

D012114008M

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DU 20 AOÛT 1955 – SKIKDA
FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



MÉMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie Appliquée
Option : Électrochimie-Corrosion

Présenté Par
M^{elle} Hiba MESSAOUDI

**« Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la
caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude
expérimentale »**

Soutenu Publiquement le : 02/12/ 2014

Jury composé de :

M. LEGOUERA	Professeur	Université de Skikda	Président
M. LITIM	Maître de conférences A	Université de Skikda	Rapporteur
K. BELMOKRE	Professeur	Université de Skikda	Examineur
H. BELKHIR	Professeur	Université de Annaba	Examineur

Remerciements



Tous les thésards seront d'accord, 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 tiens à m'excuser par avance auprès de toutes les personnes que j'aurais pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute ma gratitude et ma sympathie.

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.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'électrochimie-corrosion et traitement de surface (LECTS) au hall technologique de l'Université de Skikda.

Je tiens à remercier vivement Monsieur LITIM Mohamed, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide, ses encouragements, et son soutien sans faille. Les nombreuses heures passées à discuter les résultats ont contribué à l'achèvement de ce mémoire.

Monsieur Messaoud LEGOUERA 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 : Monsieur Kamel BELMOKRE professeur à l'université de Skikda, et Monsieur Hafide BELKHIR professeur à l'université de Annaba, 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.



Mes remerciements vont également à tous mes enseignants de la post-graduation.

Je remercie également Melle Boukarma Ilhem responsable du laboratoire de corrosion et traitement de surface au hall technologique de l'université de Skikda, pour sa disponibilité et son aide au laboratoire.

Je voudrais également exprimer toute ma sympathie et toute mon amitié à celles qui m'ont accompagné durant ce travail de mémoire Merci : Amina, Assia, Faiza, Farida et Hind pour tous ces moments passés ensemble.

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.

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, encouragé 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.

MERCI

Liste des figures

<i>Figures</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Figure I.1 :	Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C	9
Figure.I.2 :	Classement des inhibiteurs de corrosion	14
Figure.I.3 :	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	15
Figure.I.4 :	Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	16
Figure I.5 :	Les inhibiteurs du cuivre	20
Figure II.1 :	Molécule d'éthane représentée en bâtons et sphères (gauche) et en orbitales (droite)	31
Figure II.2 :	Prix Nobel de Chimie attribué à Walter Kohn en 1998	36
Figure III.1 :	Montage d'extraction de la caféine solide/liquide	42
Figure III.2 :	Extraction de la caféine liquide/liquide	43
Figure III.3 :	Structure moléculaire de la caféine	45
Figure III.4 :	Cellule électrochimique	46
Figure III.5 :	Montage expérimental des essais électrochimiques	46
Figure III.6 :	Courbe de polarisation $i=f(E)$	49
Figure III.7 :	Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel	50
Figure III.8 :	Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	53
Figure VI.1 :	Spectre UV de la caféine	58
Figure VI.2 :	Spectre IR de la caféine	59
Figure IV.3 :	OCP du cuivre dans NaCl à 3,5% sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur	60
Figure IV.4 :	Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl, sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur	63
Figure IV.5 :	Résistances de polarisation du cuivre à différentes concentrations de la caféine	64
Figure IV.6 :	Courbes de voltammétrie cyclique du cuivre dans NaCl à 3,5% avec et sans Caféine	65
Figure IV.7 :	Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour le cuivre dans NaCl à 3,5% en absence et en présence de différentes concentrations de la caféine	67
Figure IV.8 :	Diagramme d'impédance de Bode obtenue pour le cuivre dans NaCl à 3,5% en absence et en présence de différentes concentrations de la caféine	68
Figure IV.9 :	Évolution des résistances de transfert de charges et des capacités de la double	

	couche en fonction de la concentration de la caféine	69
Figure IV.10 :	Évolution des résistances du film et de ses capacités en fonction de la concentration de la caféine	70
Figure IV.11 :	Schéma du circuit électrique équivalent pour les hautes fréquences du système étudié	71
Figure IV.12 :	OCP du cuivre en milieu chloruré en présence et en l'absence de la caféine (a) exempt de sulfures, (b) contaminé par les sulfures	72
Figure.IV.13 :	Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions chlorurées contaminées et exemptes de sulfures en présence et en l'absence de la caféine ($10^{-2}M$)	73
Figure IV.14 :	OCP du cuivre dans NaCl à 3,5% avec et sans caféine en milieux aéré et désaéré	74
Figure IV.15 :	Courbes de polarisation du cuivre dans 3,5% NaCl aéré et désaéré.	76
Figure IV.16 :	Spectre UV-Visible de la caféine dans : l'eau, NaCl, et NaCl+Cu ²⁺	77
Figure IV.17 :	Isotherme de LANGMUIR du cuivre dans NaCl à 3,5% en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur à 20°C	79
Figure.IV.18 :	Mécanisme de formation du filme protecteur à la surface du cuivre	81
Figure IV.19 :	Effet du temps d'immersion sur les courbes de résistance de polarisation linéaire en l'absence et en présence de la caféine à 20°C	82
Figure VI.20 :	Représentation du pouvoir inhibiteur de la caféine en fonction du temps d'immersion	83
Figure IV.21 :	Structure optimisée de la caféine	84
Figure IV.22 :	Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la caféine (a) HOMO et (b) LUMO, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).	85
Figure IV.23 :	Distribution des charges Mulliken de la caféine	87

Liste des Tableaux

<i>Tableaux</i>	Titres	<i>Pages</i>
Tableau I.1 :	Résistance du cuivre à la corrosion dans plusieurs milieux	6
Tableau II.1 :	Les divers logiciels de chimie quantique	40
Tableau III.1 :	Propriétés du cuivre	41
Tableau III.2 :	Teneur en caféine de différents produits végétaux	44
Tableau IV.1 :	Principales absorptions caractéristiques de la caféine dans l'IR	59
Tableau IV.2 :	Paramètres électrochimiques du cuivre dans 3,5% de NaCl avec différentes concentrations de caféine	62
Tableau IV.3 :	Résistances de polarisation du cuivre à différentes concentrations de la caféine	64
Tableau IV.4 :	Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 3,5% de NaCl sans et avec différentes concentrations de caféine	69
Tableau IV.5 :	Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions chlorurées contaminées et exemptes de sulfures en présence et en l'absence de la caféine ($10^{-2}M$)	72
Tableau IV.6 :	Paramètres électrochimiques du cuivre dans 3,5% NaCl aéré et désaéré inhibé et non inhibé par la caféine.	74
Tableau IV.7 :	Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorptions de la caféine	78
Tableau IV.8 :	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre	80
Tableau IV.9 :	Effet du temps d'immersion sur le pouvoir protecteur de la caféine.	82
Tableau IV.10 :	Paramètres quantiques calculés de la caféine	85
Tableau IV.11 :	Distribution des charges Mulliken de la caféine	87
Tableau IV.12 :	Paramètres quantiques calculé de la caféine et du BTA	88

Liste des abréviations

NACE :	National Association of Corrosion Engineers ;
Cu :	Cuivre ;
BTA:	Benzotriazole ;
BIM:	Benzimidazole
SIE :	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique ;
eV :	électronVolt ;
mV:	Millivolt ;
E_{corr}:	Le potentiel de corrosion ;
i_{corr} :	La densité du courant de corrosion ;
R_p :	La résistance de polarisation ;
a et c :	Les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique ;
C :	Concentration ;
M :	Concentration molaire (mol/l) ;
OCP :	Potentiel à circuit ouvert ;
Min :	Minutes ;
Ei% :	Efficacité inhibitrice en % ;
Ω :	Ohm ;
Log :	Logarithme décimal ;
μA :	Microampère ;
R² :	Coefficient de corrélation ;
θ :	Taux de recouvrement ;
R :	La constante universelle des gaz parfaits ;
T :	La température thermodynamique en (K) ;
K_{ads} :	La constante d'équilibre du processus d'adsorption ;
G[°]_{ads} :	L'enthalpie libre standard d'adsorption ;
HOMO :	La plus haute orbitale moléculaire occupée ;
LUMO :	La plus basse orbitale moléculaire vacante ;
E_{HOMO} :	L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante ;
E_{LUMO} :	L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante ;
E_{GAP} :	Écart des énergies HOMO et LUMO ;
μ :	Le moment dipolaire ;
I :	Le potentiel d'ionisation ;
A :	L'affinité électronique ;
χ :	L'électronégativité ;
N :	La fraction d'électrons transférés ;
N_{max} :	Le nombre maximal d'électrons transférés ;

Sommaire

Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Sommaire	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
A. Partie théorique	
CHAPITRE I : Inhibition de la corrosion du cuivre	
I.1. Généralités sur le cuivre	3
I.1.1. Propriétés du cuivre _____	3
I.1.1.1. Propriétés physiques _____	3
I.1.1.2. Propriétés mécaniques _____	4
I.1.1.3. Propriétés chimiques _____	4
I.1.2. Alliages du cuivre _____	6
I.1.3. Utilisation du cuivre et de ses alliages _____	8
I.1.4. Corrosion du cuivre et de ses alliages _____	8
I.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion	
I.2.1. Définition _____	12
I.2.2. Propriétés _____	12
I.2.3. Conditions d'utilisation _____	13
I.2.4. Classes d'inhibiteurs _____	13
I.2.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur _____	14
I.2.4.1.1. Inhibiteurs organiques _____	14
I.2.4.1.2. Inhibiteurs minéraux _____	15
I.2.4.2 Mécanismes d'action électrochimique _____	15
I.2.4.3. Mécanismes d'action inter faciale _____	16
I.2.4.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	17
I.2.4.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du	
substrat _____	17
I.2.4.3.3 Élimination de l'agent corrosif _____	18
I.2.5. Isothermes d'adsorption _____	18

Sommaire

I.2.5.1. Isotherme de Langmuir _____	18
I.2.5.2. Isotherme de Temkin _____	19
I.2.6. Pouvoir protecteur des films formés _____	19
I.3. Inhibiteurs spécifiques au cuivre et à ses alliages _____	20
I.3.1. Benzotriazole _____	20
I.3.2. Benzimidazole _____	22
I.3.3. Dérivés des azoles _____	24
I.4. Alternative des inhibiteurs de corrosions verts _____	26
I.4.1. Critères des inhibiteurs verts _____	26
I.4.1.1. Toxicité _____	26
I.4.1.2. Biodégradation _____	27
I.4.1.3. Bioaccumulation _____	27
I.4.2. Utilisation des inhibiteurs verts dans le monde _____	28
 CHAPITRE II : Théorie de la fonctionnelle de la densité	
II.1. Principes théoriques _____	31
II.2. Méthodes classiques de chimie quantique _____	33
II.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) _____	34
II.3.1. Développement de la théorie _____	34
II. 3.2. Principe _____	35
II.3.3. La Densité Electronique _____	35
II.3.4. Théorèmes de Hohenberg-Kohn _____	36
II.3.5. Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire _____	38
II.3.6. Les fonctionnelles d'échanges corrélations _____	39
II.3.6.1. Approximation de la densité locale LDA _____	39
II.3.6.2. Approximation du gradient généralisé _____	39
II.3.6.3. Fonctionnelles Hybrides _____	39
I.4. Les logiciels _____	40
 B. Partie Expérimentale	
CHAPITRE III : Méthodes d'étude et conditions expérimentales	
III.1. Matériaux utilisés _____	41
III.1.1. Le cuivre _____	41

Sommaire

III.1.2. La caféine _____	42
III.1.2.1.Extraction _____	42
III.1.2.2. Caractérisation physico-chimique _____	43
III.2. Solutions électrolytiques d'étude _____	45
III.3. Dispositif Expérimental _____	45
III.4. Préparation des échantillons _____	47
III.5. Méthodes d'analyses électrochimiques _____	47
III.5.1. Chronopotentiométrie _____	47
III.5.2. Voltampérométrie linéaire _____	48
III.5.3. Résistance de polarisation _____	51
III.5.4.Voltamétrie cyclique _____	51
III.5.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique _____	52
III.6. Méthodes Quantiques _____	54
III.7. Méthodes d'analyses _____	55
III.7.1. Point de fusion _____	55
III.7.2. Spectrophotométrie UV-Visible _____	55
III.7.3. Spectroscopie Infrarouge _____	56
CHAPITRE IV : Résultats et discussions	
IV.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur _____	58
IV.1.1. Point de fusion _____	58
IV.1.2. Spectrophotométrie UV-Visible _____	58
IV.1.3. Spectroscopie IR _____	59
IV.2. Inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine comme inhibiteur vert _____	60
IV.2.1. Etude électrochimique _____	60
IV.2.1.1. Détermination du pouvoir protecteur optimal de l'inhibiteur par les méthodes stationnaires _____	60
VI.2.1.1.1. Suivi des potentiels d'abandon _____	60
VI.2.1.1.2. Courbes de polarisation _____	61
VI.2.1.1.3. Résistance de polarisation _____	63
IV.2.1.2. Contrôle de l'inhibition de la corrosion du cuivre par des méthodes transitoires _____	65
IV.2.1.2.1. Voltamétrie cyclique _____	65

Sommaire

IV.2.1.2.2. Spectroscopie d'impédance _____	66
IV.2.1.3. Influence des sulfures sur le pouvoir protecteur de la caféine_____	71
IV.2.1.4. Formation du film protecteur_____	73
IV.2.1.4.1. Contribution de l'oxygène _____	73
IV.2.1.4.2. Contribution du complexe Cuivre-Caféine_____	76
IV.2.1.5. Mécanisme d'adsorption de la caféine à la surface du cuivre_____	77
IV.2.1.6. Mécanisme de formation du film protecteur _____	80
IV.2.1.7 Evolution du pouvoir inhibiteur de la caféine en fonction du temps____	81
IV.2.2. Etude quantique_____	83
IV.2.2.1. Calcul des principaux paramètres quantiques_____	83
IV.2.2.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken_____	86
IV.2.2.3. Comparaison entre les résultats quantiques de la caféine et du BTA__	87
IV.3. Conclusion _____	89
CONCLUSION GÉNÉRALE _____	90
Références bibliographiques	
Résumé	
Abstract	

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. 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.

Depuis une dizaine d'années, les méthodes de modélisation basées sur la chimie quantique [4-6] 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, par deux méthodes : expérimentales (électrochimiques) et théoriques (quantiques)

Ce manuscrit est constitué de deux parties (bibliographique 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 les 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 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 milieu chloruré a été suivi par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires ainsi que par la méthode quantique de simulation par la DFT.
 - * La corrélation entre les essais pratiques et l'étude théorique a été examinée.
 - * Une étude comparative avec la benzotriazole (BTA) a été présentée.

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

Partie A

Étude Bibliographique

Chapitre 1

Inhibition de la corrosion du cuivre

Le Cuivre

I.1. Généralités sur le cuivre

I.1.1. Propriétés du cuivre

I.1.1.1. Propriétés physiques

- Propriétés électriques
- Conductibilité thermique
- Amagnétisme

I.1.1.2. Propriétés mécaniques

- Usinabilité et traitement de surface
- Malléabilité et plasticité
- Soudabilité

I.1.1.3. Propriétés chimiques

- Aptitude à la constitution d'alliages
- Propriétés biologiques
- Résistance à la corrosion

I.1.2. Alliages du cuivre

I.1.3. Utilisation du cuivre et de ses alliages

I.1.4. Corrosion du cuivre et de ses alliages

I.1. Le cuivre

Parce qu'il existe, comme l'or et l'argent, à l'état natif, le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus, sans doute le premier à avoir été travaillé. Des objets de cuivre datant du IX^e millénaire avant J.-C. ont été mis au jour en Irak. Sa métallurgie semble dater du V^e millénaire, et on peut parler d'un Âge du cuivre antérieur à l'Âge du bronze.

Le cuivre est aujourd'hui, le deuxième en importance des métaux non ferreux, dépassé par l'aluminium en 1964. En revanche, il arrive bien avant le zinc, le plomb, le nickel et l'étain, autres métaux non ferreux.

I.1.1. Propriétés du cuivre

Le cuivre est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables [7] :

I.1.1.1. Propriétés physiques

➤ Propriétés électriques

De tous les métaux, à l'exception de l'argent, le cuivre possède la meilleure conductivité électrique. Une bonne conductivité électrique équivaut à une faible résistance électrique.

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

La conductibilité du cuivre est, par définition, égale à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard). Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point (environ 106 IACS). La solidité du fil cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique, dans la distribution de l'énergie électrique, dans la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques. A titre d'exemple, 95 % des fils conducteurs d'un Airbus sont en cuivre. Si une très haute fiabilité de contact est nécessaire, comme dans un satellite, on envisage alors une dorure, une argenture ou un étamage : le cuivre s'adapte très bien à ces revêtements de surface.

➤ **Conductibilité thermique**

Le cuivre étant le métal usuel conduisant le mieux la chaleur, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz : chauffe-eaux ou chaudières murales, radiateurs de véhicules, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques, nucléaires. Ce dernier exemple représente environ 200 tonnes d'alliages de cuivre pour 1000 mégawatts installés.

➤ **Amagnétisme**

Le cuivre est amagnétique. Cette propriété lui vaut de nombreuses applications, en tout premier lieu dans l'horlogerie, mais aussi dans la construction électrique et électronique, et dans l'armement (dragueurs de mines).

I.1.1.2. Propriétés mécaniques

➤ **Usinabilité et traitement de surface**

Le cuivre n'a pas en lui-même une grande aptitude à être usiné. En revanche, certains de ses alliages, et tout particulièrement le laiton ont d'excellentes capacités d'usinabilité et notamment aux grandes vitesses. Le cuivre et ses alliages se prêtent très bien à la plupart des traitements de surface.

➤ **Malléabilité et plasticité**

Le cuivre est un métal extrêmement ductile. Non allié, il n'y a pratiquement pas de limite à son travail à froid. Le cuivre et les alliages cuivreux se laminent facilement en tôles, se martèlent en feuilles très minces et s'étirent en fils extrêmement fins. Ils se prêtent particulièrement bien à la déformation à chaud.

➤ **Soudabilité**

Le cuivre et ses alliages se soudent bien, qu'il s'agisse de soudage autogène, de soudure électrique, de brasage ou de soudage à l'étain.

I.1.1.3. Propriétés chimiques

➤ **Aptitude à la constitution d'alliages**

La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre, et peuvent constituer avec lui des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. On peut introduire dans le

cuivre jusqu'à 100 % de nickel, 40 % de zinc, 25 % d'étain et 15 % d'aluminium. Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense.

➤ **Propriétés biologiques**

Le cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris, qui est un des nombreux oxydes de cuivre. On sait maintenant que le cuivre est nécessaire à la vie : l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de cuivre pour assurer la formation de l'hémoglobine du sang. Il n'existe pas de maladie professionnelle dans l'industrie du cuivre. Le cuivre a des propriétés bactéricides reconnues. Il détruit les micro-organismes et les bactéries et assainit les canalisations qui sont utilisées dans le monde entier pour la distribution de l'eau, la fabrication de la bière, des confitures et la distillation des alcools. Ces caractéristiques confèrent au cuivre et à certains de ses alliages, comme le cupro-nickel, des propriétés anti-fouling, qui consistent à empêcher la fixation d'algues et d'organismes marins. Cette propriété, qui s'ajoute à la résistance à la corrosion, est largement utilisée pour toutes les applications marines. Les sels de cuivre, comme le sulfate, ou l'oxychlorure, présentent des propriétés fongicides mises à profit pour la viticulture et l'agriculture.

Si le cuivre (à très faible dose) joue un rôle bénéfique vis-à-vis des organismes supérieurs, son comportement est totalement différent vis-à-vis des formes de vie inférieures ; c'est le métal bactéricide le plus actif : un gramme de cuivre peut détruire jusqu'à 5 000 grammes de dangereux micro-organismes comme les colibacilles ou les staphylocoques dorés.

L'emploi de matériaux cuivreux dans les cliniques et dans tous les édifices publics améliorerait la prophylaxie des infections.

➤ **Résistance à la corrosion**

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis des eaux. De ce fait le cuivre est par nature peu réactif. Il ne peut réduire l'hydrogène de l'eau, et ne se corrode donc en principe que dans les eaux aérées, la réaction cathodique étant alors la réduction en ions OH^- de l'oxygène dissous. Mais cette corrosion en présence d'oxygène dissous, loin d'être nuisible, est au contraire essentielle, dans la mesure où elle permet la formation sur le métal d'une couche isolante de produits de corrosion (oxydes, carbonates, etc.) qui protège le cuivre de toute attaque ultérieure. En pratique, le bon comportement du

cuivre et de ses alliages dépend, pour une part très importante, de la formation et de la bonne tenue de ce film continu et protecteur de produits insolubles de corrosion.

Le comportement à la corrosion du cuivre est donné dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Résistance du cuivre à la corrosion dans plusieurs milieux [8]

<i>Résistant dans</i>	<i>Pas résistant dans</i>
<ul style="list-style-type: none"> -Les acides désaérés, non oxydants : <10% HCl à <75°C <70% HF à <100°C <60% H₂SO₄ à <100°C -H₃PO₄ et CH₃COOH à 25°C environ ; -Solutions diluées de NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, KMnO₄, K₂CrO₄, et NaClO₃ ; .Solutions désaérées des sulfates, des nitrates et des chlorures ; -L'eau de mer ; -Les gaz secs : CO, CO₂, F₂, Cl₂, Br₂, SO₂, H₂ ; -O₂ <200°C. 	<ul style="list-style-type: none"> -HNO₃, H₂SO₄, concentré à chaud ; - Acides aérés >10% HCl ; -Solutions fortes : NaOH, KOH, NH₄OH, NaCN, KCN, et NaClO ; -La plupart des sels oxydants : FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, CuCl₂, et Hg(NO₃)₂ ; - AgNO₃ ; - Solutions salines aérées et agitées ; - Les gaz humides : SO₂, H₂S, CS₂, CO₂, F₂, Cl₂, et Br₂; H₂ contenant O₂; - O₂ sec >200°C.

I.1.2. Alliages du cuivre

La panoplie des alliages cuivreux [7] est extrêmement riche par la variété et la combinaison des additions employées et, aussi, par leurs proportions souvent élevées (50 % au maximum toutefois).

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.

I.1.2.1. Cuivres faiblement alliés

Renferment généralement moins de 1% d'élément d'addition.

I.1.2.2. Les laitons

Ce sont des alliages à base de cuivre et de zinc, contenant entre 5 et 45 % de ce dernier. 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.

1.1.2.3. Les Bronzes

Ce sont essentiellement des alliages de cuivre et d'étain, 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.

1.1.2.4. 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.

1.1.2.5. Les cupronickels

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.

1.1.2.6. 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.

I.1.3. 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 bronzes, 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.1.4. Corrosion du cuivre et de ses alliages

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles (cathodiques) 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.

Les diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix) de la figure III.1 permettent de distinguer divers domaines correspondant aux différents composés stables du cuivre vis-à-vis de la corrosion [9]

- 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 passivité: la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.

- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal

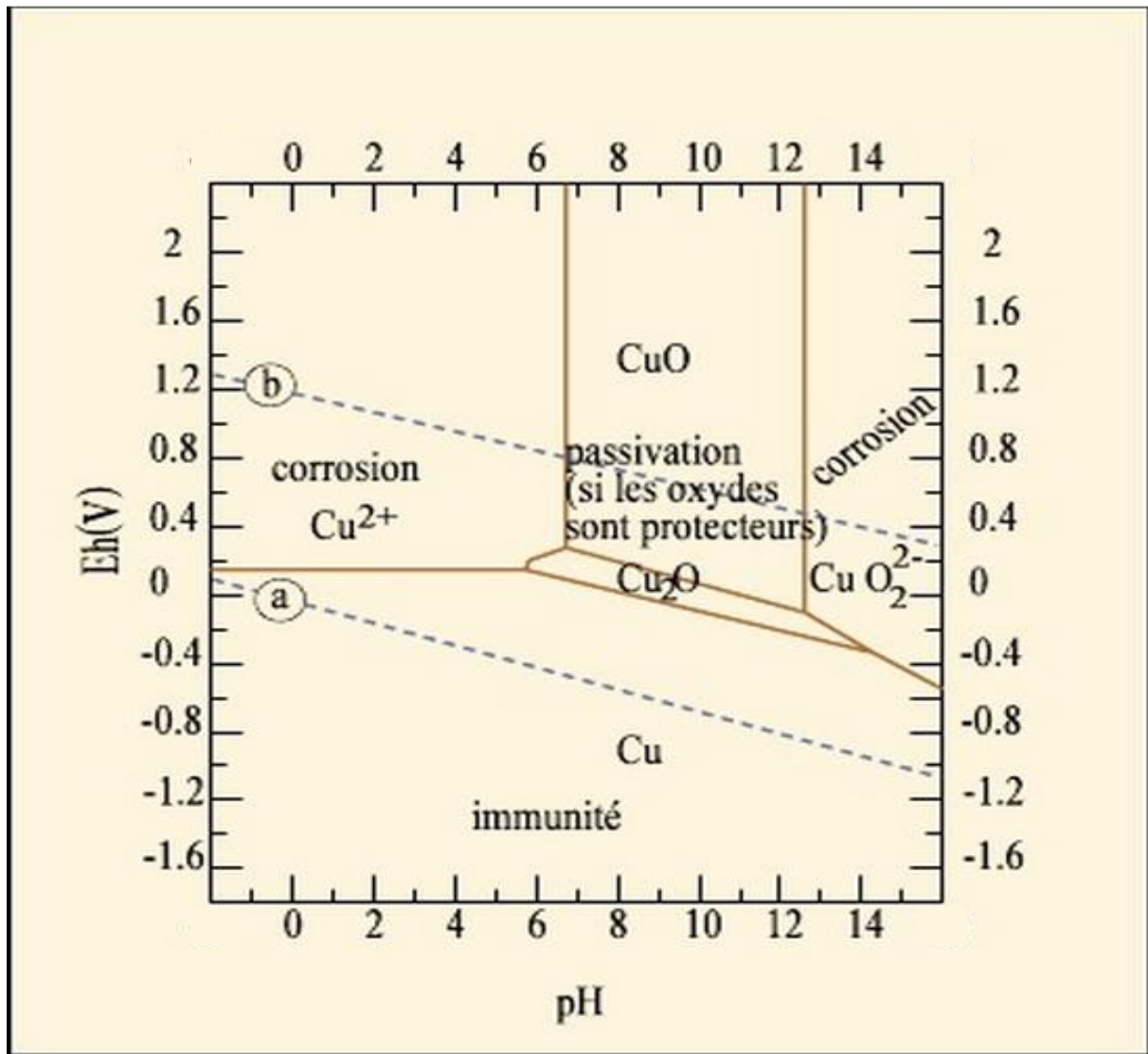


Figure I.1. Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C

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,...).

1.1.4.1. Corrosion par érosion

Si la vitesse du liquide qui circule à l'intérieur d'un tube est trop élevée [10], 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 cupro-nickels.
- ⊙ 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.

1.1.4.2. 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 [10]. Les alliages de cuivre exposés à cette forme de corrosion sont les laitons (dézincification) et les cupro-aluminiums (désaluminisation). Par contre, les cupronickels sont très résistants à la corrosion sélective et par conséquent, la dénickingélisation est un phénomène très rare.

- ***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 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.

1.1.4.3. 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 [10]. 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.

1.1.4.4. Corrosion sous contrainte (ou sous tension)

La corrosion sous tension [10] 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.

Protection par les inhibiteurs de corrosion

I.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion

I.2.1. Définition

I.2.2. Propriétés

I.2.3. Conditions d'utilisation

I.2.4. Classes d'inhibiteurs

I.5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

I.5.1.1. Inhibiteurs organiques

I.5.1.2. Inhibiteurs minéraux

I.5.2. Mécanismes d'action électrochimique

I.5.3. Mécanismes d'action inter faciale

I.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

I.5.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

I.5.3.3. Élimination de l'agent corrosif

I.2.5. Isothermes d'adsorption

I.8.1. Isotherme de Langmuir

I.8.2. Isotherme de Temkin

I.2.6. Pouvoir protecteur des films formés

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

I.3.1. Benzotriazole BTA

I.3.2 Benzimidazole BIM

I.3.3. Dérivées des azoles

I.4. Alternative des inhibiteurs de corrosion verts

I.4.1. Critères des inhibiteurs verts

I.4.1.1. Toxicité

I.4.1.2. Biodégradation

I.4.1.3. Bioaccumulation

I.4.2. Utilisation dans le monde

I.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact.

I.2.1. 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* » [11].

I.2.2. 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.

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 [12].

I.2.3 Conditions d'utilisation

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 [13].

I.2.4. Classes d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

* *leur composition chimique* :

- inhibiteurs organiques ;
- inhibiteurs inorganiques (minéraux) ;

* *leur mode d'action* :

- inhibiteurs d'adsorption ;
- inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation) ;

* *la nature électrochimique du processus* :

- inhibiteurs anodiques ;
- inhibiteurs cathodiques ;
- inhibiteurs mixtes.

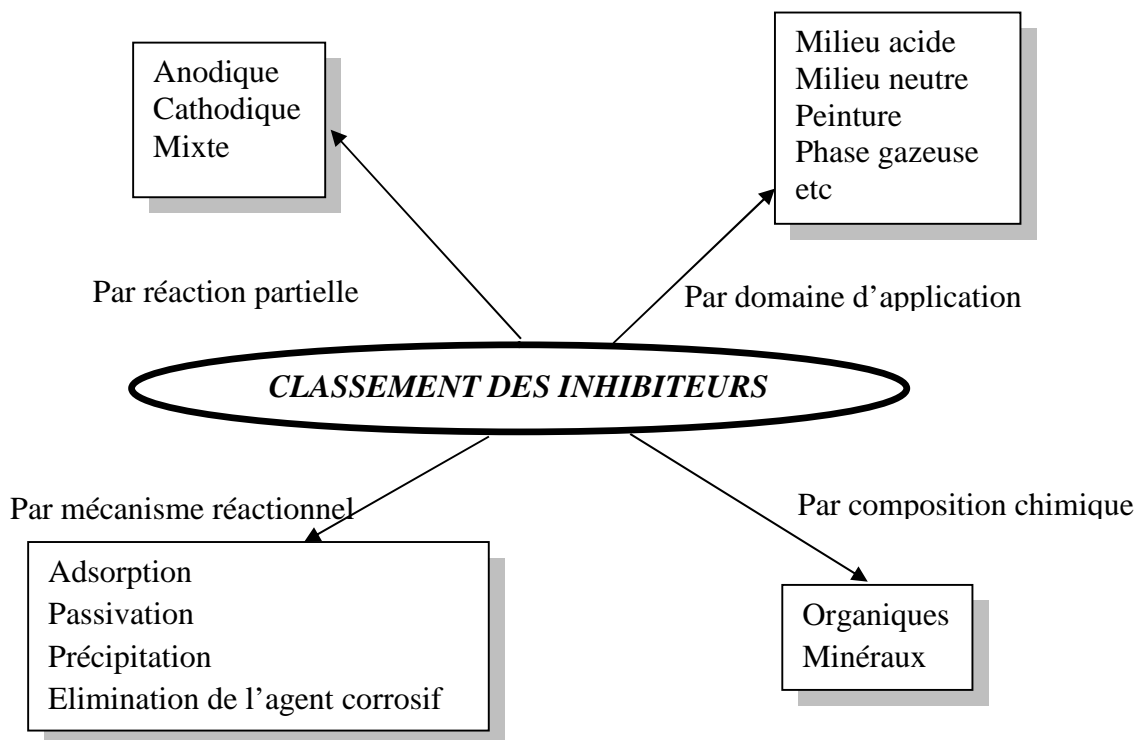


Figure.I.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion [14]

I.2.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

I.2.4.1.1. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure [15], à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

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* (-NH₂),
- Le radical *mercapto* (-SH),
- Le radical *hydroxyle* (-OH),
- Le radical *carboxyle* (-COOH).

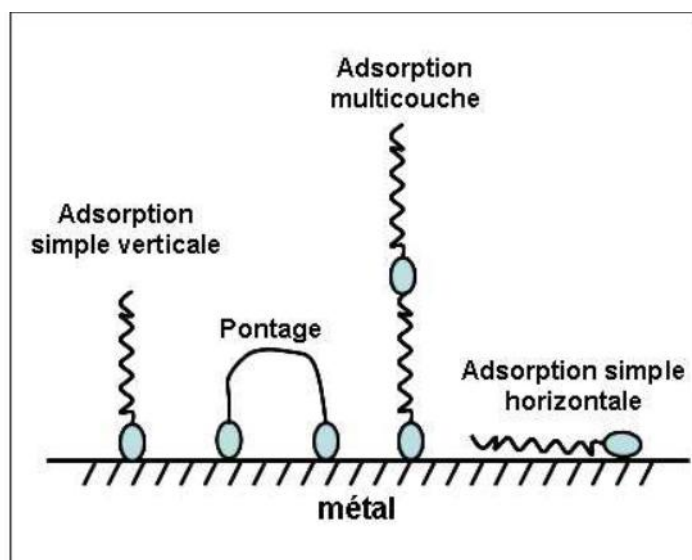


Fig.I.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [16]

I.2.4.1.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO^{n-}_4 tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.2.4.2. Mécanismes d'action électrochimique

Une autre façon est de les classer en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors [17] : les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voir figure.I.4.

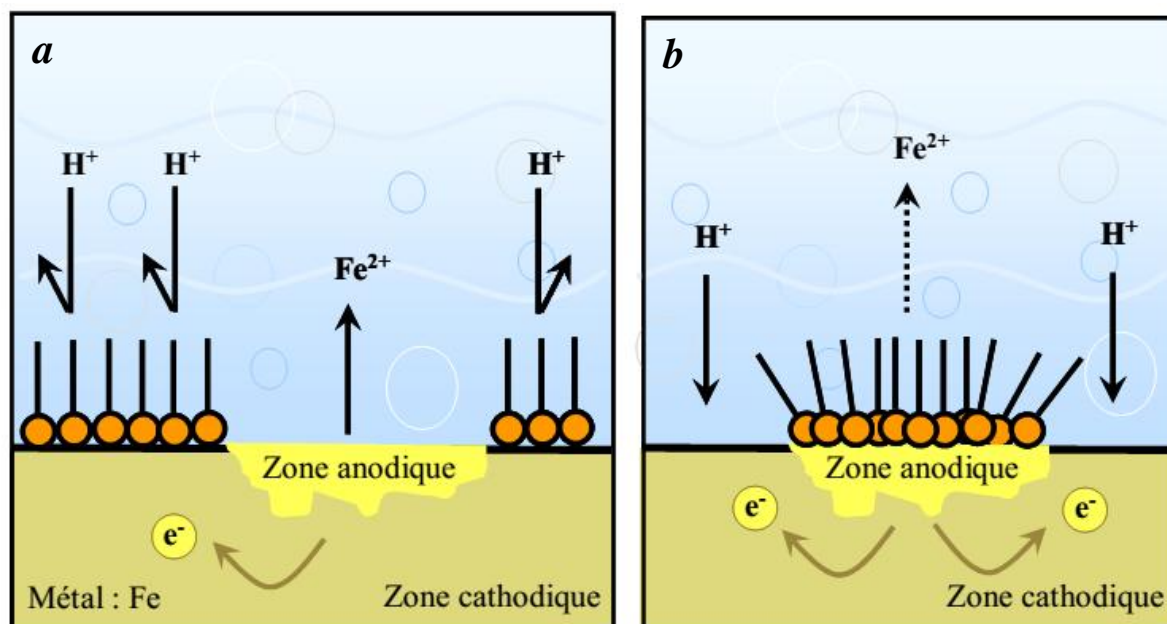


Fig.I.4 : Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [18]

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

1.2.4.3. Mécanismes d'action inter faciale

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 :

1.2.4.3.1. 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 [19].

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. .

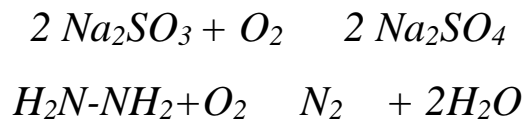
Ce mécanisme d'inhibition est particulièrement important en milieu acide (inhibiteur de décapage) [14, 20].

1.2.4.3.2. 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 [20,21] 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.

1.2.4.3.3 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.



1.2.5. Isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption [22], mais les deux plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin.

1.2.5.1. 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. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (I.1) :

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

Où

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

C : la concentration en inhibiteur ;

K : le coefficient d'adsorption.

I.2.5.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement (I.2) :

$$H_{ads} = H_{ads}^0 - r \theta \quad (I.2)$$

Où H_{ads}^0 est l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers zéro, H_{ads} l'enthalpie d'adsorption et r sont les paramètres de Temkin. Lorsque l'équation (I.2) est insérée dans le modèle de Langmuir dans l'équation (I.3), le résultat est :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K' C e^{-r\theta/RT} \quad (I.3)$$

I.2.6. 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.4) :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \cdot 100 \quad (I.4)$$

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 [19].

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

Les inhibiteurs organiques de la corrosion du cuivre [23] les plus utilisés sont :

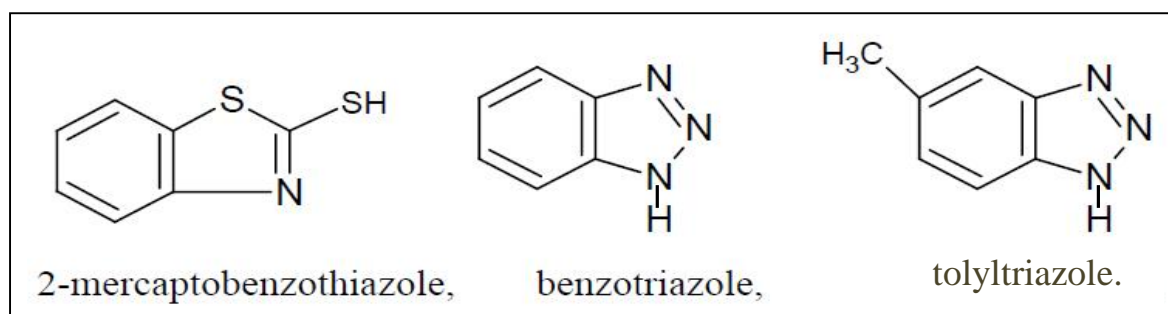


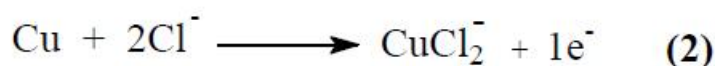
Figure I.5 : Les inhibiteurs du cuivre

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.

Parmi les substances organiques connues, et possédant des propriétés inhibitrices de la corrosion du cuivre et de ses alliages dans les différents milieux, on trouve, en particulier le benzotriazole, le benzimidazole et les dérivés du 1,2,4-triazole.

I.3.1. Benzotriazole BTA

Le benzotriazole (BTA) est un des inhibiteurs organiques les plus utilisés. La première utilisation du benzotriazole remonte à *Poter* en 1947 [24]. Le mécanisme de son action et la nature des films protecteurs formés ont fait l'objet de plusieurs recherches. La majorité des travaux affirme la formation d'un film chimisorbé sur le cuivre lors de son contact avec la solution corrosive. Il a été admis que la présence d'une couche d'oxyde Cu₂O sur la surface métallique est un facteur précurseur nécessaire pour la formation et la propagation du complexe Cuivre-BTA. *Chadwick et Hashemi* [25] ont étudié l'adsorption du BTA sur le cuivre et ses alliages par spectroscopie du photoélectron X (XPS). Ils ont mis en évidence la formation d'un complexe Cu(I)-BTA sur le cuivre et ses alliages. L'action inhibitrice de ce composé est attribuée à la formation d'un complexe polymère, semi-perméable [Cu(I)-BTA]_n à la surface du métal, qui renforce le film d'oxyde cuivreux normalement présent à la surface. En milieu chloruré, *Modestov et coll.* [26] proposent le mécanisme suivant pour la formation du Cu-BTA :



D'après *Sutter et coll.* [27] et Roberts [28], le complexe cuivrique *Cu(II)-BTA* existe aussi dans le film d'inhibiteur, mais il paraît qu'il est moins protecteur que le complexe cuivreux [29]. D'après Lewis [30] le *BTA* ne forme plus de complexe avec le cuivre lorsque sa concentration est inférieure à $5.10^{-3} M$. Il n'agit plus que par adsorption, et en présence d'ions Cl^- dont l'adsorption est également très facile sur les surfaces métalliques, le *BTA* ne joue plus un rôle inhibiteur marqué. Le mécanisme par lequel le complexe est formé peut être soit une réaction de surface /électrolyte, soit une réaction dans la solution suivie par une précipitation sur la surface. Une des questions soulevées concerne la stœchiométrie du complexe, à savoir le nombre d'atomes de cuivre par molécule de *BTA*. L'analyse par photo-émission du film formé par évaporation du benzotriazole à $100^{\circ}C$ sur du cuivre, montre que deux atomes de ce dernier sont liés par une molécule de *BTA* [31]. D'un autre côté, Nilsson qui a formé un film de *BTA* dans des solutions désaérées de $NaCl$ 0.5M additionnées du *BTA* sur du cuivre nu ou des oxydes de cuivre, a été identifié par spectroscopie d'absorption infrarouge une stœchiométrie 1/1 [32]. *Cotton* [33] a constaté que le film *Cu-BTA* agit comme inhibiteur de la réaction de réduction d'oxygène dans les solutions neutres. En milieu acide, ce film agit comme barrière physique contre la dissolution anodique et inhibe à la fois les réactions de réduction de l'hydrogène et de l'oxygène [34]. Ces résultats ont été confirmés par *Altura et Nobe* [35] en étudiant la réaction de dégagement d'hydrogène sur le cuivre dans une solution d'acide sulfurique, en présence du *BTA*.

Dans l'acide sulfurique 2M, *Otieno* a montré que le (N,N-bis (hydroxyéthyle) aminométhyle)-benzotriazole (*BTLY*) présente le même pouvoir inhibiteur que le benzotriazole sur la corrosion du cuivre. *Otieno et coll.* [36] ont étudié l'effet de ce composé sur la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 60/40 dans une solution de H_2SO_4 0.5M à $30^{\circ}C$. L'efficacité inhibitrice est obtenue à $5.10^{-4}M$ du *BTLY*, elle est évaluée à 63,1%, du même ordre que celle obtenue par le *BTA* dans les mêmes conditions. Les analyses de la solution ont montré que le *BTLY* n'inhibe pas la dézincification de l'alliage cuivre-zinc. *H.Shih et coll.* [37] ont étudié l'effet du *benzotriazole* sur l'alliage $70Cu-30Zn$ soumis à une corrosion sous-contrainte en milieu *NaF* à $20^{\circ}C$. Dans cette étude ils ont montré que :

la corrosion sous-contrainte de l'alliage peut se produire en milieu fluoré

La concentration critique de *NaF* pour observer une corrosion sous contrainte est 1 ppm

Une concentration de 300 ppm en *BTA* est suffisante pour stopper la corrosion sous-contrainte dans une solution de *NaF* 0.1%

L'analyse de surface par spectroscopie IR montre que la protection de l'alliage *Cu-Zn* est due à la formation d'un complexe *Cu-BTA*.

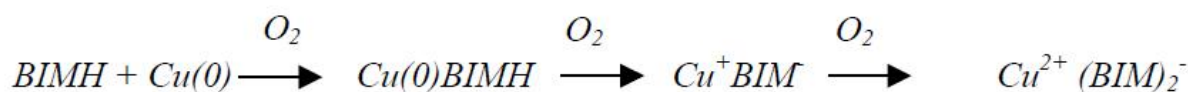
L'analyse de ces données bibliographiques montre un grand nombre de travaux relatifs aux inhibiteurs d'interface. Parmi ces travaux, on trouve les études réalisées par *P. Gupta et coll.* [38] sur l'effet inhibiteur de quelques composés "Azoles" lors de la corrosion de l'alliage 70Cu-30Zn en milieu ammoniacal. Ces auteurs montrent que ces composés s'adsorbent à la surface de l'alliage suivant l'isotherme de Langmuir et que l'ordre de leur efficacité inhibitrice contre la corrosion et la dezincification est le suivant:

Benzimidazole (BIM) > 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) > benzotriazole (BTA)

Dans les molécules de ces inhibiteurs, l'atome d'azote est un centre réactif qui forme des complexes avec les ions métalliques du cuivre. Le complexe *Cu(I)* s'oxyde rapidement pour former le complexe *Cu(II)* plus stable. En effet, l'action du *BTA*, dans le cas de la corrosion de l'alliage 70Cu-30Zn en milieu ammoniacal, la dezincification n'est pas totalement arrêtée, par contre, le *2-MBT* inhibe mieux la dissolution de cet alliage, puisqu'il possède deux atomes polaires, le soufre et l'azote. Quant au *BIM*, il présente une inhibition efficace à la fois de la corrosion et de la dezincification de l'alliage 70Cu-30Zn dans une solution d'ammoniacale.

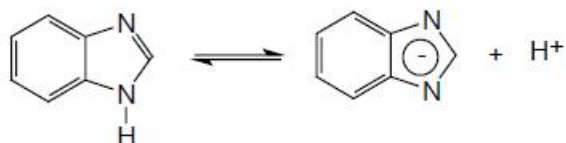
1.3.2 Benzimidazole BIM

Cet inhibiteur est largement utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages. Son mécanisme d'adsorption [39] montre une couche chimisorbée lors d'une simple immersion du cuivre dans une solution aérée contenant ce dernier. En effet, le *BIM* forme tout d'abord des ligands avec l'atome de cuivre via les azotes (adsorption latérale) pour former le complexe *Cu(0)BIM* ; comme la solution est aérée, ce complexe s'oxyde et se déprotonne pour former le *bis(benzimidazolato)cuivre(II)*.



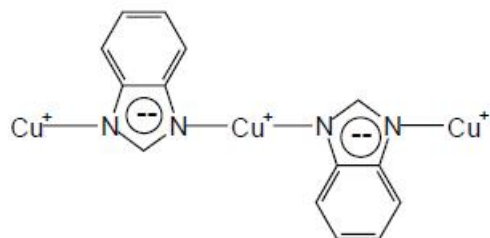
Par ailleurs, l'application de la voltamétrie cyclique sur une électrode de cuivre immergée dans une solution aérée d'acétate contenant 0.05 M de cet inhibiteur (*BIM*) conduit à une diminution des densités de courant en fonction de l'augmentation du nombre de cycle. Cette diminution de la densité de courant résulte d'une réaction chimique à l'interface métal/solution qui entraîne la formation d'un film compact et isolant. Ce dernier inhibe l'oxydation du cuivre et anoblit son potentiel. En effet, le *BIM* est un acide faible (pK_a 13,2), il se déprotonne en milieu aqueux pour former le *BIM* suivant la réaction :

Schéma 1



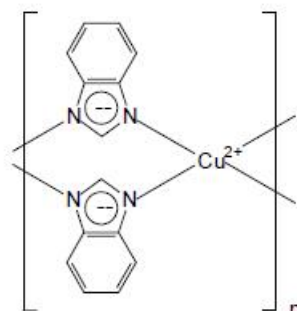
Ce dernier réagit avec les cations cuivreux pour former Cu^+BIM à la surface du cuivre. Par ailleurs, l'effet de l'agitation active la formation d'un polymère infini dans lequel l'anion *benzimidazolato* (BIM^-) peut constituer le monomère de pontage (Schéma 2) du fait qu'il possède deux sites de coordination.

Schéma 2



En absence d'agitation, les ions cuivriques présents en majorité au voisinage immédiat du cuivre, peuvent former un complexe $Cu^{2+}(BIM)_n$ instable à la surface de ce dernier (Schéma 3).

Schéma 3



L'étude de l'effet du benzimidazole (BIM) et du BTA sur l'inhibition de la corrosion des alliages cuivre-zinc a été menée en présence de NaCl par *Zucchi et coll.* [40] qui ont mis en évidence l'efficacité de ces inhibiteurs contre la dézincification des alliages cuivre-zinc. En milieu NH_4OH , l'examen de l'effet inhibiteur du BTA, du mercaptobenzothiazole et du BIM sur la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 70/30 montre que c'est ce dernier composé qui offre la meilleure protection [41]. Il doit son efficacité à un film de complexe stable qui se forme à la surface de l'alliage cuivre-zinc en présence du BIM. Selon *Patel et coll.* [42] un film similaire se forme sur l'alliage cuivre-zinc 63/37 en milieu $NaOH$ additionné du BTA, mais aucun de ces auteurs n'a tenté d'identifier ce film.

Bag et coll. [43] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 70/30 dans une solution d'ammoniaque 1 M par le 2-aminobenzimidazole (2-ABZ). Ils ont montré

que ce composé agit comme inhibiteur mixte en affectant les réactions anodique et cathodique. Son efficacité augmente avec la concentration, la température et la durée d'immersion, et atteint une valeur de 94% à 10^{-3} M après 144 h d'immersion dans une solution maintenue à 303°K. Cette protection est due à la formation d'un film de complexes $Cu(II)$ - ABZ et $Zn(II)$ - ABZ qui bloque les sites des réactions de la corrosion.

En utilisant la technique d'absorption atomique, *Elwarraky* [44] a étudié le comportement de l'alliage 70Cu-30Zn dans deux milieux désaérés différents (*HCl diluée* et *NaCl* à 4%) en présence du 2-méthylbenzimidazole (*MBIA*). Les résultats obtenus ont révélé d'une part que le *MBIA* n'a pas d'effet dans la solution de chlorure de sodium, mais à 300 ppm le *MBIA* apporte une efficacité inhibitrice de 84.6% dans *HCl dilué*.

Dans le même contexte *Gupta et coll.* [45] ont examiné l'effet inhibiteur du BIM, BTA et 2MBT (2-mercaptobenzotriazole) sur la corrosion de l'alliage cuivre-zinc 70/30 dans l'acide sulfurique à 1%. Les résultats obtenus permettent de classer ces inhibiteurs selon l'ordre d'efficacité décroissant suivant :



1.3.3. Dérivées des azoles

Le *Tolyltriazole* (*TTA*), agit par formation d'un film qui inhibe à la fois les réactions anodique et cathodique du processus de corrosion [46]. Selon les mêmes auteurs, ce film est formé d'une monocouche mince de complexe $Cu(TTA)$. *O'Neal et Borger* [47] ont fait une étude comparative entre l'effet du *BTA* et du *TTA* sur quelques alliages de cuivre. L'analyse de ces travaux montre que les deux composés présentent le même pouvoir inhibiteur qui est indépendant du pH pour des valeurs variant entre 6,5 et 7,5. Dans un autre travail, ces mêmes auteurs ont constaté que la présence du chlore n'affecte pas les propriétés inhibitrices du *BTA* et du *TTA* par contre il détruit celles du *mercaptobenzothiazole* (*MBT*). L'étude de l'effet inhibiteur du *BTA* et du *TTA* sur l'alliage *Cu-Zn* montre que le film formé en présence du *TTA* est très mince mais plus hydrophobe que celui formé avec le *BTA* [48]. Cette différence d'épaisseur est attribuée aux effets stériques liés au groupement méthyle du *TTA* qui empêche la superposition des plans de polymères $Cu-TTA$. Ces deux composés doivent, en partie, leur pouvoir inhibiteur à la stabilisation de l'ion cuivreux par le cycle triazole. Par ailleurs, une étude comparative menée sur le *BTA* et le *TTA* a montré quelques différences de comportement [49]. Ainsi, l'épaisseur du film d'oxyde superficiel dans les deux cas est sensiblement identique ; et le pouvoir protecteur du *TTA* est plus faible que celui du *BTA*.

D'après Hollander et May [50], le film du BTA se dégrade après une centaine d'heures tandis que le film du TTA n'est pas du tout affecté pendant toute la durée d'essai.

Le 3-Amino-1,2,4-triazole (ATA) a été utilisé comme inhibiteur de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu $NaCl$ 0,5M, HCl et H_2SO_4 . Son pouvoir inhibiteur de la corrosion a été évalué à 92% pour une concentration de $10^{-4}M$, essentiellement par des méthodes stationnaires [51].

D'autres classes de composés organiques ont été testées récemment en inhibition de la corrosion de l'alliage cuivre-zinc comme les sels d'acide gluconique de sodium (SAGS). En effet, F. Mansfeld et coll. [52] ont comparé l'effet inhibiteur du SAGS qui dépasse 95% à $10^{-2}M$, avec celui du BTA, dans $NaCl$ à 3%. Une parfaite corrélation entre l'impédance électrochimique et le bruit électrochimique a été démontrée.

Healy et coll. [53], ont entrepris l'étude de l'effet inhibiteur des amines alkylées en milieu $NaCl$ 4% sur la corrosion d'un alliage $Cu-Ni$ ou du cuivre à l'aide d'électrode à cylindre tournant. Ces travaux, menés à l'aide de techniques stationnaires de l'étude du transport (relevé du courant diffusionnel en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode) mettent en évidence l'effet barrière de diffusion engendré par le dépôt d'un film d'amine sur la surface métallique.

Par ailleurs Gad-Allah et coll. [54] ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un alliage 67Cu-33Zn dans HCl 0,1 M, par une série de composés de la famille aminopyrazole. Les résultats obtenus montrent que ces composés agissent principalement comme des inhibiteurs cathodiques. L'influence des groupements substitués sur l'efficacité inhibitrice a été expliquée en se basant sur les valeurs de la densité électronique mesurée sur le cycle du pyrazole. Ainsi ils ont pu montrer que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la densité électronique.

Zucchi et coll. [55] ont étudié l'action inhibitrice de certains composés organiques de la famille de la quinoline sur l'alliage Cu-21Zn-2Al dans une solution de HCl 2M. Les résultats obtenus par perte de poids montrent que ces inhibiteurs sont efficaces et présentent une efficacité inhibitrice supérieure à 90%. Ils ont montré aussi que pour certains composés on assiste à une dissolution sélective de l'alliage, ceci a été expliqué par la tendance de ces composés à former des complexes insolubles avec le cuivre.

Lafont et coll. [56] ont réalisé des mesures électrochimiques pour caractériser le comportement de l'alliage cuivre-zinc amirauté dans une solution de chlorure de sodium 0,5 M en l'absence d'inhibiteur et en présence d'un mélange d'amines à longue chaîne de dérivés thiazolés. Cette formulation est utilisée pour le traitement des eaux des circuits de

refroidissement. Les courbes courant-tension stationnaires et les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus avec une électrode tournante. Les essais électrochimiques ont montré que l'effet inhibiteur est d'autant plus marqué que la concentration augmente. Une légère diminution de la protection de la surface de l'alliage cuivre-zinc *amirauté* a été observée avec l'augmentation du temps de maintien au potentiel de corrosion. Pour la concentration de 0,1 mg/l l'action inhibitrice des dérivés *thiazolés* n'a pas été clairement mise en évidence. Ainsi, la protection contre la corrosion des circuits de refroidissement en alliage cuivre-zinc *amirauté* avec le mélange est apportée principalement par les *alkylamines*. Celles-ci forment un film compact très protecteur à la surface de l'électrode. Pour des valeurs de concentration plus importantes, l'addition de 0,5 mg/l de dérivés *thiazolés* à 5 mg/l d'*alkylamines* améliore la protection du matériau.

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

I.4. Alternative des inhibiteurs de corrosion verts

Ces dernières années il y a une croissance de conscience pour utiliser des formulations peu toxiques et écologiquement amicales, à travers les principes de « la chimie verte ».

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.

Les inhibiteurs doivent répondre conformément à trois critères [57] 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.

I.4.1 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) [58].

I.4.1. La 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 Lethal 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.4.2. La 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)

I.4.3. La 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 ($\log P_{o/w}$) :

$$P_{o/w} = \frac{\text{Concentration de l'inhibiteur dans l'octanol}}{\text{Concentration de l'inhibiteur dans l'eau}} \quad (\text{I.5})$$

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) 117 de l'OCDE pour la bioaccumulation.

I.4.2. Utilisation des inhibiteurs verts dans le monde

Les inhibiteurs écologiquement toxiques sont quelquefois connus sous le nom d'inhibiteurs gris et les inhibiteurs amis de l'environnement sont appelés inhibiteurs verts. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, ceux-ci peuvent être : (i) des composés organiques, (ii) des acides aminés, (iii) des extraits de plantes, et (iv) les métaux des terres rares. Ce sont une source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée.

Saleh et al. ont rapporté que l'extrait d'Opuntia, les feuilles d'Aloe Vera, les écorces d'orange et de mangue donnent une protection adéquate aux aciers dans un milieu contenant entre 5% et 10% HCl à 25-40°C. En fait, les premiers brevets enregistrés pour les inhibiteurs de corrosion utilisés ont été pour des produits naturels comme la farine, la levure etc. ou pour des produits de l'industrie d'alimentation pour stopper la corrosion du fer en milieu acide [59].

Khamis et al. ont montré que des herbes (coriandre, hibiscus, anis, cumin noir et cresson) peuvent être envisagées comme nouveaux types d'inhibiteurs verts pour l'anticorrosion de l'acier en milieu acide [60].

Les amino-alcools [61] tels que le 1,3-bis-dialkylaminoprane-2-ols ont été utilisés comme inhibiteurs et le degré d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et aussi avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur

Les acides aminés utilisés en tant qu'inhibiteurs vert et leurs effets d'inhibition de la corrosion du cuivre ont été étudiés par la technique de perte de poids et la méthode de polarisation électrochimique [62]. La valine et la glycine augmentent la vitesse de corrosion, tandis que l'arginine, la lysine, et la cystéine inhibent le processus de corrosion, avec la cystéine étant la meilleure parmi les acides aminés testées. La cystéine inhibe la corrosion du cuivre de 61% à une concentration de en 10^{-3} M et 84% dans une solution de NaCl à 0,6M.

Les inhibiteurs verts constitués d'extraits de plantes telles que l'huile de romarin ont été testés comme inhibiteurs de corrosion [63]. Le principal constituant de l'huile de romarin est le 1,8-cinéole. Les études de polarisation électrochimiques ont montré que l'huile de romarin est un inhibiteur cathodique avec un taux d'inhibition de 73% à une concentration de 10 g / L.

L'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'extrait du poivre noir a été étudiée [70] dans la solution de H₂SO₄ à 1M et l'extrait a agi comme un bon inhibiteur et l'adsorption obéit à l'isotherme de Temkin. L'étude de l'impédance électrochimique et au microscope à balayage électronique fournit d'autres preuves de la protection.

L'inhibition de la corrosion de l'acier, du nickel, du zinc dans des solutions acides, neutres et alcalines par de l'extrait aqueux de feuilles de henné (*Lawsonia*) a été étudiée [64], montrant que l'extrait du henné fournit une bonne inhibition de la corrosion de ces trois métaux. Le degré d'inhibition dépend de la nature du métal et du support. Dans le cas de l'acier au carbone et le nickel, le degré d'inhibition varie avec le milieu : l'acide <alcalin <neutre, ce qui a également montré que l'extrait de *Lawsonia* est un inhibiteur mixte. La formation du complexe entre l'acier / nickel et l'extrait de *Lawsonia* a été postulé comme un mécanisme d'inhibition de la corrosion [65].

L'inhibition de la corrosion de l'aluminium par de l'extrait d'*ocimum basilicum* dans une solution de HCl à 2M et une solution de KOH à 2M a été étudiée [66] et on a trouvé que l'extrait de basilic inhibe la corrosion dans les deux solutions. Le degré de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait mais diminue avec l'augmentation de la température. Les ions halogénures fournissent un effet synergique sur l'extrait de basilic et améliore le degré d'inhibition de la corrosion.

L'inhibition de la corrosion de l'étain par le miel naturel (châtaignier, acacia) et un mélange de miel naturel et le jus de radis noir a montré que le degré d'inhibition du miel d'acacia était plus faible que celui avec le miel de châtaignier, et l'ajout du jus de radis noir aux deux types de miel a entraîné une augmentation du degré d'inhibition de la corrosion [67]. Les auteurs ont attribué la protection rendue par le miel à la formation de un film à multicouche adsorbé sur le métal conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'extrait d'argan était utilisé comme inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide sulfurique à 1 M. D'après les données obtenues, les auteurs ont conclu que l'extrait d'argan fonctionne comme un inhibiteur de type mixte [68]. Il a un effet

marqué sur la réduction de l'attaque de l'acier par du chlorure dans le béton et il se comporte comme un inhibiteur anodique dans le béton.

L'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans l'hydroxyde de sodium à 2M et NaCl à 0.5M par l'extrait de dampsissa (*Ambrosia maritima* L.) a été étudiée en utilisant les techniques de polarisation potentiodynamique et d'impédance [69]. Le degré d'inhibition de la corrosion a été marqué et les données ont montré que l'extrait de dampsissa est un inhibiteur vert très prometteur pour l'aluminium dans des solutions de chlorure. L'extrait a été stable pendant plus de 35 jours et il est plus efficace en présence d'ion chlorure. L'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait Dampsissa mais diminue avec l'augmentation de la température.

L'extrait d'olive (*Oleo europaea* L.) fonctionne à la fois comme un anti-tartre pour le dépôt de carbonate de calcium et comme un inhibiteur de l'acier dans une solution de saumure alcaline de chlorure de calcium. Les deux extraits de feuilles d'olive et de figes diminuent le taux de corrosion et la formation de tartre dans les conditions testées [70].

Les composés des terres rares tels que le cérium et le lanthanum de cinnamate ont été utilisés comme inhibiteurs verts dans la protection contre la corrosion de fer [71]. Les espèces $FeO\cdot OH$ normalement présents en l'absence de cinnamate ne sont pas présentes sur l'échantillon de fer traité avec le cinnamate de cérium inhibiteur [72].

En 1930, des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 .

L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc.

Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion

Chapitre 11

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Principes théoriques

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 :

- Approximation de la densité locale LDA.
 - Approximation du gradient généralisé
 - Fonctionnelles Hybrides
-

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité

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 : $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ (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, $H = E$; 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. Principes théoriques

La chimie quantique est l'application des fondements de la mécanique quantique aux systèmes atomiques et moléculaires. L'idée de base de cette branche de la chimie est la description d'un atome comme étant constitué par un noyau chargé positivement, autour duquel les électrons se déplacent comme des nuages (figure II.1)

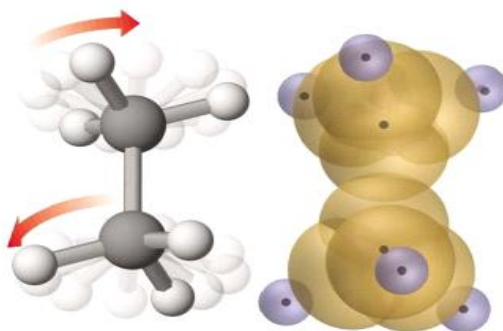


Figure II.1 : Molécule d'éthane représentée en bâtons et sphères (gauche) et en orbitales (droite).

Dans la représentation orbitale les points foncés représentent les noyaux atomiques et les zones translucides l'espace autour des noyaux où les électrons sont (dé)localisés.

Le formalisme théorique repose sur deux axiomes :

- Le premier axiome de la théorie quantique stipule que tout état d'un système de N particules peut être décrit par une fonction mathématique (fonction d'onde), qui est

dépendante des coordonnées de toutes les particules. Bien que la fonction ψ ne possède pas de signification physique concrète, la probabilité de la présence des particules dans un élément de volume (l'orbitale) est corrélée à la valeur de $|\psi|^2$

➤ Le deuxième axiome établit que l'application d'un opérateur mathématique sur la fonction d'onde ψ permet d'atteindre la grandeur physique observable correspondante. L'opérateur associé à l'énergie E du système est l'opérateur Hamiltonien H . Ces trois éléments sont reliés entre eux selon l'équation proposée par Erwin Schrödinger [73] :

$$H \psi = E \psi \quad (II.1)$$

En théorie, tout système chimique [74] peut être décrit en se basant sur la mécanique quantique pure. Néanmoins, la complexité de l'équation de Schrödinger augmente exponentiellement avec le nombre de particules du système. Ainsi, en pratique seul quelques systèmes de modèles très simples, ne contenant que quelques atomes, peuvent être investigués analytiquement. Avec les ressources informatiques existantes à ce jour, des simplifications sont nécessaires pour traiter des systèmes moléculaires de taille plus importante, plus réalistes.

La première de ces simplifications consiste à considérer l'équation de Schrödinger comme non relativiste, indépendante du temps. Dans ce cas, l'Hamiltonien H peut être écrit sous la forme :

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (II.2)$$

Les deux premiers termes de l'Hamiltonien sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des N électrons et des A noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

La deuxième simplification est l'approximation de Born-Oppenheimer (BO). Le principe repose sur le fait que, la masse des électrons m_e étant négligeables par rapport à celle des noyaux atomiques m_N ($m_N/m_e \approx 1836$), les positions spatiales de ces derniers sont considérées comme fixe. Par conséquent l'énergie des noyaux est négligeable ; seul le mouvement des électrons est pris en compte. Le terme d'interaction noyau-noyau peut être approximé par une constante (E_{II}) l'opérateur Hamiltonien devient alors :

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \quad (II.3)$$

Grâce à ces simplifications, des méthodes numériques plus facilement applicables ont pu être développées. Ces méthodes permettent de trouver des solutions approximées de l'équation

de Schrödinger pour un grand nombre de systèmes moléculaires, en élargissant ainsi les applications de la chimie quantique moléculaire.

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 [74]. 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) [73]. 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 σ , 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 [73].

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 (DFT de l'anglais Density Functional Theory), 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 [75]. 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 [76].

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 [77]. 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 $\rho(r)$ du système. Un des attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable r définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace des configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (HF).

Le principal atout de la DFT est de remplacer la fonction d'onde Ψ par la densité électronique $\rho(r)$ 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 définie comme étant le nombre d'électrons par unité de volume au point de l'espace de coordonnées $r=(x, y, z)$ [95]. 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 [78]

II.3.3. La Densité Electronique

Nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. 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 $\rho(r)$. 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.

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 dt défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 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 ; ce dernier a été honoré par le prix Nobel de Chimie en 1998, pour ses contributions décisives au développement de la DFT.

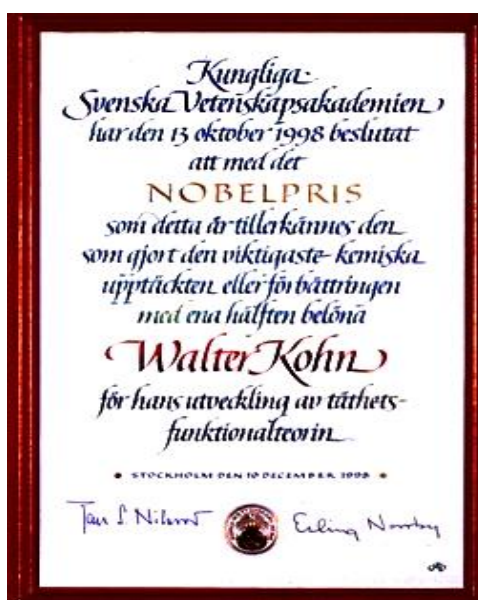


Figure II.2 : Prix Nobel de Chimie attribué à Walter Kohn en 1998

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

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (II.4)$$

où

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (II.5)$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du 3e terme de l'égalité, *i.e.* $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. 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.5, *i.e.* l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, 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 monoélectroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (II.6)$$

Dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (II.7)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (II.8)$$

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 $\rho(\mathbf{r})$:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.9})$$

Par suite le terme $V_{xc}(\mathbf{r})$ est égale a $V_{xc}(\mathbf{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation, contenant tous les effets multicorps est alors uniquement fonction de la densité de charge . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état 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 orbitalaire

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

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \int \phi_k(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_i \int \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.10})$$

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) :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \right) \phi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Où $V_{xc}(\mathbf{r})$ 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 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 obligé 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.

- **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 l'inhomogénéité 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.

- **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 [79].

- **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 citées dans la littérature, est un exemple hybride [73].

I.4. Les logiciels

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités et qui sont utilisés pour les calculs DFT comme présenté dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 : Les divers logiciels de chimie quantique [74]

Logiciel	Provenance	Base	Fonctionnalités
Gaussian	USA	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> * Le plus populaire et le plus usité * Idéal pour les systèmes à couches fermées * Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF
Orca	Allemagne	Gaussienne	<ul style="list-style-type: none"> * Plusieurs méthodes disponibles : <ul style="list-style-type: none"> - HF : RHF, UHF, ROHF,... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Møller-Plesset, CI, CASSCF - Semi-empiriques : AM1, PM3, ZINDO, MNDO,... * Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters : <ul style="list-style-type: none"> - calculs des états excités (TDDFT) - modélisation de paramètres spectroscopiques (RPE, RMN, Mössbauer, IR et Raman, ...)
deMon	Canada	Gaussienne	Calculs précis et rapides des systèmes de grande taille incluant des métaux de transition avec optimisation de géométrie et recherche des états de transition.
DGauss	USA	Gaussienne	Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters : <ul style="list-style-type: none"> * calcul des fréquences IR et Raman * simulation de spectres RMN et photoélectroniques, * densités d'états en chimie du solide, ...
Dmol	Suisse	Gaussienne	Code utilisé en recherche dans l'industrie pharmaceutique Prédiction des propriétés thermochimiques et optiques

Partie B

Partie Expérimentale

Chapitre III

*Méthodes d'étude et
conditions expérimentales*

Méthodes d'étude et Conditions expérimentales

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1. Le cuivre

III.1.2. La caféine

III.1.2.Extraction

III.1.2.2. Caractérisation physico-chimique

III.2. Solutions électrolytiques d'étude

III.3. Dispositif Expérimental

III.4. Préparation des échantillons

III.5. Méthodes d'analyses électrochimiques

III.5.1. Chronopotentiométrie

III.5.2. Voltampérométrie linéaire

III.5.3. Résistance de polarisation

III.5.4. Voltamétrie cyclique

III.5.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.6. Méthodes Quantiques

III.7. Méthodes d'analyses de l'inhibiteur

III.7.1. Point de fusion

III.7.2. Spectrophotométrie UV-Visible

III.7.3. Spectroscopie Infrarouge

Cette partie a pour but de présenter les méthodes expérimentales électrochimiques, quantiques et spectroscopiques utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques 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 [80]

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

III.1.2.1. Extraction

➤ Produits et matériel

- Feuilles de thé réduit en poudre ;
- Eau distillée ;
- Dichlorométhane CH_2Cl_2 ;
- Carbonate de calcium CaCO_3 ;
- Chlorure de calcium anhydre CaCl_2 ;
- Acétone ;
- Ballon en Pyrex de 500 mL ;
- Plaque chauffante + agitateur ;
- Réfrigérant ascendant ;
- Cristalliseur.
- Entonnoir et filtre, si possible Büchner et fiole à vide ;
- Bêchers de 250 mL ou plus, Erlen Meyer
- Éprouvette graduée de 100 mL ;
- Ampoule à décanter de 250 mL ;
- Evaporateur rotatif.

➤ Mode opératoire

- La première étape consiste en une extraction solide/liquide par décoction [81].

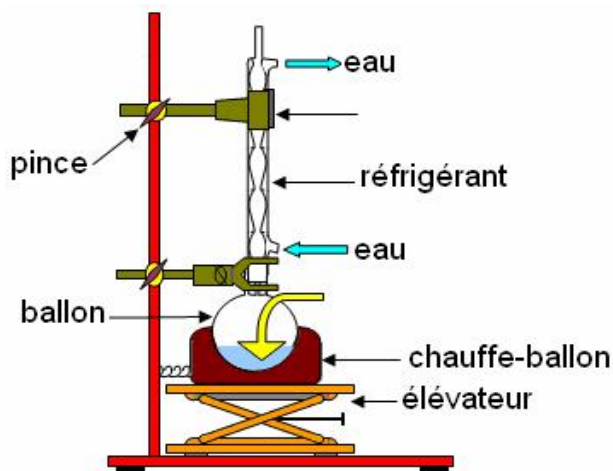


Figure III.1 : Montage d'extraction de la caféine solide/liquide

- Dans le ballon de 500 mL verser 28 g de feuilles de thé rouge réduit en poudre puis 12g de carbonate de calcium et 300ml d'eau. Adapter réfrigérant à reflux, mettre sous agitation et chauffer à reflux pendant 2h.

- Laisser, ensuite, refroidir le ballon, puis filtrer le contenu. Le filtrat contient la caféine extraite en solution dans l'eau.

➤ La seconde étape est une extraction liquide/liquide :

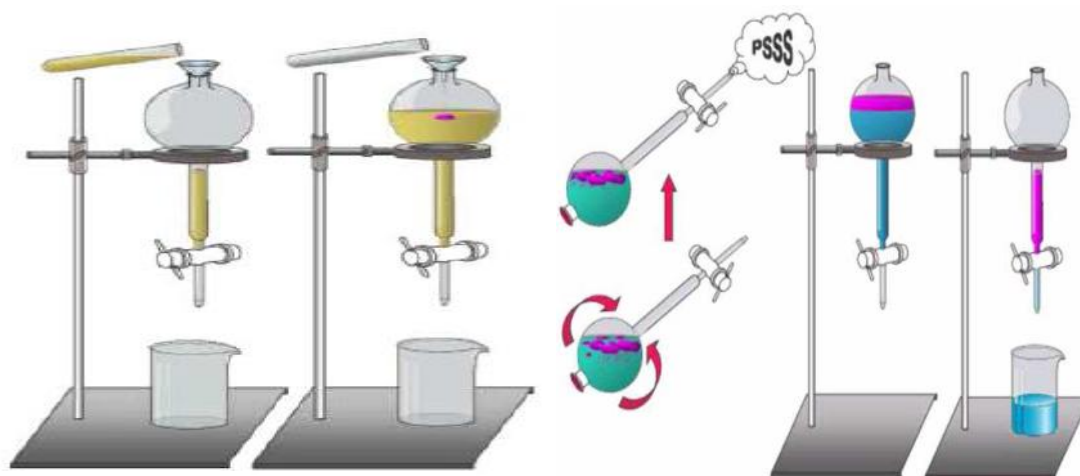


Figure III.2 : Extraction de la caféine liquide/liquide

- Placer ce liquide dans une ampoule à décanter, extraire avec 2x50 ml de dichlorométhane.

- Sécher les phases organiques réunies sur du sulfate de magnésium anhydre.

- Procéder à l'évaporation du dichlorométhane au moyen d'un évaporateur rotatif (de type Rotavapor®)

- Après évaporation du solvant, 0,5g de caféine brute est obtenue sous forme de poudre jaune pâle.

III.1.2.2. Caractéristiques physico-chimiques

La caféine anciennement appelée *guaranine*, a été découverte en 1819 par Friedrich Ferdinand Runge et Von Giese et décrite en 1821 par Pierre Joseph Pelletier et Pierre Jean Robiquet. La *théine*, découverte plus tard en 1827 par Oudry, a été classée en 1838 comme étant identique à la caféine. La différence entre elles réside dans le fait que le thé 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 [82].

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.

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 aussi 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).

Tableau III.2 : Teneur en caféine de différents produits végétaux [83].

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

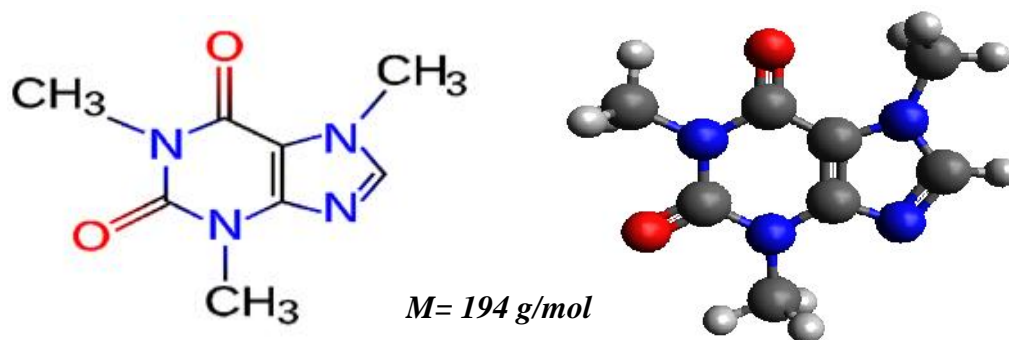


Figure III.3 : Structure moléculaire de la caféine

III.2. Solutions électrolytiques d'étude

Les milieux électrolytiques utilisés dans cette étude sont :

- * Une solution de chlorure de sodium à 3,5 % (NaCl à 3,5 %) ;
- * Une solution de chlorure de sodium contaminée par le sulfure de sodium (Na₂S) ;
- * Une solution de chlorure de sodium désaérée par le sulfite de sodium (Na₂SO₃).

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 1,5x1,3 cm² enrobée dans une résine laissant une surface libre de 1,95 cm².
- * *Une électrode de référence* au calomel (ECS) saturée en KCl ;
- * *Une électrode auxiliaire en platine.*

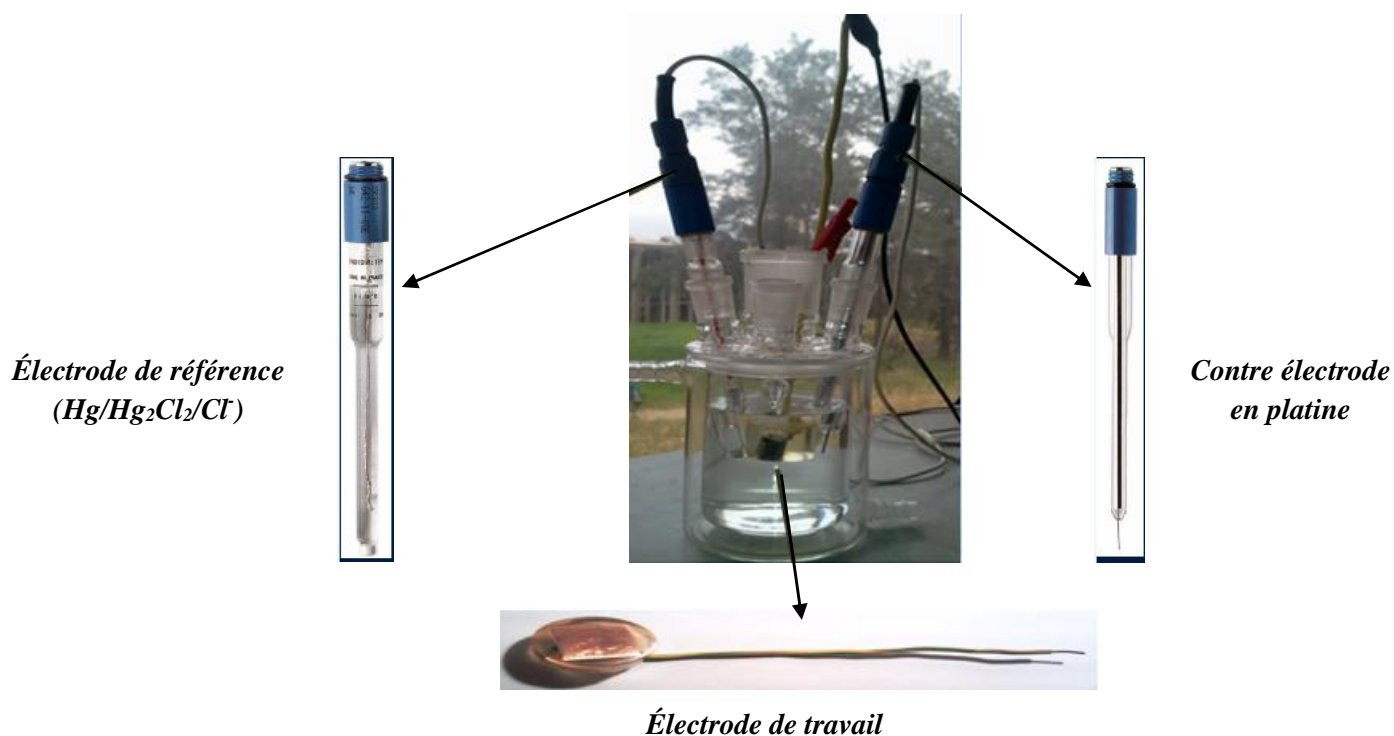


Figure III.4 : Cellule électrochimique

➤ *Un potentiostat-galvanostat de type*

* PGP 201 pour le montage potentiodynamique relié à un micro-ordinateur muni du programme voltamaster qui pilote le potentiostat ; la vitesse de balayage est de 10 mV/min.

* le versastat 3 pour le montage impédancemétrique relié à un micro-ordinateur et piloté par le logiciel versastudio ; L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiels de polarisation est de 10 mV, à des fréquences comprises entre 20KHz et 1mHz, les résultats obtenues sont traitées par les logiciel EC-Lab et le ZView.



Figure III.5 : Montage expérimental des essais électrochimiques

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 2400) ;
- * 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 électrochimiques

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. Chronopotentiométrie

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [84].

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive....), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, concentration, température, pH) et à l'état de surface du métal (substrat).

D'autre part, l'interface métal solution peut être modifiée en continu par la formation de produits de corrosion.

La mesure du potentiel $E = f(t)$ a de nombreuses applications, dont on cite :

* La détermination des conditions d'emploi d'un métal ou d'un alliage en fonction de la concentration d'un réactif donné (corrosion et passivation).

* La détermination du comportement vis-à-vis d'un réactif donné d'un alliage en fonction de sa composition.

III.5.2. 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 (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (ou électrode auxiliaire).

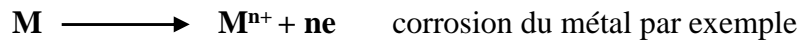
D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [85] :

* 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.7)

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

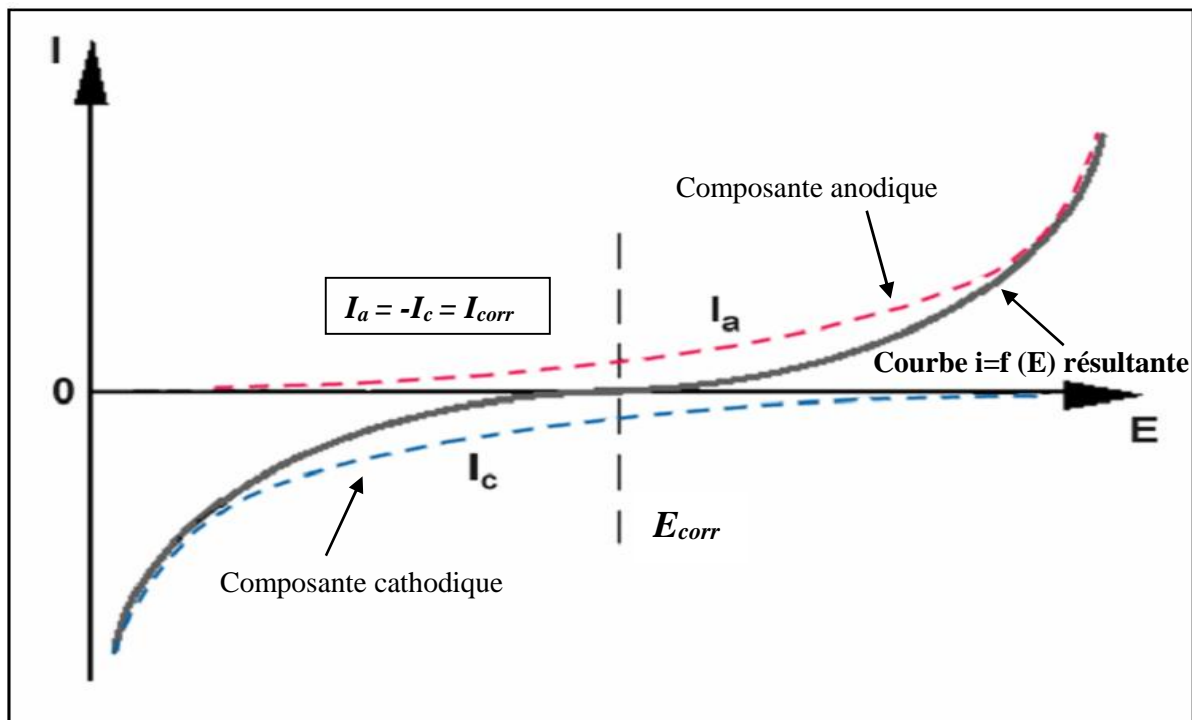


Figure III.6: Courbe de polarisation $i=f(E)$ [86]

➤ Droites de Tafel

Cet essai détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. 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"

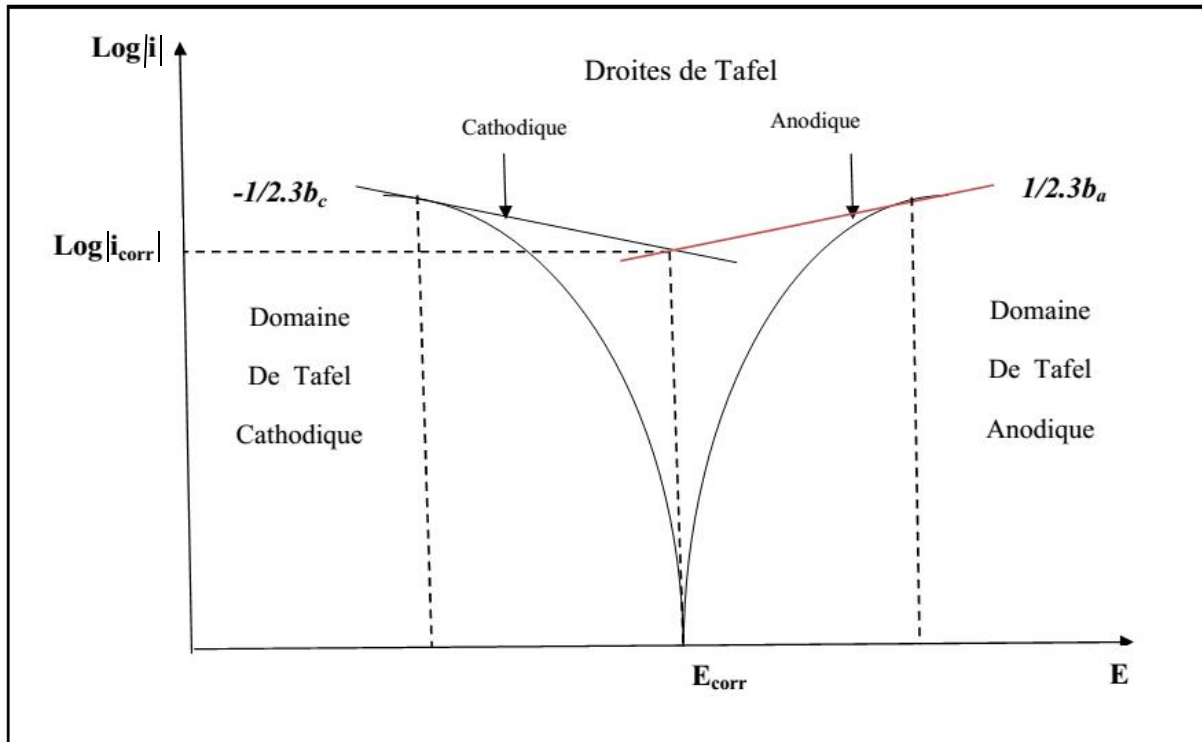


Figure III.7 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel [87]

➤ *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 :

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

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

t : la durée de l'essai (86400 s).

W : l'équivalent électrochimique du métal.

F : le faraday, (96483 C).

III.5.3. Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de la corrosion, consiste à faire un balayage de quelques millivolts (± 25 mV) E autour du potentiel de la corrosion et de déterminer le courant I correspondant. La résistance de polarisation R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe i - E au potentiel de corrosion. Elle s'exprime en fonction des coefficients de Tafel [88] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2.3(b_a + |b_c|) \cdot I_{corr}} \quad (III.2)$$

I_{corr} : le courant de corrosion,

b_a et b_c : constantes de Tafel anodique et cathodique respectivement.

L'efficacité inhibitrice est déterminée à partir des valeurs de la résistance de polarisation R_p par la relation suivante :

$$E_i\% = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) * 100 \quad (III.3)$$

Où R_p^0 et R_p représentent respectivement les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur

III.5.4. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (voltampérométrie cyclique) [89] est une méthode qualitative principalement utilisée pour les études cinétiques électrochimiques. En effet, elle permet d'élucider certains mécanismes réactionnels à l'électrode en mettant en évidence les étapes intermédiaires en précisant si ces étapes sont chimiques ou électrochimiques, d'apprécier le degré de réversibilité des réactions (transfert de charge, diffusion...), et de déterminer l'état physique à l'interface (phénomène d'adsorption et de désorption ...).

Elle peut aussi servir de technique analytique (dosage des ions inorganiques, d'espèces organiques en solution aqueuse).

La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail deux balayages de potentiels en sens contraire en fonction du temps et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques.

Le potentiel varie linéairement en fonction du temps entre deux limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final ou d'inversion) avec la vitesse de balayage.

Le voltammogramme courant-potentiel, ($i = f(E, u)$), illustre sur le tracé aller tous les phénomènes cathodiques (déposition métallique, réduction de l'eau...) alors qu'au cours du balayage retour, nous observons la dissolution des composés formés au balayage aller, ainsi que tout autre phénomène d'oxydation.

Le choix des limites du potentiel dépend de la nature de l'électrode de travail ainsi que la composition de l'électrolyte. Une mesure préalable du potentiel d'abandon est indispensable afin de ne pas risquer de dissoudre le substrat et de polluer ainsi la solution en imposant un potentiel initial E_i supérieur, en valeur absolue, au potentiel d'abandon.

III.5.5. 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 [14], 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 E de faible amplitude notée 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

$$E(t) = E + E \text{ avec } E = E \exp(j\omega t).$$

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

$$I(t) = I + I \text{ avec } I = I \exp(j(\omega t - \phi)),$$

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)

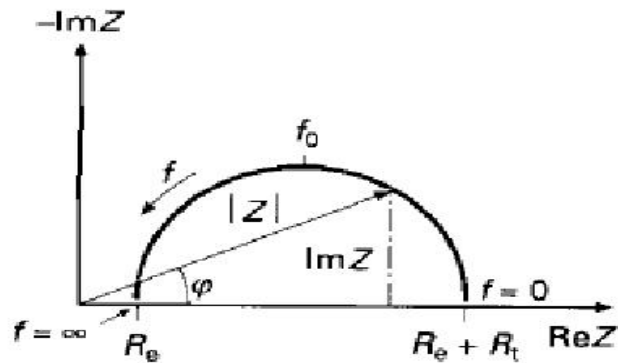


Figure III.8 : Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

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 :

$$2 f_0 R_t C_d = 1 \quad (\text{III.3})$$

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 $Z_C = -j / C$;
- * L'inductance d'impédance $Z_I = j L$.

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 fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

III.5.5.1. 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.

III.5.5.1.1. 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.

III.5.5.1.2. 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 [4-6] 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.

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 (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 [90] :

- 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 (E) entre E_{HOMO} et E_{LUMO} ;
- le moment dipolaire (μ) ;
- le potentiel d'ionisation (I), $I = -E_{HOMO}$;
- l'affinité électronique (A), $A = -E_{LUMO}$;
- 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 (N) :

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

Afin de calculer la fraction des électrons transférés, une valeur théorique de l'électronégativité du cuivre a été utilisée : $\chi_{Cu} = 4.48 \text{ eV/mol}$ [91], et la dureté globale $\chi_{Cu} = 0 \text{ eV/mol}$ en supposant que pour une charge métallique $I=A$ [92] 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 de 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 infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000–25 μm), mitoyen 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 transformées 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

Chapitre IV

Résultats et discussion

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

IV.1.1. Point de fusion

IV.1.2. Spectrophotométrie UV-Visible

IV.1.3. Spectroscopie IR

IV.2. Inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine comme inhibiteur vert

IV.2.1. Etude électrochimique

IV.2.1.1. Détermination du pouvoir protecteur optimal de l'inhibiteur par les méthodes électrochimiques stationnaires

VI.2.1.1.1. Suivi des potentiels d'abandon

VI.2.1.1.2. Courbes de polarisation

VI.2.1.1.3. Résistance de polarisation

IV.2.1.2. Contrôle de l'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine par des méthodes électrochimiques transitoires

IV.2.1.2.1. Voltamétrie cyclique

IV.2.1.2.2. Spectroscopie d'impédance

IV.2.1.3. Influence des sulfures sur le pouvoir protecteur de la caféine

IV.2.1.4. Formation du film protecteur

IV.2.1.4.1. Contribution de l'oxygène

IV.2.1.4.2. Contribution du complexe Cuivre-Caféine

IV.2.1.5. Mécanisme d'adsorption de la caféine à la surface du cuivre

IV.2.1.6. Mécanisme de formation du film protecteur

IV.2.1.7. Evolution du pouvoir inhibiteur de la caféine en fonction du temps

IV.2.2. Etude quantique

IV.2.2.1. Calcule des principaux paramètres quantiques

IV.2.2.2. Calcule des charges atomiques de Mulliken

IV.2.2.3. Comparaison entre les résultats quantiques de la caféine et du BTA

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de l'étude concernant l'inhibition du cuivre en solution de chlorure de sodium à 3,5% par la caféine en utilisant les méthodes électrochimiques et quantiques.

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

VI.1.1. Point de fusion

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

VI.1.2. Spectrophotométrie UV-Visible

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

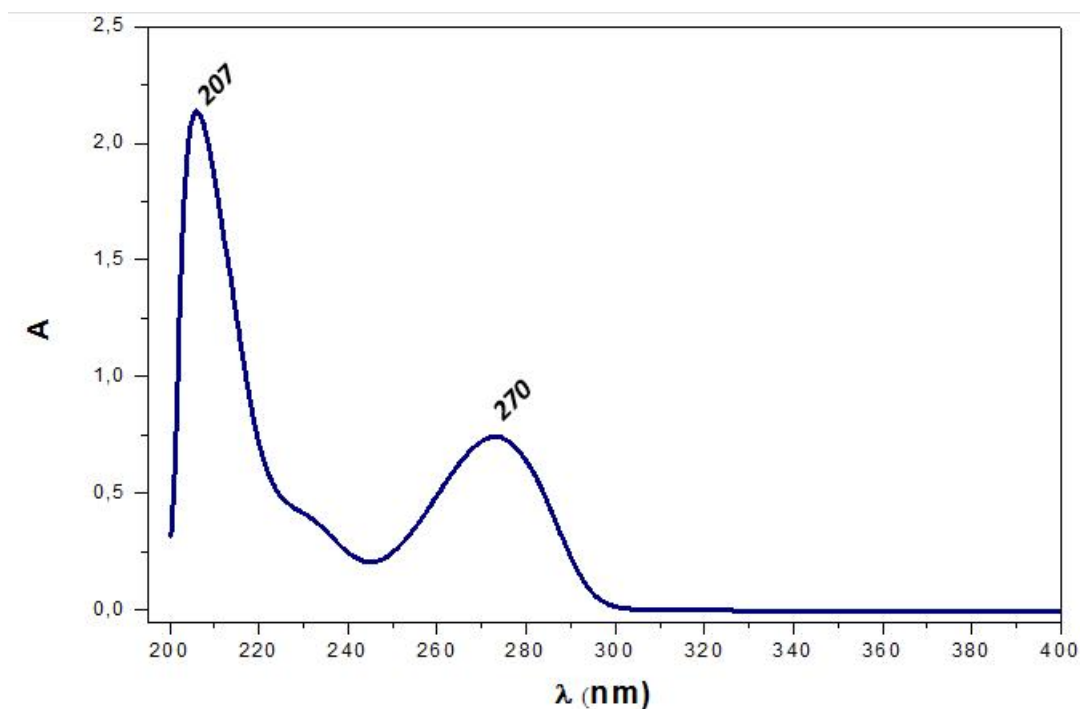


Figure VI.1 : Spectre UV de la caféine

Le spectre obtenu montre une bande d'absorbance maximale des groupes carboxyles aux environs de 207 nm, et une autre moyenne caractéristique du cycle hétérocyclique de la caféine à 270 nm.

VI.1.2. Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR de la caféine (figure IV.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 et 100 mg de bromure de potassium (KBr).

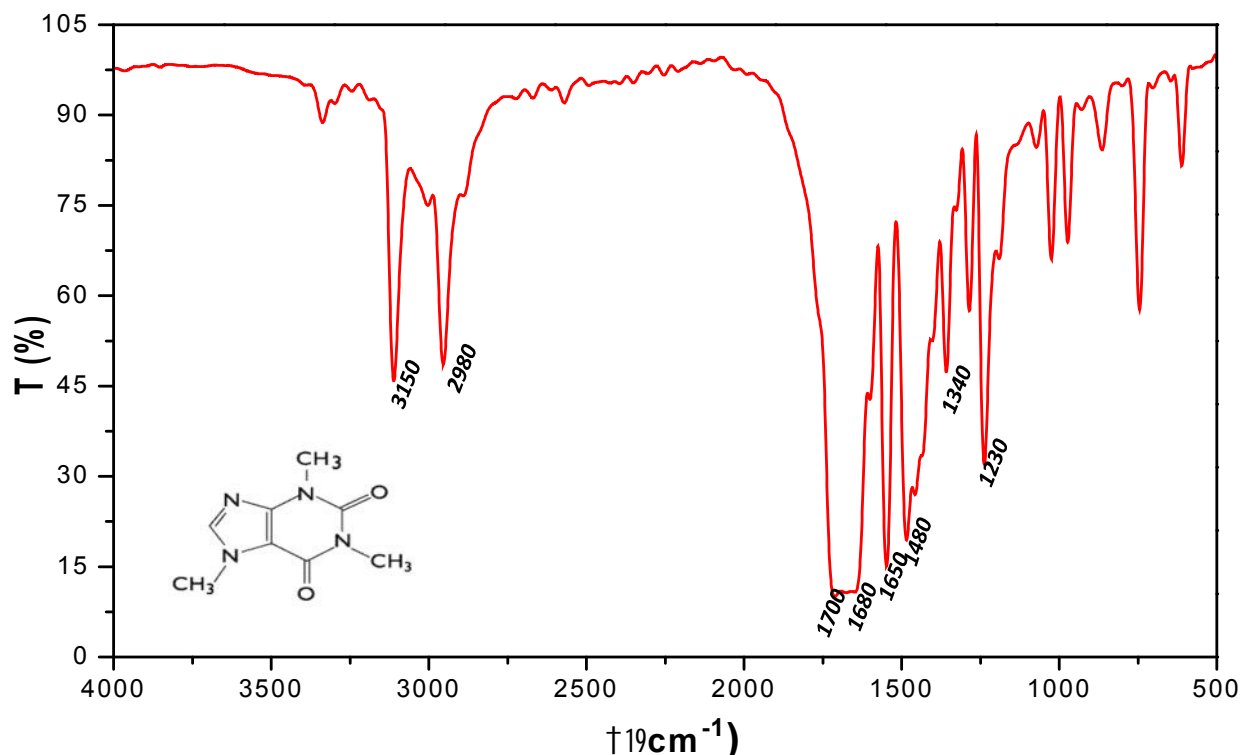


Figure VI.2 : Spectre IR de la caféine

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

Tableau IV.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

IV.2. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu chloruré par la caféine

IV.2.1. Etude électrochimique

Cette partie est dévolue à l'étude de l'effet inhibiteur de la caféine sur la corrosion du cuivre immergé dans une solution chlorurée de NaCl à 3,5%.

Le calcul des paramètres électrocinétiques par le biais des méthodes électrochimiques ainsi que la détermination de quelques grandeurs thermodynamiques, nous ont permis d'interpréter les résultats recueillis lors de notre étude.

IV.2.1.1. Détermination du pouvoir protecteur optimal de l'inhibiteur par les méthodes électrochimiques stationnaires

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 [93]. 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.2.1.1.1. Suivi des potentiels d'abandon avec différentes concentrations

Nous avons relevé les potentiels pris par l'électrode en circuit ouvert pendant 20 minutes d'immersion. La figure IV.3 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps pour différentes concentrations molaires de l'inhibiteur (de 0 à $15 \cdot 10^{-3} \text{M}$)

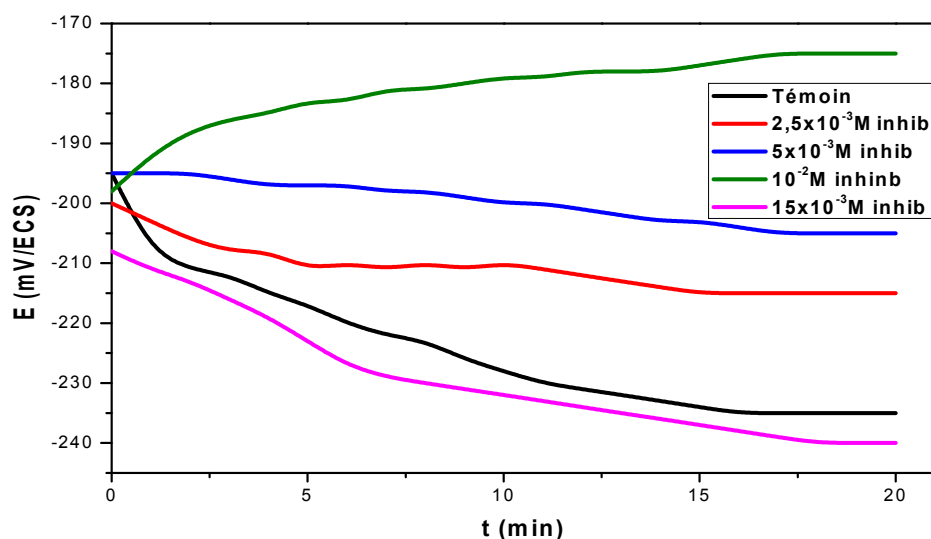


Figure IV.3 : OCP du cuivre dans NaCl à 3,5% sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur

Selon l'allure de l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans addition de l'inhibiteur, nous notons une diminution du potentiel avec le temps d'immersion pour atteindre après 15 minutes d'immersion, une valeur quasi-stationnaire de l'ordre de -235 mV/ECS, au-delà de cette durée, nous pouvons dire que l'électrode se trouve au potentiel d'abandon.

Pour les essais réalisés en présence d'inhibiteur, on observe une diminution du potentiel de même allure que l'essai à blanc, pour les concentrations $2,5 \times 10^{-3} \text{M}$, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ et $15 \times 10^{-3} \text{M}$ alors que pour la concentration de 10^{-2}M , le potentiel augmente considérablement jusqu'à se stabiliser après 15 min à une valeur de -175 mV/ECS.

L'allure des essais réalisés sans l'addition de l'inhibiteur et avec addition de $2,5 \times 10^{-3} \text{M}$, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ et $15 \times 10^{-3} \text{M}$ de l'inhibiteur se traduit par une dissolution du métal, par contre pour l'essai réalisé en additionnant 10^{-2}M de l'inhibiteur, le métal réagit différemment en formant une couche protectrice de ses produits de corrosion combiné à l'action inhibitrice de la caféine.

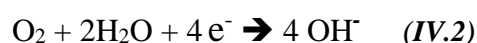
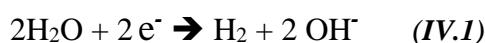
IV.2.1.1.2. Courbes de polarisation

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.4).

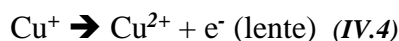
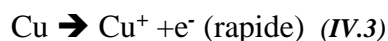
Les paramètres électrochimiques sont indiqués dans le tableau IV.2.

Il apparait clairement dans la figure IV.4 que les densités du courant anodique et cathodique 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 [94] 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 :



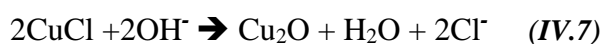
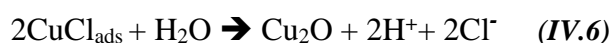
D'un autre côté, la réaction anodique du cuivre pur dans une solution de NaCl est la dissolution du Cu en Cu^+ et Cu^{2+} comme suit [95] :



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.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 supérieur d'atacamite se forme selon la réaction IV.9

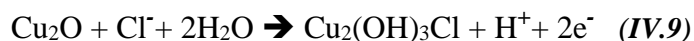


Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans 3,5% de NaCl avec différentes concentrations de caféine

C (10^{-3} M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{Y}$)	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

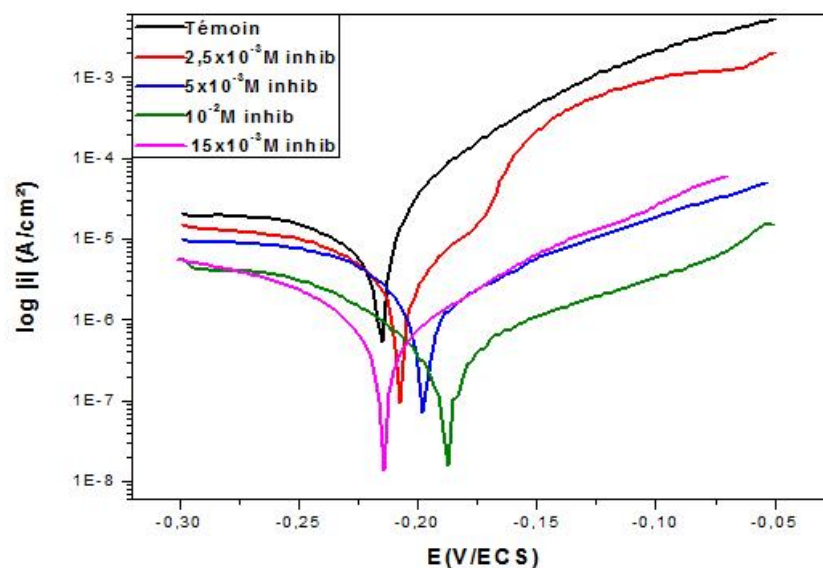


Figure IV.4 : Courbes de polarisation du cuivre dans 3,5 de NaCl, sans et avec différentes concentrations de caféine

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 densités de 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^{-2}M . 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, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur.

IV.2.1.1.3. Résistance de polarisation.

La résistance de polarisation est tirée de la courbe tracée au voisinage de la courbe du potentiel libre obtenue après sa stabilisation et avec une vitesse de balayage de 10 mV/min.

Les résultats obtenus des résistances de polarisation en fonction des concentrations de la caféine sont regroupés dans le tableau IV.3 et représentés par la figure IV.5.

L'efficacité inhibitrice est déterminée à partir des valeurs de la résistance de polarisation R_p à différentes concentrations de la caféine, par la relation suivante :

$$E_i\% = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) * 100 \quad (\text{IV.10})$$

Où R_p° et R_p représentent respectivement les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau IV.3 : Résistances de polarisation du cuivre à différentes concentrations de la caféine

C ($\times 10^{-3}M$)	R_p ($k \cdot cm^2$)	V_{corr} ($\mu m/Y$)	E_i (%)
Témoin	1,042	31,96	0
2,5	3,184	10,11	68
5	7,176	5,08	83
10	32,475	1,08	96
15	10,7	3,05	88

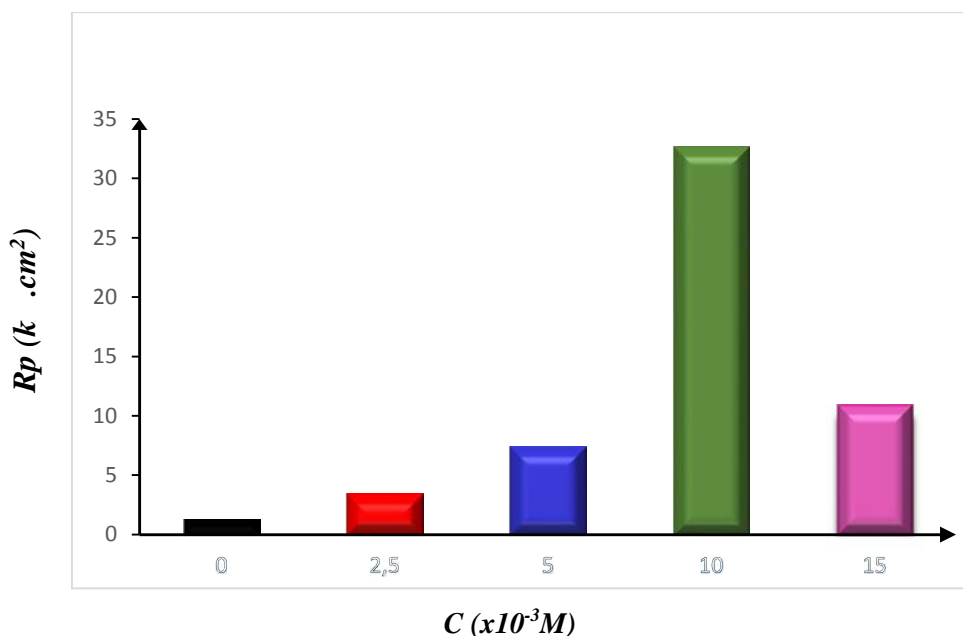


Figure IV.5 : Résistances de polarisation du cuivre à différentes concentrations de la caféine

D'après les résultats obtenus on remarque une augmentation de la résistance de polarisation avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à une valeur critique puis elle diminue. La concentration de $10^{-2}M$ présente la meilleure résistance du cuivre qui est de l'ordre de $32.475 k \cdot cm^2$ avec une protection inhibitrice de 96 %. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'à des concentrations insuffisantes en caféine le taux de recouvrement de la surface métallique est faible. Le métal est alors attaqué sur des sites préférentiels (non recouverts) ; dès que la concentration devient suffisante nous assistons à une augmentation de la résistance de polarisation et une diminution du courant de corrosion.

Au-delà de cette valeur, la résistance de polarisation baisse, donc l'attaque est accélérée.

IV.2.1.2. Contrôle de l'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine par des méthodes transitoires

IV.2.1.2.1. Voltamétrie cyclique

Les cycles pour les différentes concentrations de la caféine ont été obtenus en imposant une vitesse de balayage de 1.5mv/S. Le voltammogramme obtenu dans la solution sans inhibiteur est proposé à titre de référence.

On effectue un balayage en potentiel du domaine cathodique vers le domaine anodique jusqu'à un potentiel déterminé puis retour au point de départ en conservant la même vitesse.

Généralement [96], l'hystérésis d'une polarisation cyclique peut fournir des informations sur la sensibilité à la corrosion localisée par piqûres et la reconstitution du film après endommagement

La figure IV.6 présente les cyclovoltampérogrammes du cuivre avec et sans inhibiteur.

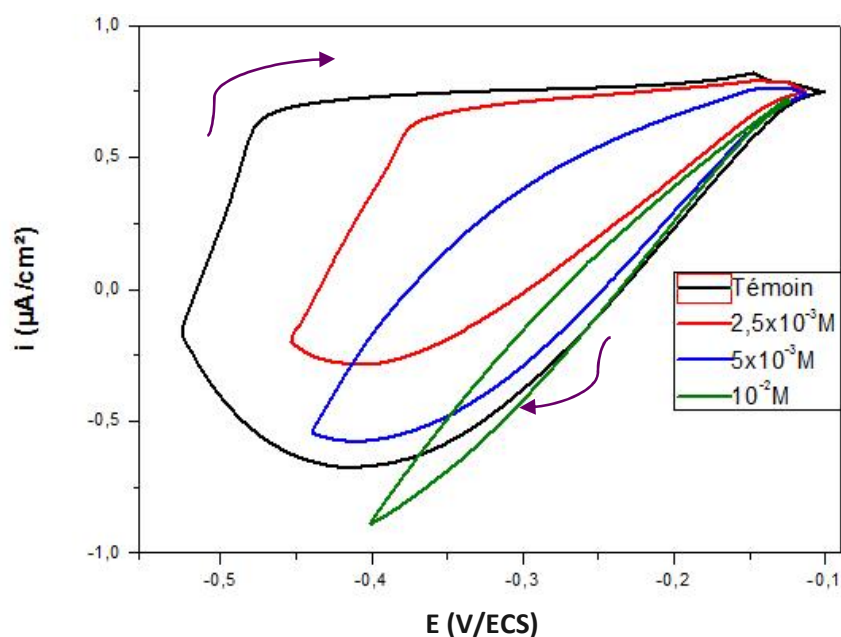


Figure IV.6 : Courbes de voltammétrie cyclique du cuivre dans NaCl à 3,5% avec et sans Caféine

L'examen des courbes de voltammétrie cyclique du cuivre immergé dans NaCl à 3,5% avec et sans inhibiteur (caféine) montre que le tracé des hystérésis indique des surfaces différentes.

Une surface faible entre les courbes ascendantes et descendantes est le signe d'un faible pouvoir corrosif [97].

La courbe de référence indique que le cuivre, sans protection, est très sensible à la corrosion localisée par piqure dans NaCl à 3,5%. L'augmentation de l'hystérésis démontre cette susceptibilité [98]. Celle-ci est bloquée en fonction de la concentration de l'inhibiteur ajouté.

Le film protecteur le plus stable est obtenu avec l'introduction de 10^{-2} M de caféine ayant donné le meilleur taux d'inhibition (96%) correspondant à une plus faible surface de l'hystérésis.

IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance

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'impédance électrochimique [99] 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 résistance du film (R_f) ainsi qu'à sa capacité (C_f) et à la capacité de la double couche (C_{dl}) 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 [100]

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

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad (IV.11)$$

La capacité du film en fonction de sa résistance est aussi calculée en utilisant la même équation

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

Le modèle du circuit électrique équivalent (CEE) selon Randles employé pour ce système est représenté dans la figure IV.11.

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 respectivement dans les figures IV.7, et IV.8.

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 au mécanisme de transfert de charge [101], 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.

Lorsque la concentration de la caféine passe de $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$ à 10^{-2}M , 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.

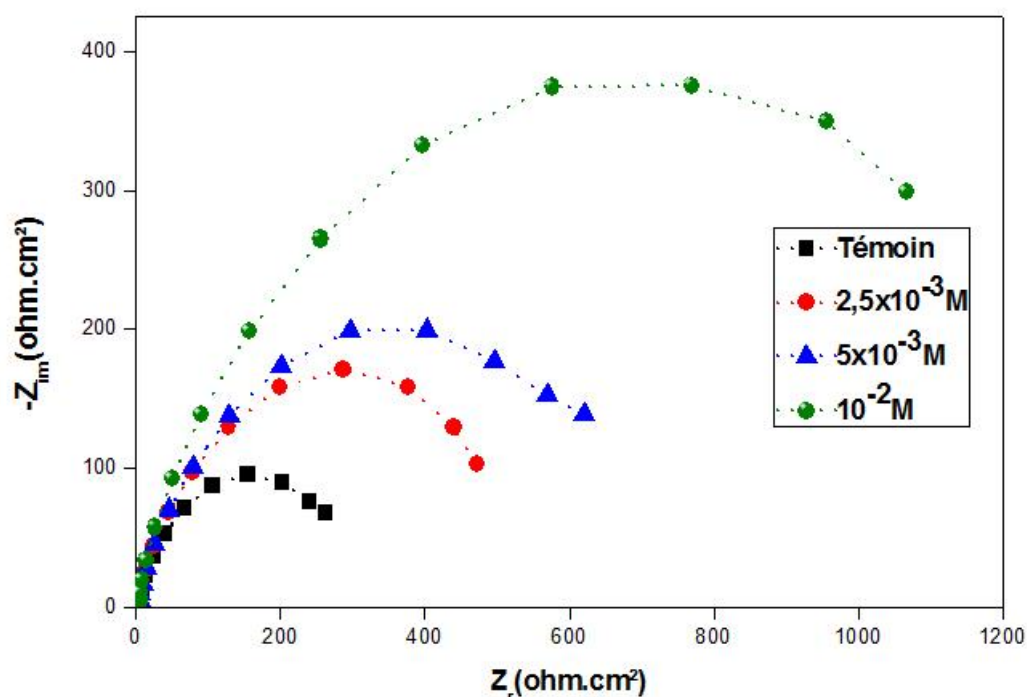


Figure IV.7 : Diagramme d'impédance de Nyquist obtenue pour le cuivre dans NaCl à 3,5% en absence et en présence de différentes concentrations de la caféine

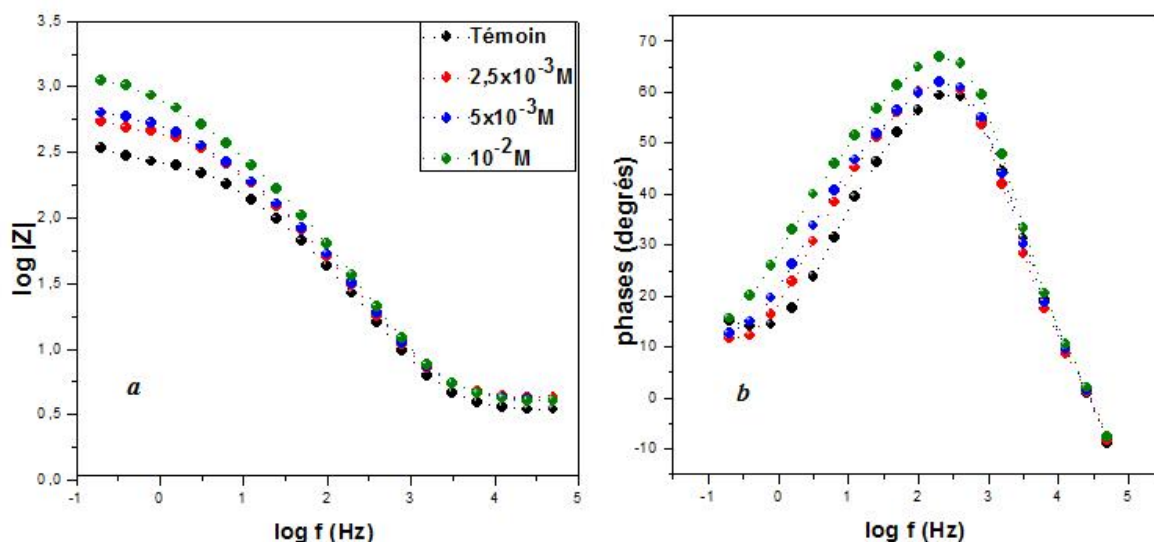


Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour le cuivre dans NaCl à 3,5% en absence et en présence de différentes concentrations de la caféine,

(a) Représentation de la phase en fonction de $\log(f)$

(b) Représentation du module en fonction de $\log(f)$

Selon le diagramme de Bode, une première constante de temps est détectée, pour les concentrations en inhibiteur et elle peut être associée au transfert de charge à l'interface.

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 et il peut être associé à l'apparition de la deuxième constante de temps attribuable à la contribution du film.

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 d'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.10 :

$$E_{R_{ct}} \% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (IV.12)$$

Où R_{ct}^0 et R_{ct} 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.4 :

Tableau IV.4 : Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 3,5% de NaCl sans et avec différentes concentrations de caféine

C(x10 ⁻³ M)	R _e (ohm.cm ²)	C _f (μF.cm ⁻²)	R _f (ohm.cm ²)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	E _{Rtc} (%)
Témoin	6,466	42,2	123,3	190,1	280	-----
2,5	4,532	39,93	204,6	126	564	50
5	3,998	34,69	356,5	108	742	62
10	3,65	25,1	370	98,37	1397	81

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 81% pour une concentration de 10⁻²M de la caféine. La résistance du film a augmenté tandis que sa capacité a diminué.

Les évolutions des paramètres C_{dl} et R_{tc} en fonction des concentrations de la caféine sont décrites sur la figure IV.9 et celles de C_f et R_f sur la figure IV.10.

Les analyses de ces évolutions respectives permettent de proposer des interprétations concernant l'efficacité de l'inhibiteur.

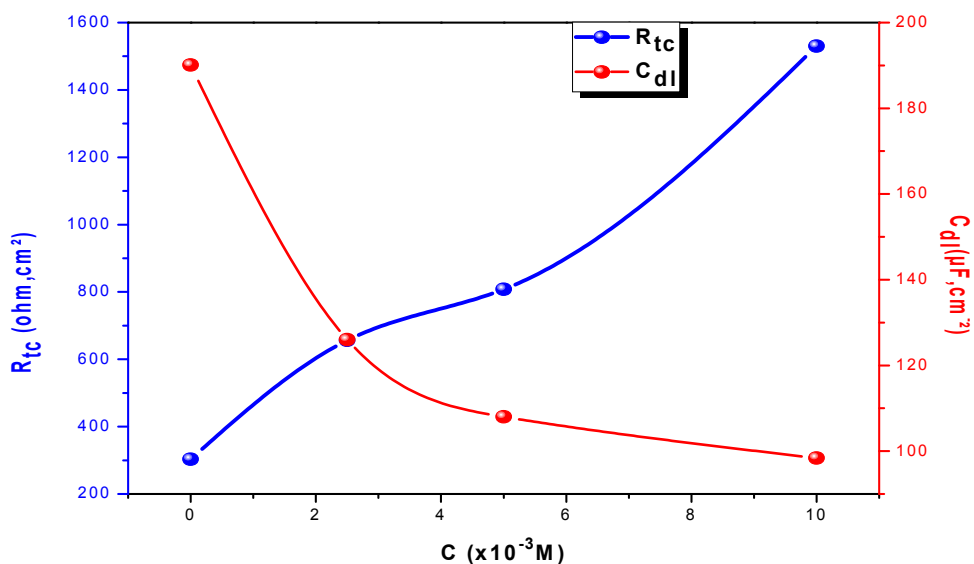


Figure IV.9 : Évolution des résistances de transfert de charges et des capacités de la double couche en fonction de la concentration de la caféine

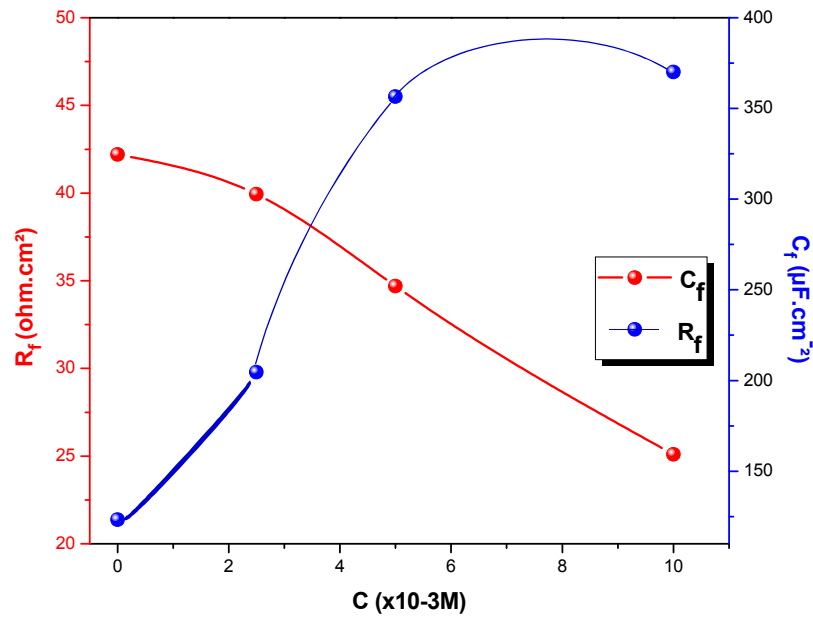


Figure IV.10 : Évolution des résistances du film et de ses capacités en fonction de la concentration de la caféine

R_f correspond à la résistance du transfert ionique à travers les pores du film, elle augmente avec la concentration de la caféine : cette évolution est due à l'absence de pénétration de l'électrolyte dans les pores du film. Conjointement à ce phénomène, la diminution de la capacité du film C_f serait liée à une augmentation de l'épaisseur du film donnée par l'expression :

$$C_f = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad (IV.13)$$

Où

e est l'épaisseur du film ;

S est la surface active de l'électrode ;

ϵ_0 est la constante diélectrique ;

ϵ est la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{F.cm}^{-2}$).

Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface du cuivre [102]

L'interprétation physique de R_f et C_f est en accord avec les évolutions respectives de R_{lc} et C_{dl} durant les essais. En effet, la diminution régulière de la valeur de la C_{dl} avec l'augmentation de R_{lc} indique la diminution du processus de corrosion. Cette observation montre

que les pores du film inhibiteur ne sont pas ouverts à la surface active, le film est alors compacte et imperméable.

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 de la figure IV.11 :

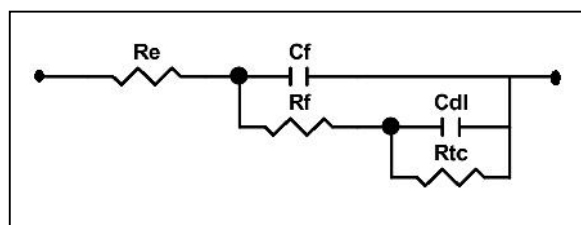


Figure IV.11 : Schéma du circuit électrique équivalent pour les hautes fréquences du système étudié

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 la capacité de la double couche (C_{dl}) et la résistance de transfert de charge (R_{tc}).

IV.2.1.3. Influence des sulfures sur le pouvoir protecteur de la caféine

La présence des sulfures dans l'eau de mer même en très faibles concentrations contribue à la dégradation du cuivre et de ses alliages [103]. 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 (Na_2S) dans notre solution de NaCl à 3,5%.

L'évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps des solutions contaminées et non par les sulfures en présence et en l'absence de la caféine (10^{-2}M) est représentée dans la figure IV.12.

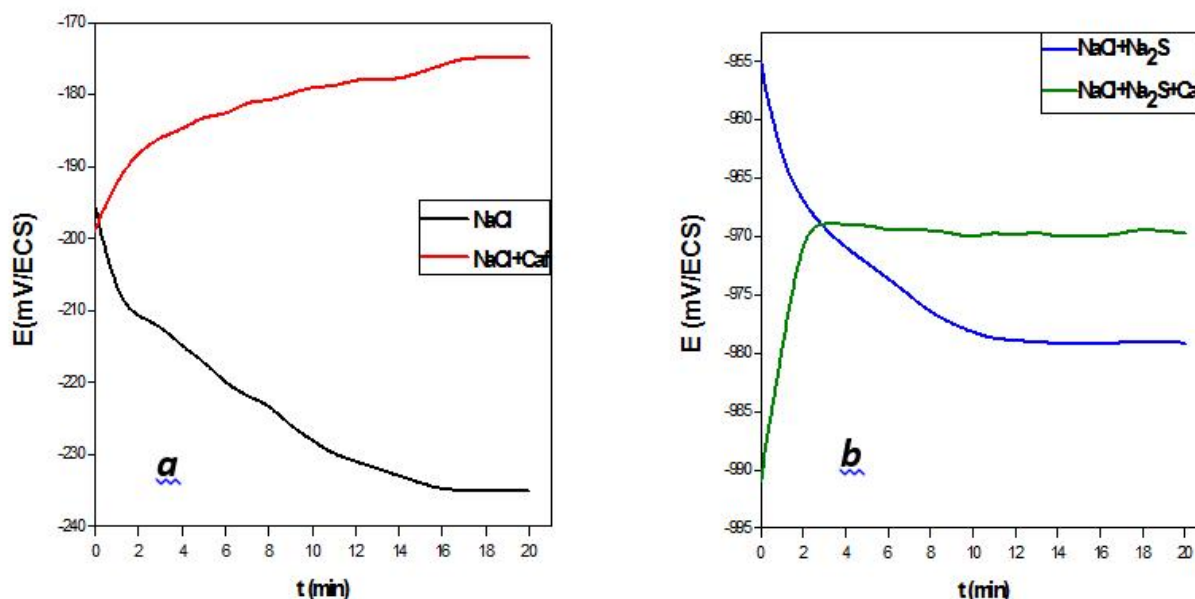


Figure IV.12 : OCP du cuivre en milieu chloruré en présence et en l'absence de la caféine : (a) exempt de sulfures, (b) contaminé par les sulfures

L'examen des courbes des potentiels d'abandon en fonction du temps montre que :

➤ Sans addition des sulfures, nous notons une diminution du potentiel d'abandon en l'absence de la caféine qui se stabilise après 16 min d'immersion à une valeur de -235mV/ECS due à la formation d'une couche protectrice de ses produits de corrosion, tandis qu'en présence de la caféine, il y a anoblissement du potentiel d'abandon qui se stabilise après 15 min d'immersion à -175mV/ECS due à la formation d'une couche protectrice provoquée par l'action inhibitrice de la caféine.

➤ Pour les essais des solutions chlorurées contaminées par les sulfures nous notons une baisse continue du potentiel d'abandon en absence de la caféine qui se stabilise après 10 minutes d'immersion vers -980mV/ECS, alors qu'en présence de la caféine le potentiel d'abandon s'inverse pour se stabiliser après 5 minutes d'immersion vers la valeur de -969mV/ECS ce qui prouve l'action inhibitrice de la caféine.

La présence des sulfures, avec ou sans inhibiteur, a déplacée les potentiels d'abandons vers des valeurs plus négatives.

Les mesures de chronopotentiométrie sont suivies par le tracé, en régime potentiodynamique des courbes de polarisation après 20 minutes de stabilité du potentiel libre. 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.13) présente, les courbes de polarisation relatives au comportement du Cuivre en milieu chloruré contaminé ou non par les sulfures en présence et en l'absence de la caféine dans les conditions expérimentales précitées, le tableau IV.5 résume les données obtenues à partir de ces courbes.

Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans des solutions chlorurées contaminée et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine ($10^{-2}M$)

Solution	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($k \cdot \text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{Y}$)	E_i (%)
NaCl	215.17	12.22	1.042	31.96	-----
NaCl+inhib	187.09	0.42	32.475	1.08	96
NaCl+Na ₂ S	983	39.61	0.125	102.72	----
NaCl+ Na ₂ S+inhib	980	5.86	1.39	15.2	85.2

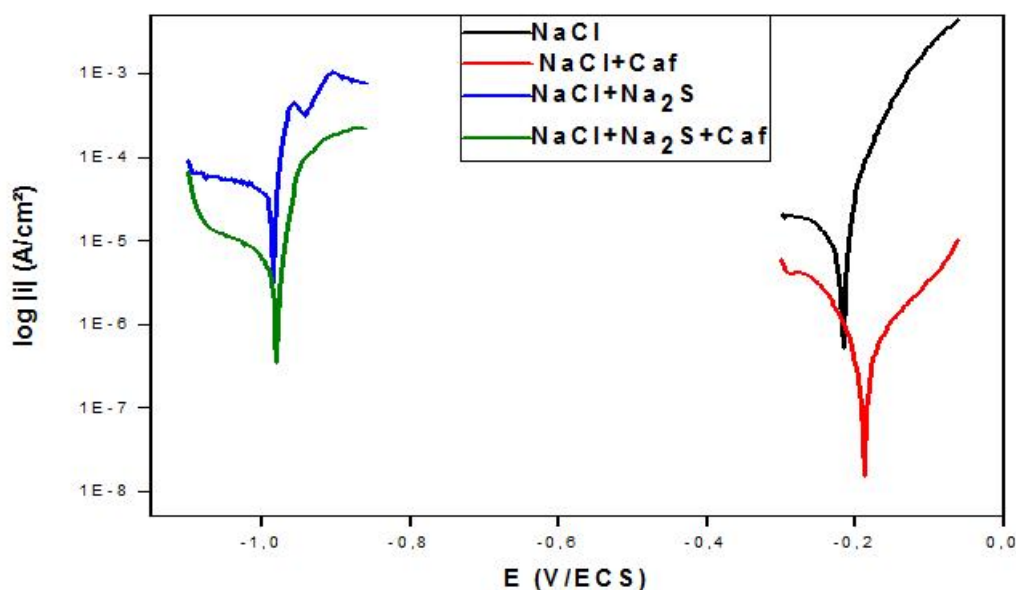


Figure IV.13 : Courbes de polarisations du cuivre dans des solutions chlorurées contaminées et exemptes de sulfures en présence et en absence de la caféine ($10^{-2}M$)

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 densités 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.2.4. Formation du film protecteur

IV.2.4.1. Contribution de l'oxygène

Nous avons déjà constaté que la courbe de polarisation du cuivre dans NaCl à 3,5% se caractérise par un large plateau cathodique associé à la réduction d'oxygène.

Dans ce travail, nous voulons préciser le rôle joué par l'oxygène dissout dans le milieu. Son élimination s'opère en ajoutant du sulfite de sodium (Na_2SO_3) en faible quantité, selon la réaction suivante :



L'étude en milieu désaéré a permis de recueillir des informations supplémentaires sur la nature du film formé à l'interface. Ces informations ont pu être recueillies grâce à l'évolution des potentiels libres en milieu désaéré en présence ou en absence de la caféine.

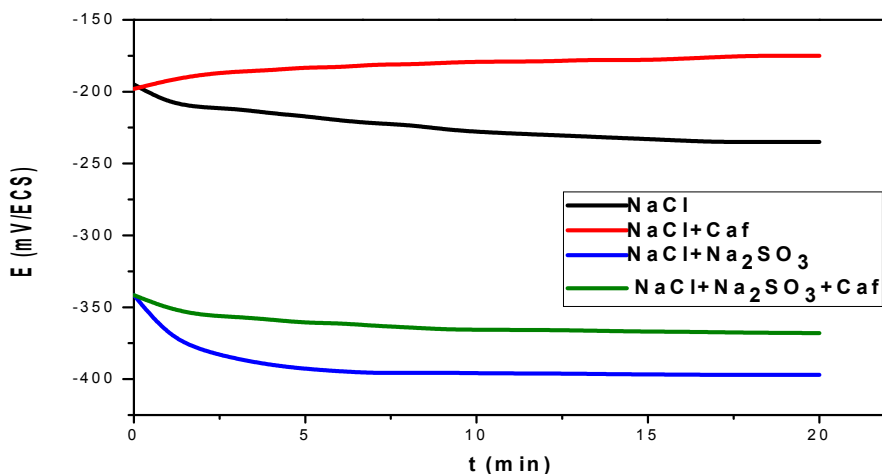


Figure IV.14 : OCP du cuivre dans NaCl à 3,5% avec et sans caféine en milieux aéré et désaéré

Comme cela a été vu précédemment, en milieu aéré, le potentiel en circuit ouvert de la solution inhibée ou non, reflète la formation d'un film protecteur renforcé par l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique, lui conférant cette allure caractéristique vers des valeurs plus nobles.

En milieu désaéré non inhibé, le potentiel en circuit ouvert diffère totalement. Ses valeurs diminuent sensiblement pour se stabiliser aux environs de -397mV/ECS . Le matériau n'a aucune protection et il est dissout fortement.

L'addition de 10^{-2}M de caféine indique la formation d'un film protecteur qui a un potentiel stabilisé (-367mV/ECS) inférieur à celui de la solution aérée inhibée (-175mV/ECS).

Ainsi, l'oxygène dissout en solution est un facteur indispensable pour la formation du film protecteur. Ce dernier nécessiterait, pour sa formation, des oxydes-hydroxydes de cuivre issu de la dissolution de l'électrode métallique. A noter aussi que les ions hydroxydes proviennent de la réduction d'oxygène.

Il a été établi par la littérature [104] que le produit de corrosion formé à la surface des alliages du cuivre dans l'eau de mer constitue une couche protectrice homogène adhérente composée principalement de Cu_2O , $\text{Cu}.\text{Cl}_2.3\text{Cu}(\text{OH})_2.3\text{H}_2\text{O}$. et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Afin de mieux comprendre le phénomène de formation du film protecteur nous avons poursuivi l'étude en milieux aéré et désaéré par le tracé des courbes de polarisation, les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.15 et résumés dans le tableau IV.6

Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques du cuivre dans 3,5% NaCl aéré et désaéré inhibé et non inhibé par la caféine.

Solution	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k} \cdot \text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{Y}$)
Aérée et non inhibée	216	12,22	1,04	31,69
Désaérée et non inhibée	403	15,83	1,60	41,1
Aérée avec 10^{-2}M Caféine	187	0,42	32,5	4,35
Désaérée avec 10^{-2}M caféine	381	11,72	39	30,93

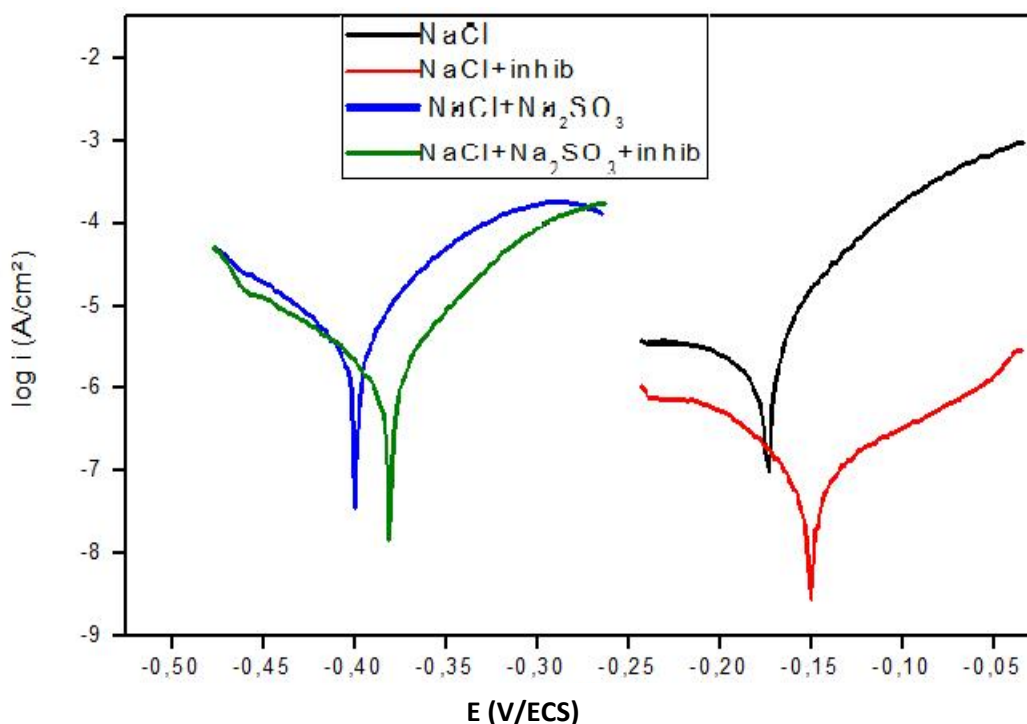


Figure IV.15 : Courbes de polarisation du cuivre dans 3,5% NaCl aéré et désaéré.

Le cuivre se comporte mieux en solution aérée qu'en solution désaérée. L'apport de l'oxygène dans la formation du film protecteur est incontournable. Il assure une meilleure protection. La présence de l'oxygène et de la caféine a un effet synergique sur l'efficacité de la protection du cuivre en milieu chloruré.

IV.2.4.2. Contribution du complexe cuivre-caféine

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à des groupements insaturés covalent appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C-S ...).

Le spectre UV-visible de la caféine examiné en milieu chloruré avec ajout d'ions cuivre(II) (figure IV.16) nous permet de constater que l'addition de Cu^{2+} provoque un effet hyperchrome c'est-à-dire une augmentation de l'intensité des absorbances caractéristique du spectre avec un léger décalage de ces bandes.

Il est à remarquer que les spectres UV de la caféine dans l'eau et dans une solution chloruré sont superposables.

Ce résultat met en évidence la formation de complexes de type Cu(II)–caféine en solution, à la surface métallique. Ainsi, la molécule de l'inhibiteur étudié est adsorbée physiquement à la surface du cuivre en formant vraisemblablement une couche mono-moléculaire d'un complexe suite à l'interaction entre les ions du cuivre et les molécules d'inhibiteurs protégeant ainsi le métal contre la corrosion.

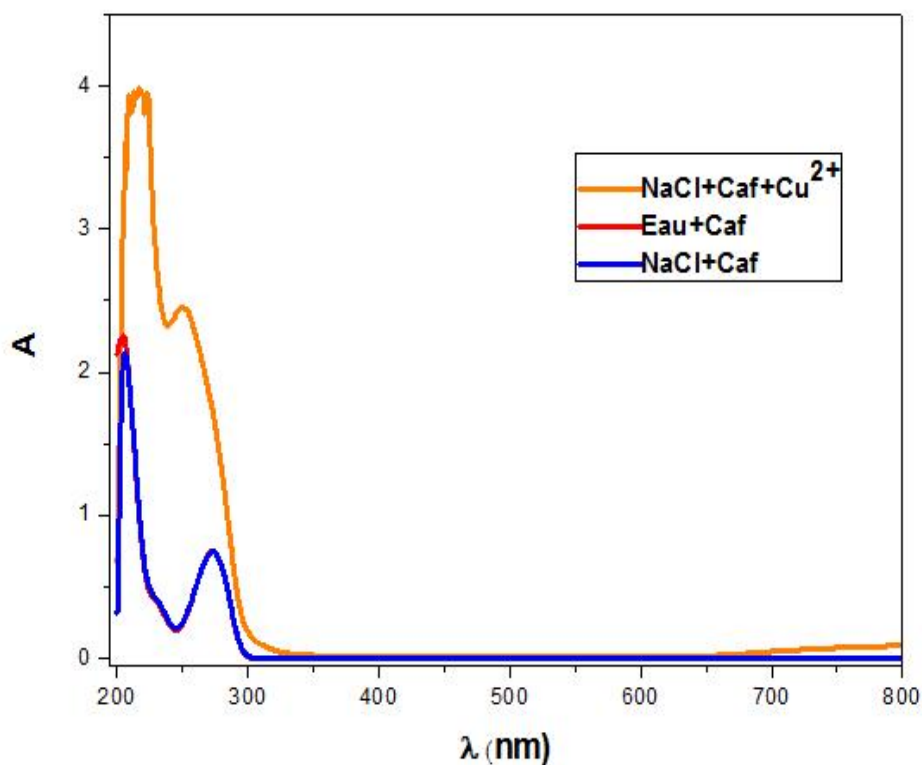


Figure.IV.16 : Spectre UV-Visible de la caféine dans : l'eau, NaCl, et NaCl+Cu²⁺

IV.2.6. 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 [105].

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 peuvent 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 définie par la relation (IV.15) :

$$\theta = \frac{I^{\circ}corr - I_{corr}}{I^{\circ}corr} \quad (IV.15)$$

Où : $I^{\circ}corr$ 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.

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.7 : Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorption 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.16 :

$$\frac{O}{1 - \theta} = KC \quad (IV.16)$$

Après réarrangement on obtient l'équation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (IV.17)$$

Où C est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, K la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

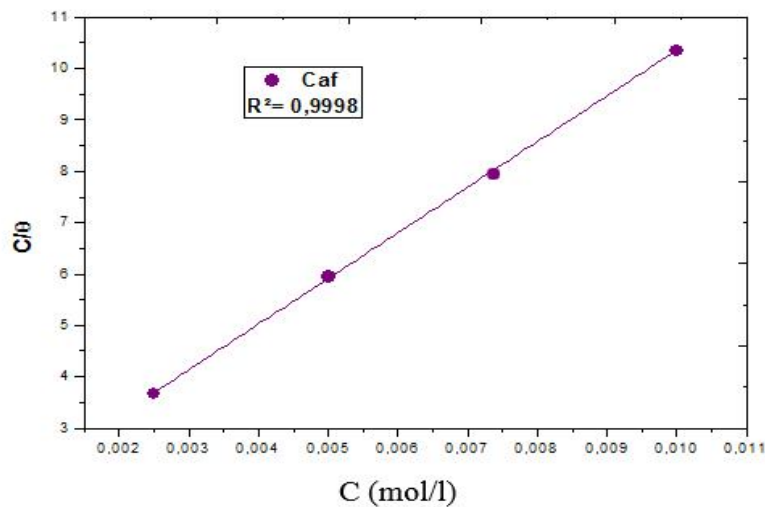


Figure IV.17 : Isotherme de LANGMUIR du cuivre dans NaCl à 3,5% en présence de différentes concentrations de la caféine à 20°C

k est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (G°_{ads}) par l'équation IV.18 suivante [106] :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{ads}}{RT}\right) \quad (IV.18)$$

Où:

R : la constant 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}) [107].

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

Les données thermodynamiques obtenues pour la caféine, en utilisant l'isotherme de Langmuir sont regroupées dans le tableau IV.8 suivant :

Tableau IV8 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de la caféine sur le cuivre

$C(\times 10^{-3}M)$	R^2	$K (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1})$	$G^{\circ}_{ads} (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
2,5	0.9998	819.51	-23.73
5	0.9998	1179.31	-26.20
10	0.9998	3025	-28.73

La valeur négative de l'enthalpie libre standard d'adsorption G°_{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 G°_{ads} , voisines de $-20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de $-40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [108].

Dans notre cas on peut dire que la caféine est physisorbée ($G^{\circ}_{ads} -20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) spontanément ($G^{\circ}_{ads} < 0$) à la surface du cuivre.

IV.2.4.6. Mécanisme de formation du film protecteur

A la lumière de tous les résultats obtenus, il apparaît clairement que la caféine, inhibe la corrosion du cuivre en milieu chloruré par une adsorption physique.

En effet, Il est bien connu qu'en milieu chloruré la surface métallique se charge positivement, il s'en suit alors une adsorption des anions chlorures (Cl^-) qui chargent ainsi négativement la surface active du métal, ce processus facilite l'adsorption de la caféine, par des liaisons électrostatiques sur la surface du cuivre. Nous pouvons supposer que les molécules de

la caféine se placent perpendiculairement à la surface du métal assurant ainsi un faible recouvrement de la surface aux plus faibles concentrations ($2,5 \times 10^{-3} \text{M}$ et $5 \times 10^{-3} \text{M}$), ce n'est qu'à partir de la concentration de 10^{-2}M que cet inhibiteur est efficace.

La caféine s'adsorbe aussi à la surface du cuivre à l'aide des électrons non appariés des atomes d'azote et d'oxygène à l'aide des électrons π des doubles liaisons de sa structure chimique.

Nous illustrons dans la figure IV.18 une représentation schématique du mécanisme d'adsorption de la caféine protonée sur la surface du cuivre.

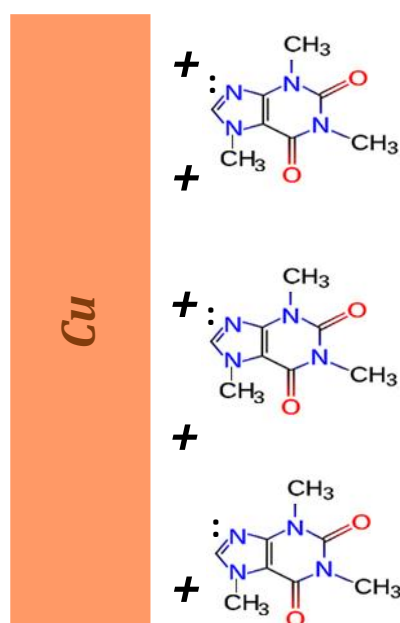


Figure IV.18 : Mécanisme de formation du film protecteur à la surface du cuivre

IV.2.7. Evolution du pouvoir inhibiteur de la caféine en fonction du temps

Dans la suite et la fin de notre travail il nous est paru intéressant d'examiner l'effet du temps d'immersion à 20°C , sur la tenue à la corrosion du cuivre dans la solution de NaCl à 3,5% en utilisant la caféine à sa concentration optimale (10^{-2}M). Nous avons alors pu déduire l'évolution de l'effet protecteur de la caféine contre la corrosion du cuivre en fonction du temps d'immersion.

L'évolution de la résistance de polarisation linéaire en absence et en présence de la caféine (10^{-2}M), en fonction du temps d'immersion, est mise en exergue sur la figure IV.19 :

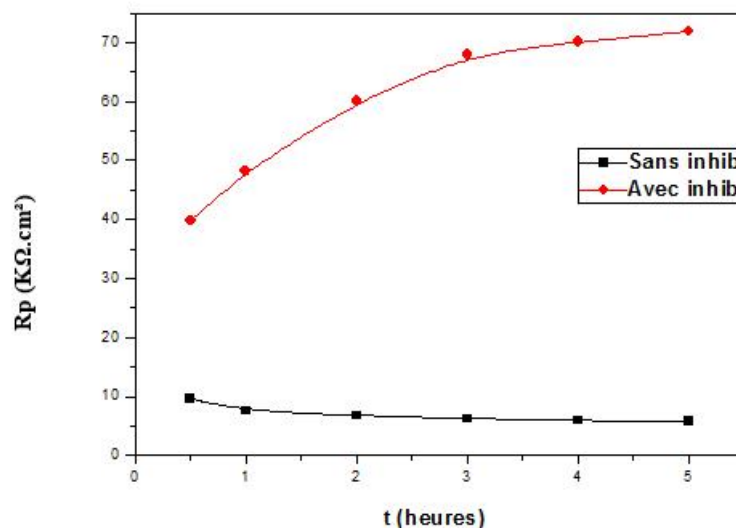


Figure IV.19 : Effet du temps d'immersion sur les courbes de résistance de polarisation linéaire en l'absence et en présence de la caféine à 20°C

Il apparaît clairement que la résistance de polarisation diminue légèrement durant les premiers instants d'immersion pour le couple Cuivre/NaCl 3,5% puis se stabilise par la suite. Ceci indique que notre métal subit une dissolution dès son immersion dans l'électrolyte d'étude conduisant à la formation de produits de corrosion qui bloquent la surface active du métal en formant un film protecteur compact.

En revanche, dans la solution inhibée, $R_p=f(t)$, présente un profil ascendant, significatif de la protection continue du matériau contre l'agressivité du milieu corrosif durant le temps d'immersion.

En examinant les résistances de polarisation linéaire, consignées dans le tableau IV.9, il est évident que c'est en présence de la caféine que l'on enregistre une augmentation de la R_p durant les cinq heures d'immersion.

Tableau IV.9 : Effet du temps d'immersion sur le pouvoir protecteur de la caféine.

t (heures)	0,5	1	2	3	4	5
Rp Sans inhib (K .cm ²)	9,58	8,2	6,98	6,25	5,9	5,8
Rp Avec inhib (K .cm ²)	39,86	48,2	60	67,98	70,12	71,87
Ei(%)	75.96	84.44	88.66	90.8	91.15	91.19

Le taux d'efficacité calculé en utilisant l'équation (IV.9), augmente durant les trois premières heures d'immersion et se stabilise par la suite aux environs de 91% (figure IV.20).

Ceci atteste de la stabilité du film, formé par la caféine sur la surface du cuivre, au cours du temps et indique que l'adsorption de la caféine sur la surface métallique se renforce pendant l'immersion.

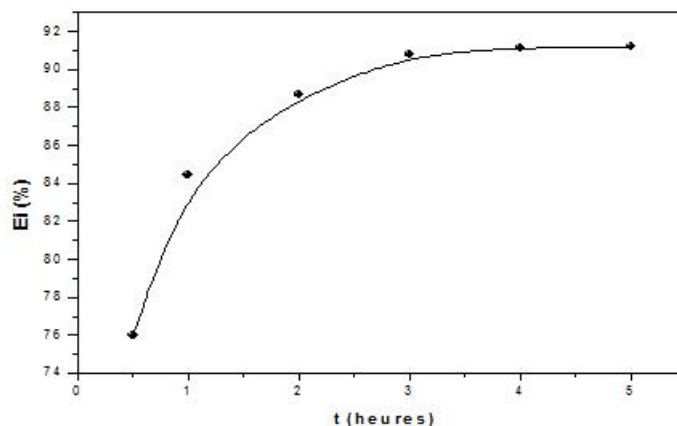


Figure IV.20 : Représentation du pouvoir inhibiteur de la caféine en fonction du temps d'immersion.

IV.2.2. Etude quantique

IV.2.2.1 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 6-31G(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.

La structure optimisée d'équilibre de la caféine est représentée dans la Figure IV.21

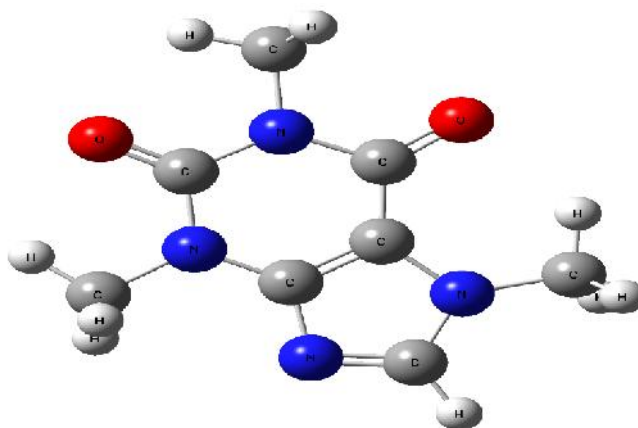


Figure.IV.21 : Structure optimisée de la caféine

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 [109].

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 milieux corrosifs [110].

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) ; tel 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 (E_{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 [111] 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 vacantes appropriées. 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 ($E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice [112].

Les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO de la caféine sont présentées dans la figure IV.22.

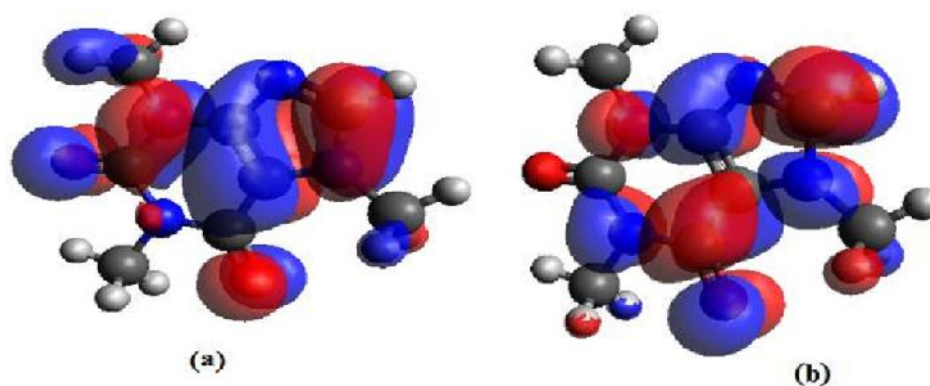


Figure IV.22 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires de la caféine
(a) HOMO et (b) LUMO, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

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 bonde 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 bonde de liaison en retour.

Les paramètres quantiques calculés sont rassemblés dans le tableau IV.10 suivant :

Tableau.IV.10 : Paramètres quantiques calculés de la caféine

paramètres quantiques	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{GAP} (eV)	μ (debye)	I (eV)	A (eV)	(eV)	N	N_{max}
Caféine	-5.97494	-0.85037	5,1245	3.8349	5.97494	0.85037	3.41266	0.20828	0.66589

Les données regroupées dans le tableau VI.10 montrent que la caféine à une grande énergie HOMO et une basse énergie LUMO, ainsi qu'une basse valeur de l'écart énergétique (E_{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 [113]. 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 covalente 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 (N) 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 [114], si la valeur de $N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice est jugée bonne. Dans notre cas, le taux de transfert de charges est égal à $N = 0.20828$ 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.2.2.2. 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 [115].

La distribution des charges Mulliken est schématisée par la figure 23 et regroupée dans le tableau VI.11

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 [116]. 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.

Tableau IV.11 : Distribution des charges Mulliken de la caféine

C1	0.217954
C 2	0.632384
N3	-0.574238
C4	0.785155
N5	-0.589707
C6	0.475287
N 7	-0.511325
C 8	0.219909
N9	-0.484067
C10	-0.315448
O11	-0.540369
C12	-0.314687
O13	-0.526597
C14	-0.321760

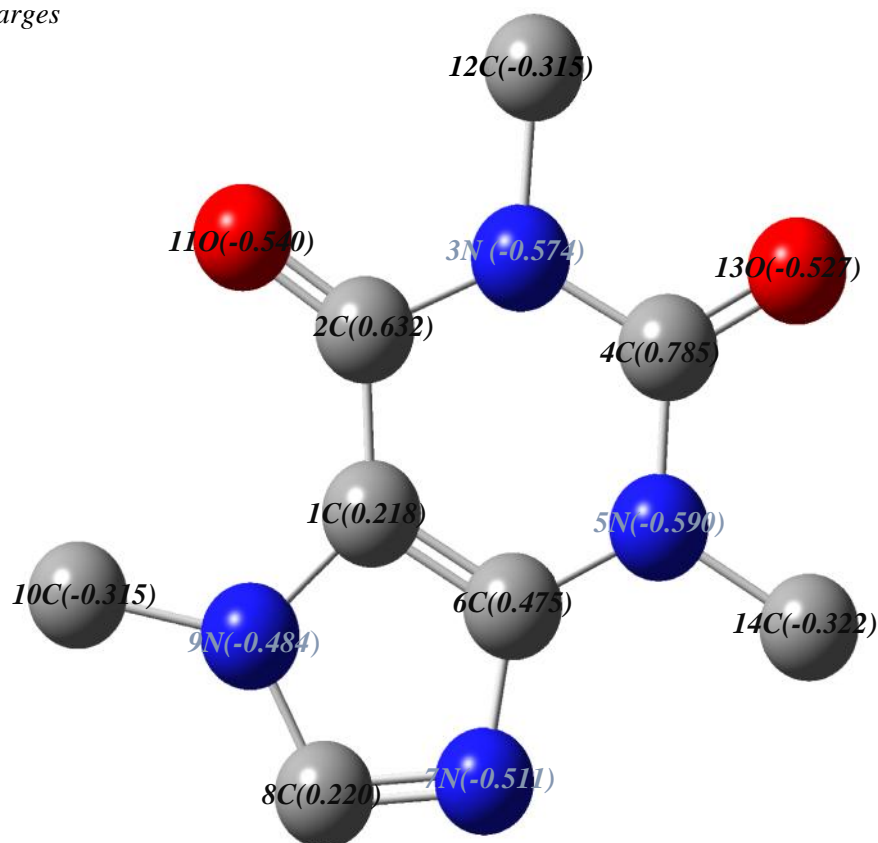


Figure VI.23 : Distribution des charges Mulliken de la caféine

IV.2.2.3. 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 selon *Poter* [24], *Chadwick et Hashemi* [25], *Modestov et coll.* [26], *Sutter et coll.* [27], *Roberts* [28], et bien d'autres auteurs qui ont étudié l'efficacité inhibitrice du BTA contre la corrosion du cuivre dans divers milieux corrosifs.

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.12

Tableau IV.12 : Paramètres quantiques calculé de la caféine et du BTA

paramètres quantiques	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{GAP} (eV)	μ (debye)	I (eV)	A (eV)	(eV)	N	N_{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 ($E_{\text{gap}}=E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) 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 E indique une plus haute stabilité du complexe formé ; le E_{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 (N) des deux inhibiteurs est inférieure à 3.6, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de N cependant, la fraction des électrons transférés de la caféine est plus grande que celle du BTA.

En analysant les résultats obtenus on peut clairement conclure 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 corréliser 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 accord avec les résultats expérimentaux de l'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine.

Conclusion

Les principales conclusions tirées de cette étude sont résumées dans les points suivants :

- La caféine peut être utilisée avec une excellente efficacité pour l'inhibition de la corrosion du cuivre immergé dans une solution de NaCl à 3,5%.
- Les essais électrochimiques transitoires d'impédance et de voltamétrie cyclique mettent en évidence la corrosion localisée par piqûre du cuivre en milieux chloruré et confirment sa protection optimale par la caféine à 10^{-2} M.
- L'oxygène et le complexe Cu(II)-Caféine contribuent à la formation du film protecteur.
- Un mécanisme d'adsorption de la caféine sur la surface du cuivre a été suggéré.
- L'effet du fort pouvoir protecteur est attribué 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.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine étant un inhibiteur vert, dans un milieu chloruré de NaCl à 3,5% 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.

La caféine extraite des feuilles de thé rouge a été testée à différentes concentrations en qualité d'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu chloruré.

Nous exposons ci-dessous les résultats les plus importants :

- 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.
- La densité du courant de corrosion diminue quelle que soit la quantité de la caféine en présence, 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 %.
- Les essais électrochimiques transitoires d'impédance et de voltamétrie cyclique mettent en évidence la corrosion localisée par piqûre du cuivre en milieu chloruré et confirment sa protection optimale par la caféine à 10^{-2}M .
- L'oxygène et le complexe Cu(II)-Caféine contribuent à la formation du film protecteur.
- Les sulfures accélèrent la corrosion du cuivre en milieu chloruré, son inhibition par la caféine à la concentration optimale (10^{-2}M) a donné une efficacité inhibitrice de 85%.
- L'adsorption de la caféine a été modélisée et suit l'isotherme de Langmuir.
- Le calcul des enthalpies libres standard d'adsorption G°_{ads} met en valeur une adsorption physique et spontanée de la caféine sur la surface du cuivre.

- Lors des immersions de courte durée (5heures), le taux d'efficacité de la caféine augmente d'abord puis se stabilise durant le reste des essais. Ceci témoigne de la stabilité du film protecteur formé ; la caféine a renforcé la couche protectrice pour la rendre plus compacte.

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.

PERSPECTIVES

- Elargir le domaine d'investigation de la caféine aux alliages du cuivre ;
- Etudier l'inhibition de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieux acides et principalement dans l'acide nitrique ;
- Confirmer la nature et la morphologie du film protecteur.

Références Bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] El-Sayed M. Sherif, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2832 – 2845.
- [2] I.B. Obot, E.E. Ebenso, I. A. Akpan, Z. M. Gasem, Ayo S. Afolabi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 12874 – 12883.
- [3] I.B. Obot, E.E. Ebenso, I. A. Akpan, Z. M. Gasem, Ayo S. Afolabi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1978 – 1996
- [4] E. Stoyanova, S.D. Peyerimhoff, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1365.
- [5] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mat. Chem. Phys.* 105 (2007) 1.
- [6] C.C. Zhan, J. A. Nichols, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 4184.
- [7] I.N. Putilova., S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic corrosion Inhibitors*, Pergamon, Oxford, (1960).
- [8] H. E. Waldrip, *Present Day Aspect of Condensate Well Corrosion. Corrosion*, vol. 4, pp. 611-618, (1948).
- [9] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris) 1963.
- [10] Dominique ARNAUD, Jean BARBERY, Roger BIAIS, Bernard FARGETTE, Pierre NAUDOT, « Propriétés du cuivre et de ses alliages » M 430 pp 26, 27.
- [11] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. *Mécanique et ingénierie des Matériaux*. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.
- [12] Magaly HENRIQUEZ GONZALEZ thèse de doctorat : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ » l'Institut National Polytechnique de Toulouse 2011.
- [13] Ouarda Dob mémoire de magistère : « formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » université de skikda 2008, pp 28.
- [14] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12*, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [15] Ing. Florina CONSTANTIN thèse de doctorat : « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », institut national des sciences appliquées de Lyon-France, pp 27.
- [16] Christian. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, (1999-2000).
- [17] O.L. Riggs, *Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, Corrosion inhibitors*, C.c. Nathan (ed), NACE, Houston, pp. 7-27, (1973).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [18] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, p. 28-41(1973).
- [19] Pascale Bommersbach, thèse de doctorat "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [20] Ratiba MEHIBEL mémoire de magistère « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium » université de Skikda (2008), pp 45.
- [21] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 25 (1980) 375.
- [22] Hayet Brahim Ladouani mémoire de magistère « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène » L'université Mentouri de Constantine 2011, pp 10, 11.
- [23] Hayet Brahim Ladouani mémoire de magistère « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène » L'université Mentouri de Constantine 2011, pp 10, 11.
- [24] U.S. Patent. Derivatives of benzimidazole. Brevet CH 243779. 16 janvier 1947.
- [25] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci. 18 (1978) 39.
- [26] A.D. Modestov, G.D. Zhou, Y.P. Wu, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, Corros. Sci. 36 (1994)1931.
- [27] E.M.M. Sutter, C. Fiaud, D.Lincot, Electrochim. Acta, 38 (1993) 471.
- [28] R.F. Roberts, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 4 (1974) 273.
- [29] P.G. Fox, P.A. Bradley, Corros. Sci. 20 (1980) 643.
- [30] G. Lewis, Corros. Sci. 22 (1982) 579.
- [31] B.S. Fang, Energy Res. Abstr., 11 (1986) 8.
- [32] J.O .Nilsson, C. Toernkvist, B .Liedberg, Appl. Surf. Sci., 37 (1989) 306.
- [33] I. Dugdale, J.B. Cotton, Corros. Sci., 3 (1963) 69.
- [34] I.C.G. Ogle, G.W .Poling, Can. Metall. Q., 14 (1975) 37.
- [35] D. Altura, K. Nobe, Corrosion, 28 (1972) 345.
- [36] A.V. Otieno, G.A. Hope, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, Corros. Sci., 38 (1996) 213.
- [37] H.C. Shih, R.J. Tzou, Corros. Sci.,3(1993)1.
- [38] P. Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri, B. Prakash, Corros. Sci., 23 (1983) 1361.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [39] X. Gi, D. Jianfu, W. Peiyi, J. Gending, *J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.*, 270 (1989) 163.
- [40] F. Zucchi, G. Bunoro, G. Trabanelli, *Metall. Ital.*, 69 (1977) 493.
- [41] P. Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri, B. Prakash, *Br. Corros. J.*, 17 (1982) 136.
- [42] N.K. Patel, S.C. Makwana, M.M. Patel, *Corros. Sci.*, 14 (1974) 91.
- [43] S.K. Bag, S.B. Chakraborty, A. Roy, S.R. Chaudhuri, *Br. Corros. J.*, 1 (1996) 207.
- [44] A.A. Elwarraky, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 119.
- [45] P. Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri, B. Prakash, *Corrosion*, 40 (1984) 33.
- [46] T. Notoya, G.W. Poling, *Boshoku Gijutsu*, 30 (1981) 381.
- [47] C.Jr. O'Neal, R.N. Borger, *Mater. Perfomi.*, 16 (1977) 12.
- [48] D. Kuron, H. J. Rother, R. Holm, S. Storp, *Werkst. Korros.*, 37 (1986) 83.
- [49] F. Ammeloot, Etude des conditions de formation et de croissance de films minces a la surface du cuivre, de l'étain et d'un alliage Cu-13 Sn, en présence de molécules inhibitrices de la corrosion. Thèse. Université Paris VI, 1997.
- [50] O. Hollander, R.C. May, *Corrosion*, 14 (1985) 39.
- [51] W. Qafsaoui, C.H. Blanc, J. Roques, Pebere N., A. Srhiri, C. Mijoule, G. Mankowski, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 223.
- [52] A. Nagiub, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 2147.
- [53] G. Kar, W. T Healy, D. W. Fuerstenau, *Corros. Sci.*, 13 (1973) 375.
- [54] A.G. Cad Allah, M.W. Badawy, H.H. Rehan, M.M. Abou Romia, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 928.
- [55] F. Zucchi, M. Fons, F. Fagioli, G. Trabanelli, Corrosion and corrosion inhibition of copper and copper alloys in chemical cleaning treatments. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, 1995, suppl. 10, vol. 2, p.975-988.
- [56] M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot, *Rev. Sci. Eau*, 8 (1995) 57.
- [57] Shaheen Taj, Aisha Siddekha "SOME NATURAL PRODUCTS AS GREEN CORROSION INHIBITORS" NACE CORROSION CONFERENCE & EXPO(2007) paper no 07690. pp. 2
- [58] V.S. Sastri « Green corrosion inhibitors : theory and practice » Wiley Series in Corrosion, Winston Revie, Series Editor, 2011. pp.258, 259.
- [59] SALAH, R.M., ISMAIL, A.A., EL HOSARY, A.A., Corrosion inhibition by naturally occurring substances. VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids, *British Corrosion Journal*, 17, 3, 131-135, 1982;
- [60] KHAMIS, E., ALANDIS, N., Herbs as new type of green inhibitors for acidic

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- corrosion of steel, *Material wissenschaft und Werkstofftechnik*, 33, 9, 550-554, 2002;
- [61] G Gao, C Liang, *J Electrochem Soc* 154:144–151 (2007).
- [62] V Moutarlier, B Neveu, MP Gigardet, *Surf Coating Technol* 202(10):2058 (2008).
- [63] M Bendahou, M Benabdellah, B Hammouti, *Pigm Resin Technol* 35(2):953 (2006).
- [64] AY El-Etre, M Abdallah, ZE El-Tantawy, *Corros Sci* 47(2):385 (2005).
- [65] AY El-Etre, M Abdallah, ZE El-Tantawy, *Corros Sci* 47(2):385 (2005).
- [66] EE Oguzie, AI Onuchukwu, PC Okafor, EE Ebenso, *Pigm Resin Technol* 34:327–331 (2005).
- [67] I Radojci, K Berkovi, S Kovac, J Yorkapi-Furac, *Corros Sci* 50(5):504 (2008).
- [68] A Khamis, E Hefnawy, *Werkstofftechnik* 38:227 (2007).
- [69] AM Abdel-Gaber, EKhamis, HAbo-Eldahab, S Adeel, *MaterChemPhys* 109:297 (2008).
- [70] E Khamis, BA Abd-El-Nabey, AM Abdel-Gaber, DE Abd-El-Khalek, 26th Water Treatment Technology Conference, Alexandria San Stefano, Egypt, June 7–9, 2008.
- [71] F Blin, SG Leary, GB Deacon, PC Junk, M Forsyth, *Corros Sci* 48:419 (2006).
- [72] F Blin, P Kotsoukos, P Klepetsianis, M Forsyth, *Electrochim Acta* 52:6212–6220 (2007).
- [73] Edouardo Basilio DE OLIVEIRA. Thèse « Simulations moléculaires appliquée à l'acétylation de flavonoïdes catalysées par des lipases : influence des structures de la lipase et du flavonoïde sur la régiosélectivité de la bioconversion » Nancy université 2009, pp 51-54
- [74] H.Toulhoat. Modelisation moléculaire- bases théoriques : de la mécanique moléculaire à la mécanique quantique. *Techniques de l'ingénieur I 1-011* (2007).
- [75] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927) 542.] et Fermi [E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [76] W.Kohne L.J.Sham, *Phys.Rev.* 140 (1965) A1133.
- [77] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864., hadi c la mm en haut w kohn.
- [78] F. Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory : from fundamental theory to exchange coupling. *Coordination chemistry reviews* 253 (2008) 526-563.
- [79] *Computational methods in quantum chemistry*, Ahmed A. Hasanein, Myron Wyn Evans, 1999, World Scientific.
- [80] <http://fr.wikipedia.org/wiki/cuivre>
- [81] *Chimie organique expérimentale*. Nadia Boulekras. OPU. 2010.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [82] Toussain-Samat M. History of food. Blackwell Publishing Ltd. États-Unis, (1994).
- [83] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Caféine>
- [84] C.CAO, Corrosion Science, vol.38, N°12, pp 2073-2082, (1996).
- [85] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie–Principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris, (1983).
- [86] NOUICER EL AMINE. Thèse « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l’alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface. » Université Mentouri Constantine. 2009, pp 10.
- [87] M.Mekki DaouadjI. « Les techniques de mesures de la corrosion». Séminaire de l’institut algérien du pétrole, Boumerdes, du20 au 22mars (2004).
- [88] L.L. SheI, R.A. Jarman, G.T. Burstein «Corrosion: corrosion control vol.2 », Edition (1976), Linacre House, Jordan Hill,Oxford OX2 8DP.
- [89] Y. HAMLAOUI, « Elaboration et caractérisation de revêtements d’oxyde de cérium sur acier et acier électrozingué», thèse de doctorat, université de Constantine, 2008.
- [90] A.Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Touzani, M. Bouachrine, I. Warad, T. B. Hadda. Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 6353 – 6364.
- [91] R.G. Pearson, Inorg. Chem. 27 (1988) 734.
- [92] S. Martinez, Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms, Mater. Chem. Phys., 77 (2002) 97.
- [93] M. Abdulwahab, A. Kasim, O. S. I. Fayomi, F. Asuke, A. P. I. Popoola, J. Mater. Environ. Sci. 3 (6) (2012) 1177.
- [94] El-Sayed M. Sherif, Ehab A. El-Danaf, Mahmoud S. Soliman, A.A.Almajid, “Corrosion Passivation in Natural Seawater of Aluminum Alloy 1050 Processed by Equal-Channel-Angular Press”, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) In Press.
- [95] El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, Corros. Sci., 50 (2008) 3439.].
- [96] G. RAUWEL. F. DURAND. J. CRIQUELION. «Corrosion des aciers de l instrumentation chirurgicale. Evaluation des potentiels de piqûres et de repassivation»
- [97] H. MAZILLE. G. BERANGER. « Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et phénomènes» .Paris. Lavoisier, 2002. P 405, ISBN2 7462_0466_5.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [98] M^{ed} Adel MESBAHI. «Contribution a l'étude de films de passivité formés en condition de polarisation sur des aciers inoxydables ». Mémoire de magistère. Annaba. 2007. P : 51, 54
- [99] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42**, 703(2000).
- [100] T. Tsuru, S. Haruyama et Boshoku Gijutsu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, **27**, 573 (1978).
- [101] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7th European Symposium on corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 149 (1990).
- [102] S. Muralidharan, K. L. N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran et S. V. Iyer, *J. Electrochem Soc.*, **142**, 1478 (1995).
- [103] J. Rodier et coll, l'analyse de l'eau, 9^{ème} édition, Paris 2009.
- [104] N.Mukhopadhyay and S.Baskarman, *corrosion*, vol 42, No 2, P113, 1986
- [105] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933.
- [106] M. Bobinaa, A. Kellenberger, J-P. Millet, C. Muntean, N. Vaszilcsin, *Corro. Sci.* 69 (2013) 389.
- [107] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).
- [108] W. Durnie, R.D. Marco, A.Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem.Soc.*, 146, 1751 (1999).
- [109] B. E. Amitha Rani, Bharathi Bai J. Basu, *Int. J. Corros* 1 (2012) 1.
- [110] M.B. Cisse, B. Zerga, F. El Kalai, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, N. Benchat, S. El kadiri, A.T. Benjelloun, *Surf. Rev. Lett.*, 18 (2011) 303.
- [111] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 4 (1952) 722.
- [112] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 657.
- [113] A. H. Al Hamzi, H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab, M. Bouachrine, A. Amine, F. Guenoun ; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2586 – 2605.
- [114] I.Lukovits, I. Bako, A. Shaban, E. Kalman, *Electrochim. Acta.*, 43 (1998) 131.
- [115] S. Xia, M. Qiu, L. Yu, F. Liu, H. Zhao, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2021.
- [116] A.Y. Musa, A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. B. Rahoma, H. Mesmari, *J. Mol. Struct.* 969 (2010) 233.

Résumé

Résumé :

La possibilité d'utiliser des inhibiteurs verts de corrosion est devenue actuellement une alternative intéressante par rapport à d'autres méthodes de protection. Ce travail consiste à extraire la caféine des feuilles de thé rouge en vue de l'utiliser comme inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu chloruré à 3,5%.

La caféine a été analysée par spectroscopie infra-rouge et spectrophotométrie ultra-violette.

Agissant comme inhibiteur mixte, elle assure à 10^{-2}M un taux d'inhibition de 96% à la température ambiante.

Les essais électrochimiques d'impédance et de voltamétrie cyclique confirment son bon pouvoir inhibiteur de corrosion.

L'oxygène et le complexe Cu(II)-Caféine contribuent à la formation du film protecteur.

Les sulfures accélèrent la corrosion du cuivre en milieu chloruré, la protection par la caféine à 10^{-2}M est de 85%.

Celle-ci s'adsorbe physiquement à la surface du cuivre selon le modèle de Langmuir.

Durant les immersions de courtes durées, le film protecteur est stable et compact.

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, NaCl 3,5%, caféine, méthodes électrochimiques, simulation par la DFT.

Abstract

The possibility to use green corrosion inhibitors became currently an interesting alternative compared to other protective methods. This work consists in extracting the caffeine from red tea leaves in order to use it like copper corrosion inhibitor in chloride solution at 3.5%.

Caffeine has been analyzed by infrared spectroscopy and ultra-violet spectrophotometry.

Acting like mixed inhibitor; it assures at 10^{-2} M an inhibition efficiency of 96% at the ambient temperature.

The electro-chemical tests of impedance and cyclic-voltammetry confirm its good inhibitory power of corrosion.

The oxygen and the complex Cu-Caffeine contribute in the formation of the protective layer.

Sulphides accelerate the corrosion of the copper in chloride media, the protection by caffeine at 10^{-2} M is 85%.

This one is adsorbed physically at the surface of the copper according to the model of Langmuir.

During short length immersions, the protective layer is steady and compact.

The analysis of the quantum chemical parameters of the simulation by DFT confirms that caffeine is gifted of strong protective power against copper corrosion; compared to the BTA this protective power is higher.

The correlation between the practical tests and the theoretical study has been well established.

Key words: Copper, Corrosion, NaCl 3.5%, caffeine, electro-chemical methods, simulation by DFT.

إمكانية الحماية. يتألف هذا كلوريد الصوديوم 3.5 .	بدل مثير للاهتمام الكافيين	الراهن لاستخدامها	غيرها أساليب
تحليل الكافيين	القياس الطيفي الكافيين	البنفسجية، تثبيط 96 بتركيز M^{-2-10}	
spectroscopie d'impédance électrochimique voltammétrie cyclique			
الأكسجين كبريتيد هذه الأخيرة تمتز فزيانيا	-كافيين يسهم تشكيل واقية كلوريد وحماية الكافيين	التآكل بتركيز M^{-2-10}	85
LANGMUIRE			
يؤكد تحليل ابيير الكمية حماية BTA فهي	DFT الكافيين	حماية عالية بالنسبة	
تأسيس بين التطبيقية النظرية جيد.			
الكلمات الرئيسية :	3.5 كلوريد الصوديوم الكافيين	أساليب الكهروكيميائية	