,72447	0,95348	0,79791	0,43062

Pour des raisons de brièveté, nous appelons l'isotherme Frumkin – Fowler – Guggenheim juste l'isotherme Frumkin, L'isotherme de Frumkin, qui prend en compte les interactions entre les espèces adsorbées, est devenu un développement bien connu et important de l'isotherme de Langmuir. Pour créer un modèle d'adsorption réaliste, Frumkin a supposé qu'il y eût une certaine interaction entre les particules d'adsorbat [182]. La relation isotherme d'adsorption de Frumkin est représentée par l'équation suivante [183] :

$$\ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{IV}_{C.5})$$

$$\log \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] = \log K + a \log C \quad (\text{IV}_{C.6})$$

Où θ est le recouvrement de surface, C la concentration d'inhibiteur dans la masse de la solution, a le terme d'interaction latérale décrivant les interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface et est une mesure de la pente de l'isotherme d'adsorption. K est la constante de liaison de la réaction d'adsorption.

Pour simplifier la présentation, nous désignons le côté gauche de cette équation comme À partir de l'équation (IV_C.6), on peut s'attendre à une droite avec la pente $2a$ et l'intersection $\ln K$.

$$\ln k = -\Delta G_{ads}^0 / RT \quad (\text{IV}_{C.7})$$

L'ajustement des courbes des données obtenues à partir de mesures de polarisation potentiodynamiques à l'isotherme d'adsorption de Frumkin pour le cuivre caféine dans une solution de Na₂SO₄ 0,5M à 20°C contenant diverses concentrations de caféine est présenté sur la figure IV_C.2.

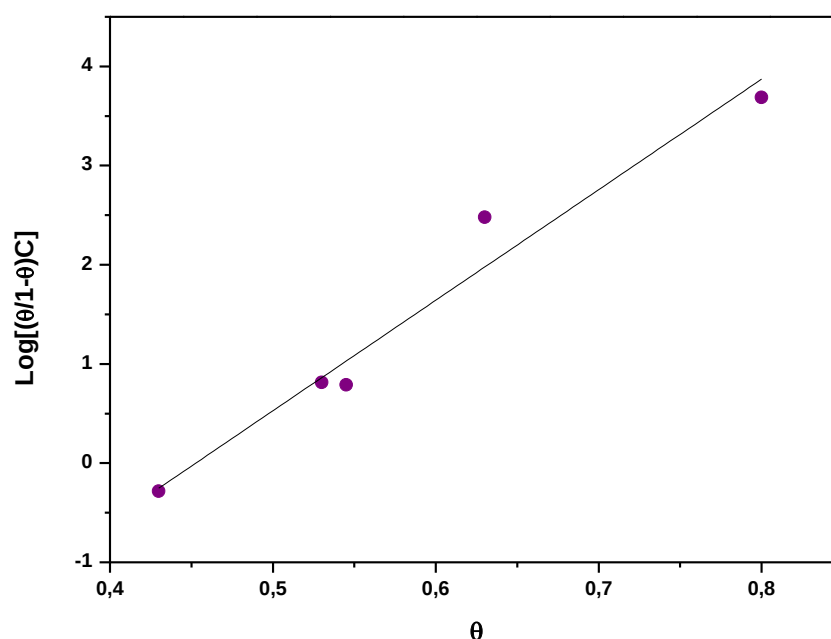


Figure IV_C. 2 : Isotherme de FRUMKIN du cuivre dans Na₂SO₄ à 0,5M en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C.

Le paramètre **a** est le coefficient d'interaction, il est positif pour l'attraction et négatif pour la répulsion ; sa valeur nulle indique qu'aucune interaction entre les espèces adsorbées a lieu, dans ce cas l'équation de Frumkin coïncide avec celle de Langmuir [184]. La valeurs de **a** obtenues dans le cas présent est positive (+2.4826) indique qu'il y a attraction entre les molécules inhibitrices adsorbées.

Tableau IVc.4 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre dans Na₂SO₄ 0,5M.

C (mmol.L ⁻¹)	θ	K	Ln K	ΔG° _{ads} (kJ/mol)
1	0.43	746	6.61	-16.12
2	0.53	550	6.3	-15.38
5	0.545	224	5.41	-13.20
7	0.63	220	5.39	-13.19
10	0.80	347	5.84	14.23

La spontanéité du processus d'adsorption de la caféine à la surface du cuivre dans les conditions citées précédemment est confirmée par les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads}. D'autant plus que les résultats obtenus nous renseignent sur le type d'adsorption ayant lieux à la surface métallique. En effet la caféine s'adsorbe physiquement à la surface du cuivre en milieux Na₂SO₄ 0,5M et ce partant des valeurs de ΔG°_{ads} avoisinant les -20 KJ.mol⁻¹.

IV_C.3. Dans le bicarbonate de sodium NaHCO₃ 0.1M

Dans la présente enquête, après avoir testé différents modèles isothermes, le modèle isotherme de Freundlich fournit les meilleurs résultats d'ajustement (valeurs de pente R^2 presque égales à 1), prouvant que l'adsorption de la caféine sur la surface du cuivre dans une solution de bicarbonate de sodium obéit à l'isotherme de Freundlich (Tableau IV_C.4).

Tableau IV_C. 5 : Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorptions de la caféine à la surface du cuivre dans NaHCO₃

Adsorption isotherm	Langmuir	Modified Langmuir	Temkin	Frumkin	Frundlich	Flory-Huggins
Coefficient de corrélation (R^2)	0,96671	0,94228	0,96321	0,98135	0,99009	0,89088

Lorsqu'il existe une possible formation de multicouche d'adsorption sur la surface métallique et des sites hétérogènes avec plusieurs énergies d'adsorption, l'isotherme de Freundlich est le plus approprié à utiliser [185].

Suivant cet isotherme, θ est lié à la constante d'adsorption d'équilibre K et à la concentration C via l'équation suivante, d'où la linéarité du tracé $\text{Log } \theta$ en fonction de $\text{Log } C$ a été déduite (figure IV_C.3).

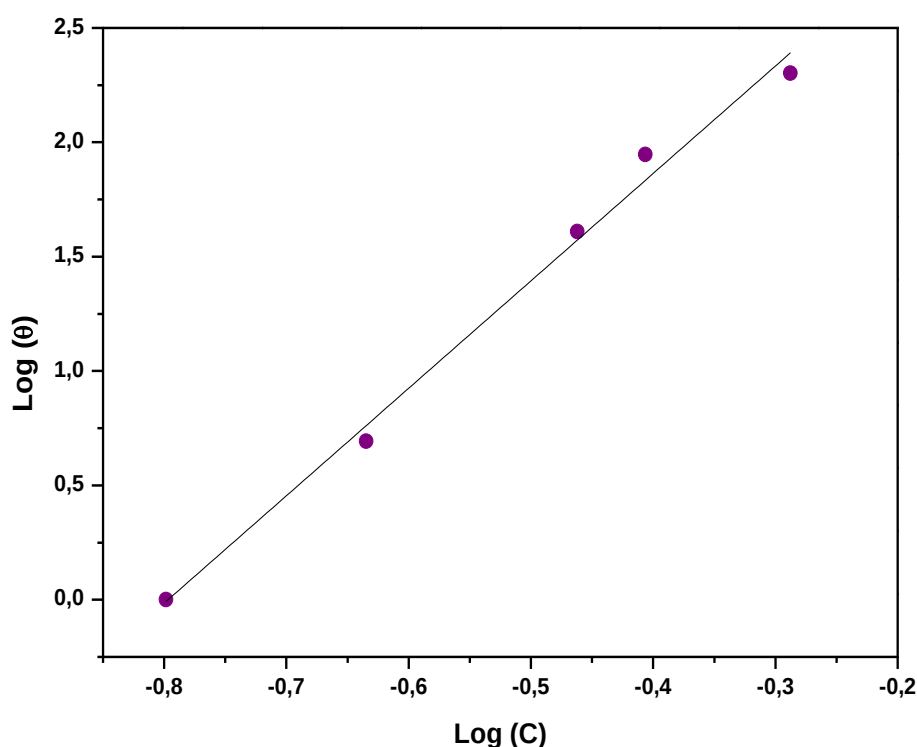


Figure IV_C. 3 : Isotherme de FRUNDLICH du cuivre dans NaHCO₃ à 0,1M en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C.

$$\theta = KC^n \quad (\text{IV}_{C.8})$$

Après réarrangement :

$$\text{Log } \theta = n \log C + \text{Log} K \quad (\text{IV}_{C.9})$$

Où **n** est le coefficient de Freundlich [186].

Pour comprendre la nature et la force de l'interaction entre le film protecteur à base de caféine et la surface du cuivre, des calculs thermodynamiques ont été établis et la valeur de l'énergie libre de Gibbs $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ a été déterminée à partir de la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} comme le montre l'équation IV_{C.10} :

$$\Delta G_{\text{ads}} = -2.303RT \text{Log}[55.5K_{\text{ads}}] \quad (\text{IV}_{C.10})$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits; T est la température thermodynamique en K; et K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption; La valeur 55,5 est la concentration d'eau en solution (mol.L^{-1}) [179]. Les données thermodynamiques obtenues pour l'adsorption de la caféine en utilisant l'isotherme de Freundlich sont regroupées dans le tableau IV_{C.6}.

Tableau IV_{C. 6} : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre dans NaHCO_3 0,1M.

C (mmol.L⁻¹)	θ	K (L/ mol)	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (KJ/mol)
1	0.45	10.8	-15.575
2	0.53	9.24	-15.2
5	0.61	6.98	-14.51
7	0.66	6.47	-14.32
10	0.74	6.155	-14.2

Les valeurs négatives des $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ soutiennent la spontanéité du processus d'adsorption de la caféine et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Deux types d'adsorption de molécules inhibitrices sur une surface métallique sont généralement reconnus, la chimisorption et la physisorption [187]. A partir des valeurs de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, on peut généralement déduire si l'adsorption est physique ou chimique. Dans notre cas les valeurs avoisinent les -20 KJ.mol⁻¹ ce qui se traduit par une adsorption physique de la caféine à la surface du cuivre en milieu NaHCO_3 0,1M.

Chapitre IV_D Etude quantique

IV_D.1. Calcul des principaux paramètres quantiques

IV_D.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken

IV_D.3. Comparaison des résultats quantiques de la caféine avec le BTA

IV_{D.1}. Calcul des principaux paramètres quantiques

Partant des résultats de l'étude expérimentale de la caféine réalisée par des méthodes électrochimiques, nous avons jugé utile et fort intéressant de mener une étude quantique de cette substance, dans l'esprit d'établir une relation entre sa structure et son efficacité inhibitrice, et de ressortir les descripteurs qui décrivent au mieux son caractère inhibiteur de la corrosion.

A cette fin, nous avons adopté la méthode DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p) implémentée dans le code Gaussian W09.

B3LYP une version de la méthode DFT, utilise les trois paramètres de la fonctionnelle de Becke (B3) associés avec la fonctionnelle de corrélation du gradient corrigé de Lee, Yang et Parr (LYP), dans la base 6-31 G (d,p): les orbitales 1d, sont représentées par une contraction de 6 gaussiennes et chaque orbitale 2d et 2p est dédoublée en 2 orbitales, l'une représentée par 3 gaussiennes et l'autre par 1 seule gaussienne [188].

La structure optimisée d'équilibre de la caféine est représentée sur la Figure.IV_{D.1}

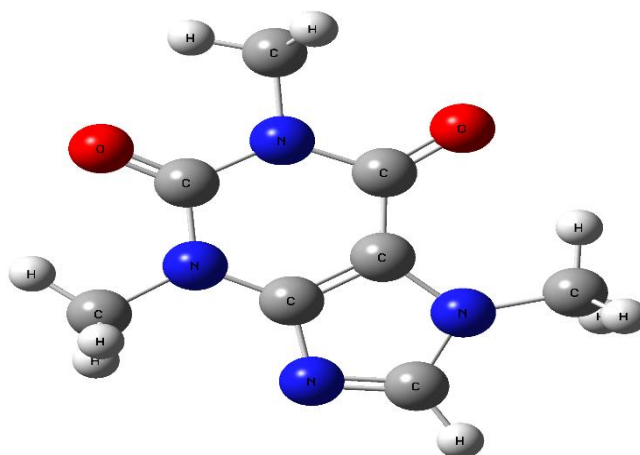


Figure IV_{D.1}: Structure optimisée de la caféine

Il est bien établi dans la littérature, que les composés conjugués contenant des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore dans leurs structures moléculaires sont souvent de très bons inhibiteurs de corrosion [189].

En effet, ces composés peuvent être adsorbés via leurs doublets libres à la surface du cuivre en bloquant les sites actifs diminuant ainsi le taux de corrosion. De nombreux travaux ont permis de révéler que les composés hétérocycliques azotés demeurent d'excellents inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu très corrosifs [190].

Dans cette partie du chapitre IV, nous allons présenter les résultats de l'étude théorique de la caféine, qui nous a permis de dégager un nombre de paramètres structuraux et électroniques du système étudié (la caféine) ; tels que l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante (E_{LUMO}), l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO (ΔE_{gap}), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité (χ), la dureté globale (η), le taux de transfert de charges (ΔN), les populations naturelles partielles de Mulliken.

En 1952, K. Fukui [191] a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières, la haute orbitale occupée HOMO (Highest Occupied Molecular orbital) et la basse orbitale vide LUMO (Lowest Unoccupied Molecular orbital), avec la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Ce concept a par la suite été étendu à des composés très variés développant ainsi la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO). Cette théorie repose sur le principe que seules les orbitales moléculaires frontières présentent un réel intérêt lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier.

L'énergie de l'HOMO est souvent associée à l'aptitude de la molécule à céder ses électrons à des orbitales vacants appropriés. Ainsi, les valeurs élevées de l'énergie de la HOMO de l'inhibiteur indiquent sa tendance à donner des électrons à un accepteur disposant d'une O.M. vide ou vacante. L'augmentation des valeurs de l' E_{HOMO} facilite donc l'adsorption (et donc l'inhibition) en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée. Par contre la LUMO renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule. La diminution de la valeur de l' E_{LUMO} est un indicateur de la capacité de la molécule à accepter des électrons provenant de la surface du cuivre. Et comme il est bien établi dans la littérature qu'un bon inhibiteur de la corrosion est souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais celui capable aussi d'accepter les électrons de la surface métallique ; plus l' E_{LUMO} est basse, plus l'efficacité inhibitrice est élevée. L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice [192].

Les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO de la caféine sont présentées dans la figure IV_D.2.

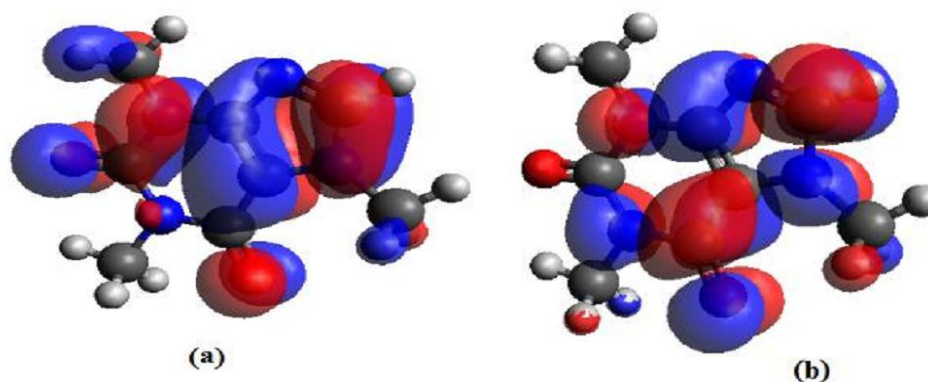


Figure IV_D. 2 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la caféine (a) HOMO et (b) LUMO, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

On peut voir que la densité électronique de l'emplacement de HOMO et LUMO a été distribuée presque sur l'ensemble de la molécule, grâce à la présence des atomes d'azote, d'oxygène et de carbone comprenant plusieurs électrons π et n dans la structure chimique de la caféine. Ainsi, l'orbitale (d) inoccupée de l'atome du cuivre peut accepter des électrons de la molécule de l'inhibiteur pour former une bande de coordination. Aussi la molécule de l'inhibiteur peut accepter des électrons de l'atome du cuivre avec ses orbitales anti-liantes pour former une bande de liaison en retour.

Les paramètres quantiques calculés sont rassemblés dans le tableau IV_D.1 suivant :

Tableau IV_D. 1 : Paramètres quantiques calculés de la caféine

Paramètres quantiques	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{GAP} (eV)	μ (debye)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	ΔN	ΔN_{max}
Caféine	-5.9749	-0.8504	5,124	3.835	5.9744	0.8504	3.4127	0.2083	0.6659

Les données regroupées dans le tableau IV_D.1 montrent que la caféine à une grande énergie HOMO et une basse énergie LUMO, ainsi qu'une basse valeur de l'écart énergétique (ΔE_{GAP}) entre E_{HOMO} et E_{LUMO} ce qui renforce son action inhibitrice à la surface du cuivre.

Le paramètre le plus utilisé pour décrire la polarité d'une molécule c'est son moment dipolaire [193]. C'est la mesure de la polarité d'une liaison covalente dipolaire. Il est défini comme le produit de charge dans l'atome et la distance entre deux liaisons covalentes polaires. Cependant le moment dipolaire total, reflète juste la polarité globale de la molécule.

Il est nettement établi dans la littérature que les molécules ayant des moments dipolaires élevés sont plus réactives. Dans notre étude, la valeur du moment dipolaire est de 3.8349 debyes.

La fraction d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur vers l'atome métallique (ΔN) a également été calculée dans la présente étude. L'idée derrière cela est que dans la réaction de deux systèmes avec différentes électronégativités (comme la surface métallique et la molécule inhibitrice) le mécanisme suivant aura lieu : le flux d'électrons va passer de la molécule avec la faible électronégativité vers celle d'une valeur supérieure, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient les mêmes.

Selon l'étude de Lukovits [194], si la valeur de $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice est jugée bonne. Dans notre cas, le taux de transfert de charges est égal à $\Delta N = 0.20828$ eV, il est inférieur à la valeur limite fixée par Lukovits ; on peut conclure que la caféine présente une efficacité inhibitrice contre la corrosion du cuivre.

IV_D.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken

Il a été reporté que plus les charges atomiques du centre adsorbé sont négatives, plus l'atome cède facilement ses électrons à l'orbitale inoccupée du métal [195].

La distribution des charges Mulliken est schématisée par la figure IV_D.3 et regroupée dans le tableau IV_D.2

On peut observer que les atomes d'azote, d'oxygène et certains atomes de carbone ont de hautes densités de charges. Les régions des plus hautes densités électroniques sont généralement des sites par les quels les électrophiles peuvent attaquer [196]. Donc, N, O, et quelques atomes de C sont les centres actifs qui ont la plus grande capacité de se lier à la surface du métal. D'un autre côté, quelques atomes de carbone portent des charges positives, et sont des sites par les quels les nucléophiles peuvent attaquer. Donc la caféine peut accepter des électrons du cuivre à travers ces atomes.

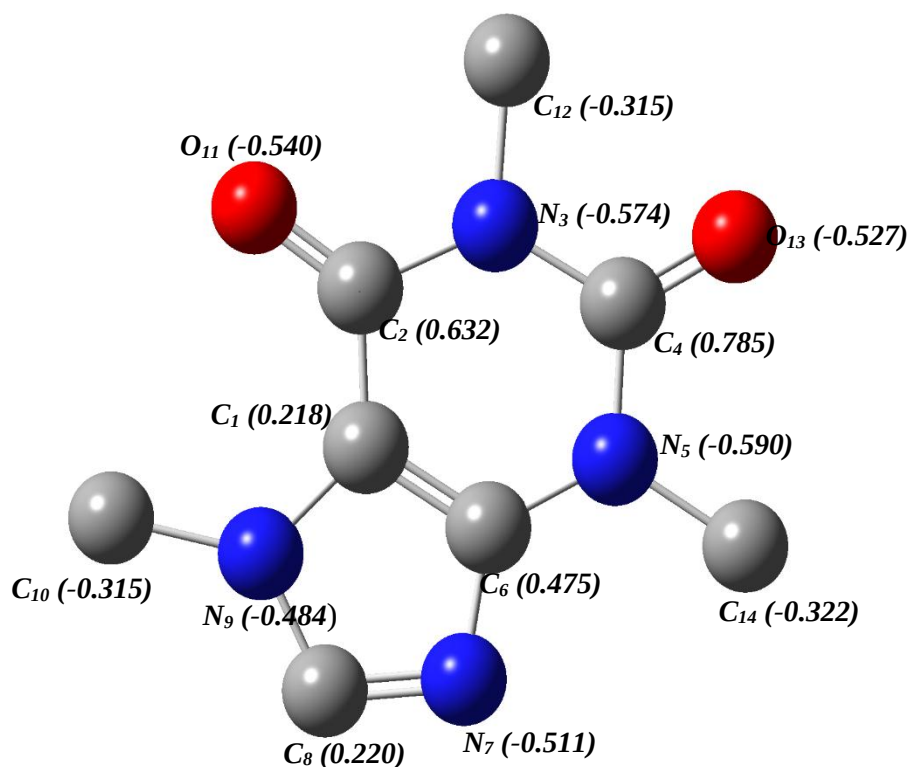


Figure IV_D. 3 : Distribution des charges Mulliken de la caféine

IV_D.3. Comparaison des résultats quantiques de la caféine avec le BTA

Le Benzotriazole (BTA) est connu pour être un excellent inhibiteur de la corrosion du cuivre, *Poter* [197], *Chadwick et Hashemi* [198], *Amini et al* [197], *Onyeachu et al* [199], *Walker* [200], et bien d'autres auteurs qui ont étudié l'efficacité inhibitrice du BTA contre la corrosion du cuivre dans divers milieux corrosifs le confirment.

Dans cette partie de notre étude nous allons comparer les paramètres quantiques de la caféine avec ceux du BTA, afin de déduire le meilleur inhibiteur contre la corrosion du cuivre. Les résultats des calculs des paramètres quantiques obtenus par la méthode DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p) implémentée dans le code Gaussian W09 sont résumés dans le tableau IV_D.2

Tableau IV_D. 2 : Paramètres quantiques calculé de la caféine et du BTA

Paramètres quantiques	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE _{GAP} (eV)	μ (debye)	I (eV)	A (eV)	X (eV)	ΔN	ΔN _{max}
Caféine	-5.97494	-0.85037	5,1245	3.8349	5.9749	0.8503	3.41266	0.20828	0.66589
BTA	-6.5876	-1.198	5.3896	4.0038	6.5876	1.198	3.8928	0.11	0.7222

D'après les résultats résumés au tableau, les remarques suivantes sont déduites :

- ✓ Les hautes valeurs de l'énergie E_{HOMO} indiquent la tendance de la molécule à céder des électrons à des orbitales vacantes appropriées, dans notre cas on remarque que la caféine a une grande E_{HOMO} (-5.97494 eV) par rapport à celle du BTA (-6.5876 eV),
- ✓ Les basses valeurs de l'écart énergétique ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice, ce paramètre fournit une mesure pour la stabilité du complexe formé sur la surface du métal. La valeur inférieure de ΔE indique une plus haute stabilité du complexe formé ; le ΔE_{gap} de la caféine (5,1245 eV) est plus petit que celui du BTA (5.3896 eV),
- ✓ Leurs moments dipolaires sont assez proches ;
- ✓ La fraction d'électrons transférés (ΔN) des deux inhibiteurs est inférieure à 3.6, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de ΔN cependant, la fraction des électrons transférés de la caféine est plus grande que celle du BTA.

En analysant les résultats obtenus on peut clairement dire que la caféine est un meilleur inhibiteur de la corrosion du cuivre que le BTA.

L'étude expérimentale a été complétée par une étude théorique au niveau B3LYP/6 - 31G(d,p) dans le but de corréler les résultats issus de l'étude expérimentale à la structure et aux propriétés électroniques de la caféine. On a trouvé que les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de l'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine.

Conclusion Générale

L'objectif principal de cette thèse était de proposer une nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre en vue de remplacer les composés à base de produits toxiques nocif à l'environnement. L'étude a été orientée vers l'utilisation de la caféine un produit naturel pour la protection contre la corrosion du cuivre dans divers milieux électrolytiques, par les méthodes électrochimiques, ainsi que par la méthode quantique de simulation par la DFT, et d'établir la corrélation entre l'étude expérimentale et l'étude quantique.

Le cheminement suivi au cours de ces travaux de thèse, nous mène vers les principales conclusions suivantes :

- Le pouvoir protecteur de la caféine a été évalué à différentes concentrations en qualité d'inhibition de la corrosion du cuivre dans divers milieux aqueux notamment ; le chlorure de sodium, sulfate de sodium et bicarbonate de sodium. Les principaux résultats sont :
 - La caféine agit en bloquant les sites cathodiques et anodiques engendrant ainsi l'abaissement des courants partiels de réduction et d'oxydation, elle peut être considérée comme un inhibiteur mixte à tendance cathodique pour le chlorure de sodium et bicarbonate de sodium, et à tendance anodique dans le sulfate de sodium.
 - La densité du courant de corrosion diminue quelle que soit la quantité de la caféine ajoutée, la plus faible valeur de i_{corr} enregistrée est mesurée à la concentration optimale de 10^{-2}M en inhibiteur ; représentant un taux maximum d'efficacité inhibitrice de 96/89 % pour NaCl 3,5%, 80/90% pour Na_2SO_4 et de 74/87 % pour NaHCO_3 .
 - L'analyse élémentaire de surface confirme la présence du film protecteur à base de caféine.
- Le pouvoir protecteur de la caféine a été également testé en présence de différents ions et solutions :
 - Les sulfures accélèrent la corrosion du cuivre dans les milieux étudiés, son inhibition par la caféine à la concentration optimale (10mmol.L^{-1}) a donné une efficacité inhibitrice de 85% dans NaCl, 99% dans Na_2SO_4 et de 97% dans NaHCO_3 .
 - Les bromures quant à eux renforcent la protection du cuivre dans ces milieux, ils ont un rôle synergique avec la caféine dans la protection de la corrosion du cuivre

avec une efficacité inhibitrice passant de 80 % pour la caféine seul à 97% pour le mélange caféine/Bromure dans Na_2SO_4 , et de 74% pour la caféine seul à 93% pour le mélange caféine/Bromure dans NaHCO_3

- La caféine se comporte mieux en présence de l'hydroxyde de sodium (NaOH) base forte avec un taux de protection arrivant jusqu'à 84% comparé l'ammoniaque base faible (NH_4OH) où son effet protecteur ne dépassait pas les 18% pour la même concentration 10mmol.L^{-1} .
 - Le cuivre été mieux protégé par la caféine (10mmol.L^{-1}) dans l'acide chlorhydrique (HCl) avec un taux de 75%, par rapport à l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui a manifesté une protection ne dépassant pas les 23%.
- Le mécanisme d'adsorption de la caféine à la surface du cuivre a été modélisé suit l'isotherme de : Langmuir pour le NaCl , Frumkin pour Na_2SO_4 et Frundlich pour NaHCO_3 .
- Le calcul des enthalpies libres standard d'adsorption $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ met en valeur une adsorption physique et spontanée de la caféine sur la surface du cuivre dans les trois milieux étudiés.

Concernant l'étude de la simulation par la DFT :

- L'effet du fort pouvoir protecteur est attribué à la grande valeur de l'énergie HOMO, à la faible valeur de l'écart des énergies HOMO et LUMO, au moment dipolaire, à la fraction des électrons transférés et à la distribution des charges de Mulliken qui renforce l'adsorption de la caféine sur la surface métallique du cuivre.
- Le calcul quantique des charges atomiques de Mulliken a montré que les atomes d'azote, d'oxygène et quelques atomes de carbone sont des centres actifs pour l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du matériau.
- D'après les résultats quantiques de la caféine et du BTA, il est bien établi que la caféine possède un meilleur pouvoir inhibiteur de la corrosion du cuivre que le BTA.
- Une bonne corrélation entre l'étude expérimentale et la simulation par la DFT a été trouvée.

Références Bibliographiques

- [1] Luca Collini, *Copper Alloys: Early Applications and Current Performance - Enhancing Processes - Google Livres*. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- [2] P. B. Raja *et al.*, "Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 203, no. 9, pp. 1145–1156, Sep. 2016, doi: 10.1080/00986445.2016.1172485.
- [3] B. E. A. Rani and B. B. J. Basu, "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview," *Int. J. Corros.*, vol. 2012, pp. 1–15, Sep. 2012, doi: 10.1155/2012/380217.
- [4] W. P. Singh and J. O. M. Bockris, "TOXICITY ISSUES OF ORGANIC CORROSION INHIBITORS: APPLICATIONS OF QSAR MODEL."
- [5] Vedula .S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors : Theory and Practice*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [6] J. Toulouse, "Introduction to density-functional theory," pp. 1–58, 2019.
- [7] "copper | Uses, Properties, & Facts | Britannica." <https://www.britannica.com/science/copper> (accessed Mar. 13, 2021).
- [8] D. J. G. Ives and A. E. Rawson, "Copper Corrosion: III . Electrochemical Theory of General Corrosion," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109, no. 6, pp. 458–462, 1962, [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/content/109/6/458.abstract>.
- [9] G. Hultquist *et al.*, "Water corrodes copper," *Catal. Letters*, vol. 132, no. 3–4, pp. 311–316, 2009, doi: 10.1007/s10562-009-0113-x.
- [10] T. Report, "Copper corrosion under," no. 2 I, pp. 452–457, 2001.
- [11] U. Collisi and H. H. Strehblow, "A photoelectrochemical study of passive copper in alkaline solutions," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 210, no. 2, pp. 213–227, Oct. 1986, doi: 10.1016/0022-0728(86)80573-3.
- [12] "Copper and copper alloys, suited to a wide range of applications." <https://copperalliance.org.uk/about-copper/copper-alloys/> (accessed Mar. 14, 2021).
- [13] D. J. G. Ives and A. E. Rawson, "Copper Corrosion: I . Thermodynamic Aspects," *Electrochem. Soc.*, vol. 109, no. 6, pp. 447–451, 1962.
- [14] D. J. G. Ives and A. E. Rawson, "Copper Corrosion: II . Kinetic Studies," *Electrochem. Soc.*, vol. 109, no. 6, pp. 452–457, 1962.
- [15] D. J. G. Ives and A. E. Rawson, "Copper Corrosion: IV . The Effects of Saline Additions," *Electrochem. Soc.*, vol. 109, no. 6, p. 462, 1962.
- [16] U. Collisi and H. H. Strehblow, "The formation of Cu₂O layers on Cu and their electrochemical and photoelectrochemical properties," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 284, no. 2, pp. 385–401, May 1990, doi: 10.1016/0022-0728(90)85046-8.
- [17] P. Zhou and K. Ogle, "The corrosion of copper and copper alloys," *Encycl. Interfacial Chem. Surf. Sci. Electrochem.*, no. January 2017, pp. 478–489, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13429-8.
- [18] W. Xiao, S. Hong, Z. Tang, S. Seal, and J. S. Taylor, "Effects of blending on surface characteristics of copper corrosion products in drinking water distribution systems," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 449–468, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.04.018.

Références Bibliographiques

- [19] J. M. Bastidas, A. López-Delgado, E. Cano, J. L. Polo, and F. A. López, "Copper Corrosion Mechanism in the Presence of Formic Acid Vapor for Short Exposure Times," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 3, p. 999, 2000, doi: 10.1149/1.1393303.
- [20] A. Palit and S. O. Pehkonen, "Copper corrosion in distribution systems: Evaluation of a homogeneous Cu₂O film and a natural corrosion scale as corrosion inhibitors," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 10, pp. 1801–1822, 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(00)00024-X.
- [21] M. Pourbaix, "Atlas d'Equilibres Electrochimiques.," *Mater. Corros. und Korrosion*, vol. 14, no. 8, pp. 717–717, Aug. 1963, doi: 10.1002/maco.19630140821.
- [22] "Corrosion Basics - NACE." <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics> (accessed Dec. 13, 2020).
- [23] A. Groysman, "Chapter 1: Corrosion Mechanism and Corrosion Factors," in *Corrosion for Everybody*, Springer, Ed. 2010, pp. 1–49.
- [24] "Cyanide process | metallurgy | Britannica." <https://www.britannica.com/technology/cyanide-process> (accessed Mar. 19, 2021).
- [25] A. Groysman, "Chapter 4: Corrosion Control Measures," in *Corrosion for Everybody*, Springer, 2010, pp. 151–188.
- [26] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*. 2007.
- [27] "ISO 8044:2020(en), Corrosion of metals and alloys — Vocabulary." <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8044:ed-5:v1:en> (accessed Mar. 20, 2021).
- [28] L. A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, and A. Corona, "Corrosion inhibitors," *Rev. Metal.*, vol. 39, no. 2, pp. 140–158, 2003, doi: 10.3989/revmetalm.2003.v39.i2.325.
- [29] Didier Landolt, *traité des matériaux 12. CORROSION ET CHIMIE DE SURFACE DES METAUX*. 2003.
- [30] O. L. Riggs, "Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and Inhibition.," *Corros Inhib.*, pp. 7–27, 1973.
- [31] H. H. Strehblow and P. Marcus, *Fundamentals of corrosion*. 2011.
- [32] E. Hart, "Corrosion inhibitors: Principles, mechanisms and applications," *Corros. Inhib. Princ. Mech. Appl.*, no. February, pp. 1–161, 2016, doi: 10.5772/57255.
- [33] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, and M. Azzi, "Revue: Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 855–866, 2013.
- [34] P. Lorbeer and W. J. Lorenz, "The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen," *Electrochim. Acta*, vol. 25, no. 4, pp. 375–381, Apr. 1980, doi: 10.1016/0013-4686(80)87026-5.
- [35] N. Zulfareen, K. Kannan, T. Venugopal, and S. Gnanavel, "Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of N-(4-(Morpholinomethyl Carbamoyl Phenyl) Furan-2-Carboxamide for brass in HCl medium," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 121–135, 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.08.023.
- [36] F. E. Abeng, V. D. Idim, O. O.E., and T. O. Magu, "Adsorption and Thermodynamic Studies for Corrosion Inhibition of API 5L X-52 Steel in 2 M HCl," *World News Nat. Sci.*, vol. 77, no. 2, pp. 298–313, 2017.
- [37] L. Liu, X. B. Luo, L. Ding, and S. L. Luo, *Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water*. Elsevier Inc., 2018.

Références Bibliographiques

- [38] M. L. de M. et al D. P. Emerenciano, A. C. C. Andrade, *CORROSION INHIBITORS PRINCIPLES, MECHANISMS AND APPLICATIONS*. Copyright © 2017 by Nova Science Publishers, Inc, 2017.
- [39] K. Alaoui, M. Ouakki, A. S. Abousalem, H. Serrar, M. E. Touhami, and Y. El Kacimi, "Chemical, Electrochemical, Theoretical and Surface Morphology Studies of Triazepine Carboxylate Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium," *J. Bio- Tribo-Corrosion*, vol. 6, no. 2, 2020, doi: 10.1007/s40735-020-00352-z.
- [40] M. M. Saleh, "Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0.5 M H₂SO₄," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 1, pp. 83–89, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.069.
- [41] A. I. Muñoz, J. G. Antón, J. L. Guñón, and V. Pérez Herranz, "Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 4, pp. 957–966, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.07.048.
- [42] C. M. Mustafa and S. M. S. I. Dulal, "Molybdate and Nitrite as Corrosion Inhibitors for Copper-Coupled Steel in Simulated Cooling Water," *Corros.*, vol. 52, no. 1, pp. 16–22, 1996, doi: 10.5006/1.3292090.
- [43] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, and A. R. Rezvani, "Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 481–544, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.021.
- [44] M. Metikoš-Huković, R. Babić, and A. Marinović, "Spectrochemical Characterization of Benzotriazole on Copper," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 12, pp. 4045–4051, 1998, doi: 10.1149/1.1838912.
- [45] S. M. L. A. and J. C. R. S.F.L.A. da Costa, "Spectroelectrochemical study of passive films formed on brass electrodes in 0.5 M H₂SO₄ aqueous solutions containing benzotriazole (BTAH)," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 295, pp. 203–214, 1990.
- [46] R. J. Behm, D. M. Kolb, J. E. Chem, and C. B. Solutions, "Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous," vol. 138, no. 11, 1991.
- [47] Y. C. Wu, P. Zhang, H. W. Pickering, and D. L. Allara, "Effect of KI on Improving Copper Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole in Sulfuric Acid Electrolytes," no. 10, 1993.
- [48] J. C. Rubim and S. M. L. Agosmnh, "220 (1987) 259-268 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands," vol. 220, no. March 1986, pp. 259–268, 1987.
- [49] C. S. Section, "Corrosion Protection on Copper by Imidazole and its Derivatives," vol. 55, no. 11, pp. 1031–1039, 1999.
- [50] E. Stupni, A. Lon, and I. Cafuk, "Low-Toxicity Copper Corrosion Inhibitors," vol. 54, no. 9, pp. 713–720, 1998.
- [51] F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, and F. Zucchi, "Stress corrosion cracking of LDX 2101® duplex stainless steel in chloride solutions in the presence of thiosulphate," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 205–212, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.11.028.
- [52] C. W. Yan, H. C. Lin, and C. N. Cao, "Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 17, pp. 2815–2821, May 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00385-6.
- [53] O. Blajiev and A. Hubin, "Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: An impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation," in *Electrochimica Acta*, Jul. 2004, vol. 49, no. 17–18, pp. 2761–2770, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.037.

Références Bibliographiques

- [54] G. Xue, X. Y. Huang, J. Dong, and J. Zhang, "The formation of an effective anti-corrosion film on copper surfaces from 2-mercaptobenzimidazole solution," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 139–148, Jul. 1991, doi: 10.1016/0022-0728(91)85257-P.
- [55] M. Finšgar and D. K. Merl, "2-Mercaptobenzoxazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution: Electrochemistry, 3D-profilometry, and XPS surface analysis," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 82–95, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.11.022.
- [56] D. Q. Zhang, L. X. Gao, and G. D. Zhou, "Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 12, pp. 3031–3040, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2004.04.012.
- [57] W. J. Lee, "Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1 M HNO₃ solution," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 348, no. 1–2, pp. 217–226, May 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00734-7.
- [58] S. Xiong, J. L. Sun, and Y. Xu, "Adsorption behavior of thiadiazole as corrosion inhibitors on copper surface," in *Materials Science Forum*, 2015, vol. 817, pp. 204–211, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.817.204.
- [59] F. Zucchi, G. Trabaneli, and M. Fonsati, "Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions," *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 2019–2029, Nov. 1996, doi: 10.1016/S0010-938X(96)00094-7.
- [60] S. S. Al-Shahrani and A. H. El-Shazly, "Corrosion inhibition of a gas sparged copper cylinder in a solution of NaCl and Na₂S by using 4-amino-4H-1,2,4-triazole as corrosion inhibitor," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 19, no. 3, pp. 163–167, Sep. 2016, doi: 10.14447/jnmes.v19i3.239.
- [61] A. Al-Amiery, A. Kadhum, A. Mohamad, and S. Junaedi, "A Novel Hydrazinecarbothioamide as a Potential Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 4, pp. 1420–1431, Apr. 2013, doi: 10.3390/ma6041420.
- [62] M. Kidwai, P. Misra, K. R. Bhushan, and B. Dave, "A novel route to 1,2,4-triazoles," *Synth. Commun.*, vol. 30, no. 16, pp. 3031–3040, 2000, doi: 10.1080/00397910008087451.
- [63] V. Lakshminarayanan, R. Kannan, and S. R. Rajagopalan, "Cyclic voltammetric behavior of certain copper-azole systems using carbon paste electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 79–86, Jan. 1994, doi: 10.1016/0022-0728(93)02924-7.
- [64] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, and M. G. Hosseini, "Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 8, pp. 2949–2959, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.05.003.
- [65] M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, and M. Hosseini, "Innovation in acid pickling treatments of copper by characterizations of a new series of Schiff bases as corrosion inhibitors," *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 53, no. 5, pp. 296–302, 2006, doi: 10.1108/00035590610692572.
- [66] S. L. Li *et al.*, "Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1769–1782, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00014-1.
- [67] S. Li, S. Chen, S. Lei, H. Ma, R. Yu, and D. Liu, "Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 7, pp. 1273–1287, Jul. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00183-8.
- [68] N. K. Gupta, C. Verma, M. A. Quraishi, and A. K. Mukherjee, "Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies," *J. Mol. Liq.*, vol. 215, pp. 47–57, Mar. 2016, doi:

Références Bibliographiques

- 10.1016/j.molliq.2015.12.027.
- [69] M. N. Desai, M. B. Desai, C. B. Shah, and S. M. Desai, "Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions," *Corros. Sci.*, vol. 26, no. 10, pp. 827–837, Jan. 1986, doi: 10.1016/0010-938X(86)90066-1.
- [70] J. ZHANG, W.-Z. YU, Y.-G. YAN, L.-J. YU, and Z.-J. REN, "Molecular Dynamics Simulation of the Adsorption Behavior of Imidazoline Corrosion Inhibitors on a Fe(001) Surface."
- [71] C. R. Bhattacharjee, G. Das, and P. Mondal, "Novel non-discoid chiral copper(ii)-salen type [N2O2] donor schiff base complexes with a cyclohexane diamine spacer: Synthesis, electrochemistry, columnar mesomorphism and DFT study," *Liq. Cryst.*, vol. 38, no. 4, pp. 441–449, Apr. 2011, doi: 10.1080/02678292.2010.550327.
- [72] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, and D. Li, "Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 1, pp. 65–72, Jan. 2002, doi: 10.1023/A:1014242112512.
- [73] B. E. Amitha Rani and B. J. Bai Basu, "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview," *Int. J. Corros.*, vol. 2012, p. 15, 2012, doi: 10.1155/2012/380217.
- [74] E. E. Oguzie, K. L. Iyeh, and A. I. Onuchukwu, "Inhibition of mild steel corrosion in acidic media by aqueous extracts from Garcinia kola seed," vol. 22, no. 2, pp. 63–68, 2006.
- [75] I. B. Obot and N. O. Obi-Egbedi, "An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of *Chlomolaena odorata* L. in acidic solution," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, no. 11, pp. 1977–1984, Nov. 2010, doi: 10.1007/s10800-010-0175-x.
- [76] S. A. Umoren and E. E. Ebenso, "Studies of the anti-corrosive effect of *Raphia hookeri* exudate gum-halide mixtures for aluminium corrosion in acidic medium," *Pigment Resin Technol.*, vol. 37, no. 3, pp. 173–182, 2008, doi: 10.1108/03699420810871020.
- [77] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, and S. Y. Arman, "Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1M H₂SO₄," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 318–327, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.02.041.
- [78] N. A. Odewunmi, S. A. Umoren, and Z. M. Gasem, "Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 239–247, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.02.030.
- [79] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, and R. Prakash, "Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 107–117, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.002.
- [80] G. Gece, "Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 12. Pergamon, pp. 3873–3898, Dec. 01, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.08.006.
- [81] Z. Z. Tasić, M. B. P. Mihajlović, A. T. Simonović, M. B. Radovanović, and M. M. Antonijević, "Ibuprofen as a corrosion inhibitor for copper in synthetic acid rain solution," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-51299-2.
- [82] A. Espinoza Vázquez *et al.*, "(–) – Epicatechin gallate as a corrosion inhibitor for bronze in a saline medium and theoretical study," *J. Mol. Struct.*, vol. 1227, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129416.
- [83] O. V Enick, "Do Pharmaceutically Active Compounds Have an Ecological Impact ? Project Submitted in Partial Fulfillment of," 2006.
- [84] L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, and A. Kareche, "The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 27, no. 4. Egyptian

Références Bibliographiques

- Petroleum Research Institute, pp. 1157–1165, Dec. 01, 2018, doi: 10.1016/j.ejpe.2018.04.004.
- [85] B. E. Sleebs, T. T. Van Nguyen, and A. B. Hughes, “Recent advances in stereoselective synthesis and application of β -amino acids,” *Org. Prep. Proced. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 429–478, 2009, doi: 10.1080/00304940903376028.
- [86] Z. Ghasemi and A. Tizpar, “The inhibition effect of some amino acids towards Pb-Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3667–3672, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.05.043.
- [87] A. N. Abu-baker, I. D. Macleod, R. Sloggett, and R. Taylor, “A COMPARATIVE STUDY OF SALICYLALDOXIME, CYSTEINE AND BENZOTRIAZOLE AS INHIBITORS FOR THE ACTIVE CHLORIDE-BASED CORROSION OF COPPER AND BRONZE ARTIFACTS,” vol. 9, no. 33, pp. 228–251, 2013.
- [88] M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Simonović, S. M. Milić, and M. M. Antonijević, “Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 7, pp. 4370–4381, Jul. 2013, doi: 10.1007/s11356-012-1088-5.
- [89] R. Farahati, S. M. Mousavi-Khoshdell, A. Ghaffarinejad, and H. Behzadi, “Experimental and computational study of penicillamine drug and cysteine as water-soluble green corrosion inhibitors of mild steel,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 142, p. 105567, May 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105567.
- [90] M. Yeganeh, I. Khosravi-Bigdeli, M. Eskandari, and S. R. Alavi Zaree, “Corrosion Inhibition of L-Methionine Amino Acid as a Green Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in the H₂SO₄ Solution,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 29, no. 6, pp. 3983–3994, Jun. 2020, doi: 10.1007/s11665-020-04890-y.
- [91] H. Ashassi-Sorkhabi and E. Asghari, “Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of L-methionine as a ‘green’ inhibitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 162–167, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.024.
- [92] F. Elmi, A. Gharakhani, S. Ghasemi, and H. Alinezhad, “Self-assemble L-glycine and L-cysteine/polydopamine nanohybrid films coated on 304 stainless steel for corrosion study in sterile seawater,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 119, pp. 127–137, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.01.010.
- [93] D. K. Verma *et al.*, “Inhibition performance of Glycine max, Cuscuta reflexa and Spirogyra extracts for mild steel dissolution in acidic medium: Density functional theory and experimental studies,” *Results Phys.*, vol. 10, pp. 665–674, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.06.003.
- [94] A. M. Shah, A. A. Rahim, S. A. Hamid, and S. Yahya, “Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin,” vol. 8, pp. 2140–2153, 2013.
- [95] K. F. Khaled, “Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids - A combined experimental and theoretical study,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 3225–3234, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.05.039.
- [96] J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro, and E. D’Elia, “Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 570, no. 1, pp. 91–94, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jelechem.2004.03.020.
- [97] Y. Qiang, S. Fu, S. Zhang, S. Chen, and X. Zou, “Designing and fabricating of single and double alkyl-chain indazole derivatives self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper,” *Corros. Sci.*, vol. 140, pp. 111–121, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.06.012.

Références Bibliographiques

- [98] J. Li *et al.*, "Preparation of triazole compounds via click chemistry reaction and formation of the protective self-assembled membrane against copper corrosion," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 550, pp. 145–154, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.04.030.
- [99] J. Wang *et al.*, "Excellent inhibition performance of low-toxicity Dibenzylthiocarbamic Acid Zinc Salt self-assembled nano-film for copper corrosion in sulfuric acid," *J. Mol. Liq.*, vol. 271, pp. 959–969, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.09.061.
- [100] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4. American Chemical Society, pp. 1103–1169, Apr. 2005, doi: 10.1021/cr0300789.
- [101] W. K. P. HOHENBERG, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B764–B871, 1964.
- [102] J.-M. Combes, "The Born-Oppenheimer Approximation," *Schrödinger Equ.*, pp. 139–159, 1977, doi: 10.1007/978-3-7091-7673-3_7.
- [103] W. KOHN AND L. J. SHAM, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138.
- [104] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, and C. J. Pickard, "Density functional theory in the solid state," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, no. 2011, 2014, doi: 10.1098/rsta.2013.0270.
- [105] S. K. Nazmul Islam, *CONCEPTUAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND ITS APPLICATION IN THE CHEMICAL DOMAIN*. 2018.
- [106] E. H. Lieb and B. Simon, "The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids," *Advances in Mathematics*, vol. 23, no. 1. Academic Press, pp. 22–116, Jan. 01, 1977, doi: 10.1016/0001-8708(77)90108-6.
- [107] "Modélisation moléculaire - Bases théoriques (partie 2) Modélisation moléculaire Bases théoriques (partie 2)," vol. 33, no. 0, 2015.
- [108] A. N. Mayeno, J. L. Robinson, R. S. H. Yang, and B. Reisfeld, "Predicting activation enthalpies of cytochrome-p450-mediated hydrogen abstractions. 2. Comparison of semiempirical PM3, SAM1, and AM1 with a density functional theory method," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 49, no. 7, pp. 1692–1703, Jul. 2009, doi: 10.1021/ci8003946.
- [109] T. L. Gilbert, "Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 6, pp. 2111–2120, Sep. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.2111.
- [110] "The Nobel Prize in Chemistry 1998 - NobelPrize.org." <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/> (accessed Apr. 05, 2021).
- [111] M. Freyss and C. De Cadarache, "Chapter 12. Density functional theory," pp. 225–235, 2015.
- [112] K. Fukui, "The Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions (Nobel Lecture)," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 21, no. 11, pp. 801–809, Nov. 1982, doi: 10.1002/anie.198208013.
- [113] R. G. Parr, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules," in *Horizons of Quantum Chemistry*, Springer Netherlands, 1980, pp. 5–15.
- [114] Sourav Kr, A. Hens, Additi Roychowdhury, A. Kr, and P. Banerjee, "Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study on Corrosion Inhibitory Action of Three Substituted Pyrazine Derivatives on Steel Surface," *Can. Chem. Trans.*, pp. 489–503, Jun. 2014, doi: 10.13179/canchemtrans.2014.02.04.0137.

Références Bibliographiques

- [115] J. Luo, Z. Q. Xue, W. M. Liu, J. L. Wu, and Z. Q. Yang, "Koopmans' theorem for large molecular systems within density functional theory," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 43, pp. 12005–12009, Nov. 2006, doi: 10.1021/jp063669m.
- [116] "Copper - Wikipedia." <https://en.wikipedia.org/wiki/Copper> (accessed Apr. 05, 2021).
- [117] "Caféine - La Bible de la Caféine (Bienfaits, Posologie, Mythes)." https://www.passeportsante.net/fr/Solutions/PlantesSupplements/Fiche.aspx?doc=cafe_ps (accessed Apr. 09, 2021).
- [118] Maguelonne and Toussaint-Samat, *A History of Food*. Blackwell Publishing Ltd, 2009.
- [119] C. H. S. Ruxton, "The impact of caffeine on mood, cognitive function, performance and hydration: A review of benefits and risks," *Nutrition Bulletin*, vol. 33, no. 1. pp. 15–25, Mar. 2008, doi: 10.1111/j.1467-3010.2007.00665.x.
- [120] G. A. Spiller, D. A. Balentine, M. E. Harbowy, and H. N. Graham, *Caffeine*. CRC Press, 1998.
- [121] B. A. Weinberg and B. K. Bealer, *The world of caffeine*. London/New York: Routledge, 2001.
- [122] C. Del Gratta and G. L. Romani, "MEG: Principles, methods, and applications," *Biomed. Tech.*, vol. 44, no. s2, pp. 11–23, 1999, doi: 10.1515/bmte.1999.44.s2.11.
- [123] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, "Electrochimie, des concepts aux applications," *Sci. Sup Chim.*, p. 418, 2005, [Online]. Available: <http://www.dunod.com/pages/ouvrages/ficheouvrage.asp?id=47088>.
- [124] D. Li, C. Lin, C. Batchelor-McAuley, L. Chen, and R. G. Compton, "Tafel analysis in practice," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 826, no. July, pp. 117–124, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.08.018.
- [125] C. Lim, "Lecture Notes, Butler-Volmer equation."
- [126] "Corrosion généralisée, méthode de Tafel." Accessed: Apr. 09, 2021. [Online]. Available: www.origalys.com.
- [127] "FARADAY, unité - Encyclopædia Universalis." <https://www.universalis.fr/encyclopédie/faraday-unite/> (accessed Apr. 09, 2021).
- [128] C. Gabrielli *et al.*, "Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion Matériaux & Techniques Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion," *EDP Sci.*, vol. 95, pp. 385–395, 2007, doi: 10.1051/mattech:2008035i.
- [129] I. B. Obot, D. D. Macdonald, and Z. M. Gasem, "Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors: Part 1: An overview," *Corrosion Science*, vol. 99. Elsevier Ltd, pp. 1–30, Oct. 01, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.01.037.
- [130] S. Relation, I. Pleyad, and S. C. Par, "Modélisation moléculaire - Bases théoriques (partie 1) Modélisation moléculaire Bases théoriques (partie 1)," vol. 33, no. 0, 2015.
- [131] R. G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry," *Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 4, pp. 734–740, Feb. 1988, doi: 10.1021/ic00277a030.
- [132] P. W. Hawkes, *Advances in Imaging and Electron Physics: Preface*, vol. 131, no. SUPPL. 2004.
- [133] J. Michael Hollas, *MODERN SPECTROSCOPY*. John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [134] D. Bell and A. Garratt-Reed, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*. 2003.
- [135] G L Clementz and J W Dailey, "Psychotropic effects of caffeine ," *PubMed*, vol. 37, no. 5, pp.

Références Bibliographiques

- 167–172, May 1988, Accessed: Apr. 16, 2021. [Online]. Available: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3284301/>.
- [136] U. T. C. P. Souto *et al.*, “UV-Vis spectrometric classification of coffees by SPA-LDA,” *Food Chem.*, vol. 119, no. 1, pp. 368–371, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.05.078.
- [137] M. Abdulwahab, A. Kasim, O. S. I. Fayomi, F. Asuke, and A. P. I. Popoola, “Inhibitive effect of *Arachis hypogaea* on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 3, no. 6, pp. 1177–1182, 2012.
- [138] E. S. M. Sherif, E. A. El-Danaf, M. S. Soliman, and A. A. Almajid, “Corrosion passivation in natural seawater of aluminum alloy 1050 processed by equal-channel-angular-press,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 2846–2859, 2012.
- [139] E. S. M. Sherif, R. M. Erasmus, and J. D. Comins, “Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3439–3445, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.002.
- [140] B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, and S. Y. Arman, “Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media,” *Corros. Sci.*, vol. 75, pp. 269–279, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.06.010.
- [141] N. Krithivasan, T. Tsuru, and S. Haruyama, “Impedance Studies of Corrosion of Iron in Acidic Solutions With or Without Corrosion Inhibitors,” *Boshoku gijutsu*, vol. 29, no. 6, pp. 275–280, 1980, doi: 10.3323/jcorr1974.29.6_275.
- [142] A. Conde and J. De Damborenea, “Electrochemical modelling of exfoliation corrosion behaviour of 8090 alloy,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 8, pp. 849–860, Dec. 1997, doi: 10.1016/S0013-4686(97)00218-1.
- [143] D. A. López, S. N. Simison, and S. R. De Sánchez, “Inhibitors performance in CO₂ corrosion EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure,” in *Corrosion Science*, Mar. 2005, vol. 47, no. 3 SPEC. ISS., pp. 735–755, doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.010.
- [144] S. Muralidharan, K. L. N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, and S. V. K. Iyer, “Polyamino-Benzoquinone Polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 5, pp. 1478–1483, May 1995, doi: 10.1149/1.2048599.
- [145] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 1982.
- [146] J. E. B. Randles, “Kinetics of rapid electrode reactions,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1, pp. 11–19, 1947.
- [147] S. A. Umoren, I. B. Obot, A. Madhankumar, and Z. M. Gasem, “Effect of degree of hydrolysis of polyvinyl alcohol on the corrosion inhibition of steel: Theoretical and experimental studies,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 4, pp. 271–295, Feb. 2015, doi: 10.1080/01694243.2014.985281.
- [148] F. S. De Souza, C. Giacomelli, R. S. Gonçalves, and A. Spinelli, “Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 8, pp. 2436–2444, 2012, doi: 10.1016/j.msec.2012.07.019.
- [149] B. Bourgueil, “Memento roches et minéraux industriels Les carbonates et sulfates de sodium ,” 1992.
- [150] M. Ochoa, M. A. Rodríguez, and S. B. Farina, “Corrosion of High Purity Copper in Solutions Containing NaCl, Na₂SO₄ and NaHCO₃ at Different Temperatures,” *Procedia Mater. Sci.*,

Références Bibliographiques

- vol. 9, pp. 460–468, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.05.017.
- [151] E. Hamed, “Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 1–2, pp. 70–76, May 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.12.044.
- [152] N. K. Gupta, M. A. Quraishi, C. Verma, and A. K. Mukherjee, “Green Schiff’s bases as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution: experimental and theoretical approach,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 104, pp. 102076–102087, Oct. 2016, doi: 10.1039/c6ra22116e.
- [153] C. Verma, M. A. Quraishi, and A. Singh, “2-Amino-5-nitro-4,6-diarylcyclohex-1-ene-1,3,3-tricarbonitriles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 212, pp. 804–812, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.10.026.
- [154] H. Keleş and M. Keleş, “Adsorption and anticorrosion behaviour of an imine compound on low carbon steel in HCl solution at different potentials,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 473–495, Mar. 2018, doi: 10.1080/01694243.2017.1363348.
- [155] G. Moretti, F. Guidi, and G. Grion, “Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 2, pp. 387–403, Feb. 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00150-1.
- [156] B. Rosales, R. Vera, and G. Moriena, “Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper. Part I. Patinas formed by immersion,” *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 625–651, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00108-5.
- [157] R. C. S. • and A. J. Ar. M. PEREZ SANCHEZ, R. M. SouTo, M. BARRERA, S. GONZALEZ, “No Title,” *Electrochim. Acta*, vol. 33, no. 1337, 1990.
- [158] M. Dragowska, R. L. Brossard, and H. Menard, “No Title,” *Electrochem soc*, vol. 139, no. 39, 1992.
- [159] M. Lebrini, G. Fontaine, L. Gengembre, M. Traisnel, O. Lerasle, and N. Genet, “Corrosion behaviour of galvanized steel and electroplating steel in aqueous solution: AC impedance study and XPS,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 21, pp. 6943–6947, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.04.112.
- [160] K. F. Khaled, “Understanding Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium by Some Furan Derivatives: A Comprehensive Overview,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 3, p. C116, Jan. 2010, doi: 10.1149/1.3274915.
- [161] K. F. Khaled, “Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 1, pp. 290–300, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.05.056.
- [162] K. F. Khaled, “The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 17, pp. 2493–2503, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(03)00291-3.
- [163] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, and F. Bentiss, “Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 485–505, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.06.001.
- [164] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, and M. Lagrenée, “Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel by 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole in sulfuric acid solution,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 6, pp. 671–678, Jun. 2002, doi: 10.1023/A:1020161332235.

Références Bibliographiques

- [165] A. Singh, K. R. Ansari, Y. Lin, M. A. Quraishi, H. Lgaz, and I. M. Chung, "Corrosion inhibition performance of imidazolidine derivatives for J55 pipeline steel in acidic oilfield formation water: Electrochemical, surface and theoretical studies," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 95, pp. 341–356, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.07.030.
- [166] M. Pérez Sánchez, R. M. Souto, M. Barrera, S. González, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia, "A mechanistic approach to the electroformation of anodic layers on copper and their electroreduction in aqueous solutions containing NaHCO₃ and Na₂CO₃," *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 5, pp. 703–715, 1993, doi: 10.1016/0013-4686(93)80242-R.
- [167] Jean Bodier et coll, *l'analyse de l'eau: Contrôle et Interprétation*, Dunod. Paris, 2009.
- [168] K. Maesakov, I and P. Bogdznov, V, "No Title," *Chim, Technol*, vol. 12, no. 3, p. 273, 1969.
- [169] "Corrosion généralisée en traitement de l'eau - Degremont®." <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/morphologie-des-corrosions/corrosion-generalisee> (accessed May 19, 2021).
- [170] J. Tam *et al.*, "Reducing complex microstructural heterogeneity in electrodeposited and cold sprayed copper coating junctions," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 404, p. 126479, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126479.
- [171] J. C. Hamilton, J. C. Farmer, and R. J. Anderson, "In Situ Raman Spectroscopy of Anodic Films Formed on Copper and Silver in Sodium Hydroxide Solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 4, pp. 739–745, Apr. 1986, doi: 10.1149/1.2108666.
- [172] J. Kunze, V. Maurice, L. H. Klein, H. H. Strehblow, and P. Marcus, "In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0.1 M NaOH," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 245–264, Jan. 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00140-9.
- [173] W. Luo, Y. Xu, Q. Wang, P. Shi, and M. Yan, "Effect of grain size on corrosion of nanocrystalline copper in NaOH solution," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 3509–3513, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.06.029.
- [174] Y. Hayashi, M. Kawakami, D. Yano, and K. Yamanaka, "Effects of Diluted-NH₄OH as Conductive Rinse Water in Single Wafer Cleaning Processes," *ECS Trans.*, vol. 69, no. 8, pp. 37–43, 2015, doi: 10.1149/06908.0037ecst.
- [175] E. M. Sherif and S. M. Park, "Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 28, pp. 6556–6562, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.04.047.
- [176] G. Moretti, F. Guidi, and F. Fabris, "Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole," *Corros. Sci.*, vol. 76, pp. 206–218, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.06.044.
- [177] R. E. W. (Eds) W.H. Smyrl, in: J.O.M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. vol. 4. New York, 1981.
- [178] I. Ahamad, R. Prasad, and M. A. Quraishi, "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 3, pp. 933–942, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.11.016.
- [179] J. Flis and T. Zakroczyński, "Impedance Study of Reinforcing Steel in Simulated Pore Solution with Tannin," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 8, pp. 2458–2464, Aug. 1996, doi: 10.1149/1.1837031.
- [180] W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, and B. Kinsella, "Development of a Structure-Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 5, pp.

Références Bibliographiques

- 1751–1756, May 1999, doi: 10.1149/1.1391837.
- [181] A. N. Frumkin, “A Multicomponent Isotherm for Gas Adsorption,” *Z. Phys. Chem*, vol. 116, pp. 466–485, 1925.
- [182] E. R. Sylwester, E. A. Hudson, and P. G. Allen, “The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 14, pp. 2431–2438, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00376-8.
- [183] S. S. Abd El Rehim, H. H. Hassan, and M. A. Amin, “The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 337–348, 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00602-2.
- [184] Z. V. P. Murthy and K. Vijayaragavan, “Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of Hibiscus sabdariffa as a green corrosion inhibitor and sorption behavior,” *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 7, no. 3, pp. 209–219, 2014, doi: 10.1080/17518253.2014.924592.
- [185] R. T. Loto, “Corrosion inhibition study of beta-dimethylaminoethyl alcohol on low carbon steel in 0.5 M HCl electrolyte,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 8787–8795, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.06.014.
- [186] S. Jodeh *et al.*, “Kinetics, Thermodynamics and Adsorption of BTX Removal From Aqueous Solution via Date-Palm Pits Carbonization Using SPME/GC-MS,” *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 6, no. 10, pp. 2853–2870, 2015.
- [187] K. Haruna, T. A. Saleh, I. B. Obot, and S. A. Umoren, “Cyclodextrin-based functionalized graphene oxide as an effective corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 128, pp. 157–167, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.11.005.
- [188] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994, doi: 10.1021/j100096a001.
- [189] D. K. Verma, “Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing Corrosion Inhibitors in Aqueous Phase,” *Adv. Eng. Test.*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.78333.
- [190] M. Lashgari, M. R. Arshadi, and M. Biglar, “Comparative studies of some heterocyclic compounds as corrosion inhibitors of copper in phosphoric acid media,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 197, no. 10, pp. 1303–1314, Oct. 2010, doi: 10.1080/00986441003622887.
- [191] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, “A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons,” *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 4, pp. 722–725, 1952, doi: 10.1063/1.1700523.
- [192] I. B. Obot and N. O. Obi-Egbedi, “Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 657–660, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.017.
- [193] A. H. Al Hamzi *et al.*, “The role of acridin-9(10H)-one in the inhibition of carbon steel corrosion: Thermodynamic, electrochemical and dft studies,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 2586–2605, 2013.
- [194] I. Lukovits, I. Bakó, A. Shaban, and E. Kálmán, “Polynomial model of the inhibition mechanism of thiourea derivatives,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 1–2, pp. 131–136, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(97)00241-7.
- [195] S. Xia, M. Qiu, L. Yu, F. Liu, and H. Zhao, “Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 7, pp. 2021–2029, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.CORSCI.2008.04.021.
- [196] A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. A. B. Rahoma, and H. Mesmari, “Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as

Références Bibliographiques

- inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid,” *J. Mol. Struct.*, vol. 969, no. 1–3, pp. 233–237, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2010.02.051.
- [197] Poter, “Derivatives of benzimidazole,” Brevet CH 243779, 1974.
- [198] D. Chadwick and T. Hashemi, “Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 18, no. 1, pp. 39–51, Jan. 1978, doi: 10.1016/S0010-938X(78)80074-2.
- [199] I. B. Onyeachu and M. M. Solomon, “Benzotriazole derivative as an effective corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl and 1 M HCl + 3.5 wt% NaCl solutions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 313, p. 113536, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113536.
- [200] R. Walker, “Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor for Immersed Copper,” *CORROSION*, vol. 29, no. 7, pp. 290–298, Jul. 1973, doi: 10.5006/0010-9312-29.7.290.