

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE ZIANE ACHOUR DE DJELFA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master professionnel

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

Par : **HOUA Nasser Eddine**

**Utilisation de tétra (2-hydroxy-3(méthcryloyloxy)propyl)
benzène-1,2,4,5-tétracarboxylate) (HMBC) dans la synthèse
des polymères et dans la lutte contre la corrosion du cuivre
en milieu *d'acide chlorhydrique* HCl 1N**

Soutenu le : Novembre 2015

Devant le jury :

Mr. A. DJEMOUI	Maitre assistant « A »	Université de Djelfa	Président
Dr. N. BELKHEIRI	Maitre de conférences « B »	Université de Djelfa	Examineur
Mr. KH.KUSSAY	Maitre assistant « A »	Université de Djelfa	Examineur
Dr. L. SOULI	Maitre de conférences « B »	Université de Djelfa	Rapporteur

REMERCIEMENT

REMERCIEMENT

Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique de l'Université Zain Achour de Djelfa sous la direction de Dr. L. SOULI, que je remercie très vivement, d'avoir proposé, dirigé et suivi ce sujet de recherche. Je l'exprime mes remerciements les plus sincères, pour m'avoir offert la chance de travailler avec lui et sous sa direction scientifique. Je le remercie pour son soutien et encouragement tout le long de ma thèse, ainsi que pour ses conseils, sa disponibilité et sa gentillesse. Je souhaite remercier monsieur A.DJEMOUI Maitre-assistant « A » à l'Université Zain Achour de Djelfa, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire ainsi que Dr. N. BELKHEIRI Maitre de conférences « B » à l'université Zian Achour de Djelfa, monsieur K.KUSSAY, Maitre-assistant « A » à l'Université Zain Achour de Djelfa, qui ont accepté d'être examinateurs de ce mémoire.

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie,
le symbole de tendresse, qui s'est
Sacrifiée pour mon bonheur et ma réussiteà ma mère
À mon chère père qui m'a transmis la vie, l'amour et le
courage.

À toute ma famille et à tous mes relatives,
A mes meilleurs amis : Attia, Ammar, bederina , Walid ,
Youcef, Houssam

Je dédie spécialement à ma sœur Fatima je lui souhaite
un prompt rétablissement.

Table des matières

Dédicaces	
Remerciements	
Table des matières.....	I
Liste des abréviations.....	VI
Liste des figures.....	IX
Liste des tableaux.....	XII
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Généralités sur les polymères

I.1. Introduction.....	6
I.2. Définition d'un polymère.....	6
I.3. Définition de la polymérisation.....	7
I.4. Domaine d'utilisation des polymères.....	7
I.5. Classification des polymères.....	7
I.5.1. Thermoplastiques.....	8
I.5.2. Thermodurcissables.....	8
I.5.3. Elastomères.....	8
I.6. Synthèse des polymères.....	8
I.7. Synthèse des polymères par Michael addition.....	9
I.8. Réseaux de polymères.....	11
I.8.1. Réticulation.....	11
I.8.2. Taux de réticulation	12
I.9. Indice de poly moléularité.....	12
Références bibliographiques	13

Chapitre II

Généralités sur la corrosion

Partie I

Le cuivre et ses alliages

II.1. Introduction.....	16
II.2. Propriétés du cuivre.....	16
II.3. Alliages du cuivre.....	16
II.3.1. Laitons.....	16
II.3.2. Bronzes.....	16
II.3.3. Cupro-aluminiums, cupro-nickels, maillechorts.....	17
II.4. Domaines d'application.....	17

Partie II

La protection du cuivre contre la corrosion

II.2.1. Introduction.....	19
II.2.2. Généralités sur la corrosion.....	19
II.2.3. Mécanisme de la corrosion du cuivre.....	19
II.2.4. Courbe E-pH de cuivre.....	20
II.2.5. FACTEURS DE LA CORROSION.....	20
II.2.5.1. Protection contre la corrosion.....	20
II.2.6. Classe des inhibiteurs.....	21
II.2.6.1. Composés organiques.....	21
II.2.6.2. Polymères et copolymères.....	22
II.2.6.3. Inhibiteurs inorganiques.....	24
II.2.7. Modification des milieux corrosifs.....	24
II.2.7.1. Désaération.....	25
II.2.8. Mécanismes d'action électrochimique.....	25
II.2.9. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	26

II.2.9.1. Adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées.....	26
II.2.9.2. Chimisorption.....	26
II.2.9.3. Isothermes d'adsorption.....	27
II.2.9.4. Isotherme de Langmuir.....	27
II.2.9.5. Isotherme de Temkin.....	27
II.2.10. Pouvoir protecteur des films formés.....	28
II.2.10.1. Potentiel libre (d'abandon), courbe $E=f(t)$	28
II.2.10.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel.....	28
II.2.11. Lois de Tafel.....	29
Référence bibliographique.....	32

Chapitre III

Technique Expérimentale

III.1. Introduction.....	36
III.2. Etude de l'efficacité inhibitrice de HMBC vis –à-vis de la corrosion du cuivre en milieu d'acide chlorhydrique 1N.....	36
III.2.1. Macromonomère (HMBC) testé à l'inhibition de corrosion du cuivre.....	36
III.3. Matériau testé.....	37
III.4. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	37
III.4.1 Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique de différentes normalités	37
III.4.2 Préparation des solutions inhibitrices.....	37
III.4.3. Préparation de l'électrode de travail.....	37
III.5. ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU HMBC SUR LA CORROSION DU CUIVRE.....	38
III.5.1. Etude par perte de masse.....	38
III.5.2. Etudes par voie électrochimiques.....	38
III.6. Dispositif expérimental pour l'étude électrochimique.....	38
III. 6.1. Cellule électrochimique.....	39
III.7. Martiale et produit utilisé de synthèse de polymère.....	39
III.8. Procédure général de la synthèse de polymère.....	40
III.8.1. synthèse des polymères.....	40

III.8.1.1. Réaction de HMBC avec l'urée et avec la thio-urée..... 40

Chapitre IV

Résultat et discussion

IV.1. Introduction..... 42

IV.2. Etude gravimétrique (perte de masse)..... 42

IV.2.1. Etude sans inhibiteur..... 42

IV.2.2. Etude avec inhibiteur..... 43

IV.4. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur HMBC vis-à-vis de la corrosion
du cuivre par voie électrochimique..... 44

IV.5. Isotherme d'adsorption..... 47

IV.6. Synthèse des polymères..... 49

Conclusion générale..... 51

Résumé.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

- C_{Inhib}** Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.
- E** potentiel.
- E_{corr}** Potentiel de corrosion.
- ECS** Electrode au calomel saturé.
- ECS** Electrode au calomel saturé.
- EI** l'efficacité inhibitrice.
- E_{zc}** potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif
- HMBC** 2-hydroxy-3-(méthacryloyloxy)propyl) benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate.
- I** Indice de poly moléclarité.
- I** Intensité de courant.
- I_a** courant anodique.
- I_c** courant cathodique.
- I_{corr}** Densité de courant de corrosion.
- I_{corr inhi}** Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.
- I_{nhib}** inhibiteur.
- K** Constantes d'équilibre de l'adsorption.
- Log** Logarithme décimal.
- M** Métal.
- mV** millivolt
- M⁺ⁿ** Ion métallique.
- m₀** masse sans inhibiteur.
- m** masse avec inhibiteur.
- NACE** National Association of Corrosion Engineers.
- PE** polyéthylène.
- ppm** Partie par million.
- q_{Me}** La charge portée par la surface métallique.
- R** La constante du gaz parfait.
- T** Température en °K.
- XO₄⁻ⁿ** Oxo-anion.
- μA** microampère.
- μm** micromètre.
- θ** Taux de recouvrement.

Δ_{Gads} L'énergie libre standard d'adsorption.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Structure de quelque polymère.....	6
Figure I.2. Réaction de polymérisation de styrène.....	6
Figure I.3. Synthèse de polyéthylène (PE) par polymérisation des monomères de l'éthylène.....	9
Figure I.4. Synthèse du polyamide.....	9
Figure I.5. Synthèse de poly (amide amine) par (a) primaire et (b) des amines secondaires.....	10
Figure I.6. Synthèse des Poly (amino-esters) à partir de diacrylate de butanediol et de pipérazine.....	10
Figure I.7. Réactivité plus élevée d'aminés secondaires dans des réactions d'addition de aza- Michael.....	11
Figure II.1. Consommation industrielle mondiale du cuivre.....	17
Figure II.2. Diagramme E-pH de système Cu-Cl-H, pour une solution contenant 355 ppm de Cl ⁻ (102 g ions).....	20
Figure II.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	21
Figure II.4. Structures d'inhibition de corrosion de quelques composés pharmaceutiques sur aluminium 6063 dans une solution de H ₃ PO ₄ 0.5M.....	22
Figure II.5. Structure moléculaire de tensio-actif.....	22
Figure II.6. Structure chimique du polyaniline.....	23
Figure II.7. Structure de poly (amino quinone).....	23
Figure II.8. Poly (thioure-form aldehyde).....	23
Figure II. 9. Structure chimique de poly (4-vinylpyridine isopentyl bromide).....	24
Figure II.10. Polarisation potentiodynamique de l'alliage nu et la variation de fraction molaire de poly (N-Vc-co-GMA) de nickel dans 1M H ₂ SO ₄	24
Figure II.11. Corrosion active : influence de la Cinétique de la réaction cathodique C...	25
Figure II.12. Mécanisme d'action électrochimique.....	26
Figure II. 13. Structure de la première couche chimisorbée proposée par Fang et col.....	27
Figure II.14. Courbe intensité –potentielle ($i=f(E)$).....	29
Figure II.15. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	30

Figure.III.1. Structure de tétra (2-hydroxy-3-(méthacryloyloxy)propyl) benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate.....	36
Figure III.2. Schéma représente l'instrument électrochimique PGP201 Potentiostat.....	39
Figure III.3. Schéma représente le branchement de la cellule électrochimique.....	39
Figure. IV. 1 Perte de masse en fonction du temps.....	43
Figure. IV.2. Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'inhibition de corrosion de cuivre...	44
Figure. IV.3. Superposition des courbes de polarisation de cuivre dans une solution de 1N HCl sans et avec différentes concentrations des HMBC à 25°C.....	45
Figure. IV.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de cuivre dans un milieu de HCl 1N en fonction de la concentration de l'inhibiteur à 25°C.....	46
Figure .IV.5. Courbe Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans HCl 1N en présence de L'inhibe HMBC à 25 °C.....	48

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau IV.1. Perte de masse des pièces de cuivre immergées dans un milieu d'acide chlorhydrique 1N à $T = 25^{\circ}\text{C}$ 42

Tableau IV.2. évolution de l'efficacité inhibitrice (EI%) en fonction de la concentration inhibitrice dans un milieu d'acide chlorhydrique 1N en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HMBC..... 43

Tableau IV.3. Paramètres de l'inhibition de la corrosion de cuivre par l'inhibiteur HMBC dans 1N HCl à 25°C 46

Tableau IV.4. Taux de recouvrement de l'inhibition de la corrosion de cuivre par HMBC dans 1N HCl à 25°C 47

Introduction générale

Introduction générale

Le cuivre et ses alliages ont des propriétés et des caractéristiques essentielles pour de grand nombre d'applications dans de nombreuses industries différentes. Parmi celles-ci, on peut citer les télécommunications, les énergies classiques, le chauffage, et aussi les énergies renouvelables. Toutefois, de nombreux réactifs en particulier les ions de chlorures attaquent le cuivre et ses alliages en les dégradant facilement, c'est le phénomène de corrosion par piqure. En effet, la corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Plusieurs études ont été effectuées de trouver des moyens pour protéger ce métal contre les agressions des milieux corrosifs, en utilisant des inhibiteurs de corrosion. En outre, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages. Les plus fréquemment utilisés dans les milieux acides sont des molécules organiques, parce qu'ils sont plus stables que les molécules inorganiques.

Les polymères et les copolymères ont une efficacité inhibitrice importante contre la corrosion des métaux. Par ailleurs, Khalifa et coll ^[1] ont montré l'efficacité inhibitrice importante du poly(4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO₃ 3 M. D'autre part, de bons résultats ont été trouvés avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans H₂SO₄ 1M ^[2, 3], de l'alliage Cu60-Zn40 dans HNO₃ 0.5 M ^[4], de l'acier dans HCl, 1M et HClO₄ 1M ^[5, 6] et du zinc dans H₂SO₄ 1M ^[7].

En plus des principaux inhibiteurs inorganiques sont constitués de métaux lourds tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates et les nitrates et nitrite, tous présentent un côté néfaste pour l'environnement. Les amines et les dérivés azotes sont très utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu acide ^[8], il a été trouvé que leur efficacité est due à la présence des hétéroatomes comme O, N et S. De ce fait dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la lutte du cuivre contre la corrosion en milieu d'acide chlorhydrique 1N en présence de nouveau macromonomère.

Ce dernier utilisé aussi pour la synthèse des polymères de types dendrimères qui peuvent être utilisés ultérieurement dans des autres travaux comme des inhibiteurs de corrosion au comme des antioxydants.

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les polymères.

Le deuxième chapitre est un concept des inhibiteurs de corrosion et la protection par les inhibiteurs de corrosion.

Le troisième chapitre traite le procédé expérimental ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire. Les discussions sont regroupées dans le quatrième chapitre. Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] O. R. Khalifa, I.A. Abdul Hamid, S.M. Mokhtar, A.A. Kassab, *Asian J. Chem.* 5, 749, 1993.
- [2] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. El Kacimi, *Bull. Electrochem.* 17, 105, 2001.
- [3] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. Chim. Phys.* 96, 1347, 1999.
- [4] Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, *Anti-corr. Meth. and Mat.* 48, 304, 2001.
- [5] H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Matsuda, Y. Kera, M. Kamata, *Hyomen Gijutsu* 46, 851, 1995.
- [6] H. Okahara, M. Kozai, Y. Matsuda, *Hyomen Gijutsu* 45, 1164, 1994.
- [7] B.M. Abo El Khair, S.M. Abdelwahab, M. Mabrouk El Sayed, *Surf. Coat.*
- [8] M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot, *Revue des sciences de l'eau*, 8 (1995) 57-75.

Chapitre I

Généralités sur les polymères

I.1. Introduction

Les polymères sont une classe de matériaux comprenant de nombreuses petites molécules (appelé monomères) qui peuvent être liées ensemble pour former de longues chaînes.

Un polymère typique peut comprendre des dizaines de milliers de monomères.

En raison de leur grande taille, les polymères sont classés comme des macromolécules.

I.2. Définition d'un polymère

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie.

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif (unité de répétition), le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes^[1].

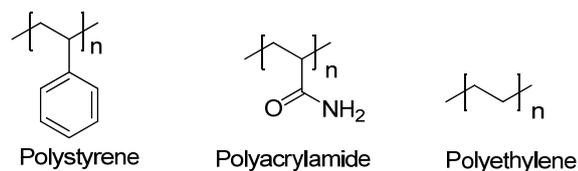


Figure I.1 : Structure de quelque polymère

Les réactions chimiques permettant de transformer des monomères aux polymères s'appellent réactions de polymérisations. Ainsi, le polystyrène est un polymère préparé par réaction de polymérisation radicalaire du styrène.

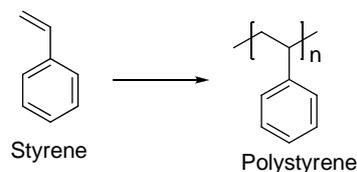


Figure I.2 : Réaction de polymérisation de styrène.

I.3. Définition de la polymérisation

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) ^[2].

I.4. Domaine d'utilisation des polymères ^[3]

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne.

Ils sont la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines, tels que : vêtements, fibres textiles naturelles et synthétiques, mousses isolantes, colles, vernis, seaux, vaisselle, cannes à pêche, coques de bateaux ; moyen de transports et en particulier l'automobile (carrosserie, habillage intérieur, réservoirs d'essence,...) ; emballage alimentaire (bouteilles, pots de yaourt, ...) ou industriel (flacons de détergents, sachets et sacs, ...) ; industrie électrique et électronique (boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs) ; industrie chimique (tuyauteries, cuves, revêtements) ; bâtiment-travaux publics (peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries) ; agriculture (arrosage, serres, bâches); hygiène (verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier).

I.5. Classification des polymères

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante.

Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :

- leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées.
- leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels).
- leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques.

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I.5.1. Les Thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres.

Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme.

Après refroidissement, la forme donnée est figée.

Sous l'action de la chaleur le polymère redevient malléable et peut être remis en forme ^[4].

I.5.2. Les Thermodurcissables

Les Thermodurcissables ou thermo durs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles).

Au cours de leur transformation la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles.

I.5.3. Les Elastomères

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes.

C'est la propriété fondamentale des élastomères ^[5].

Ces polymères sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques intéressantes et variés, leur domaine d'application est très vaste et ils remplacent de plus en plus les matériaux classiques.

I.6. Synthèse des polymères

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères ^[6]:

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.

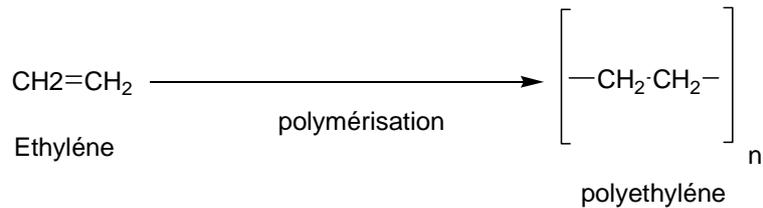


Figure I.3 : Synthèse de polyéthylène (PE) par polymérisation des monomères de l'éthylène.

•La polycondensation, également appelée polymérisation par étapes, ou l'édification des macromolécules est réalisée à partir de monomère di-ou Plurifonctionnel. [5] exemple d'un polyamide (figure I.4).

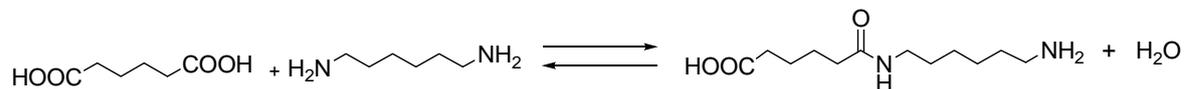


Figure I.4 : Synthèse du polyamide

I.7. Synthèse des polymères par Michael addition

Poly (amido-amines) ont été synthétisé par la réaction de diamines secondaires avec bisacrylamides à température varié entre 15 et 60 °C dans l'eau pour des durées de heures à plusieurs jours. Aussi, amines primaires, qui ont difonctionnalité dans l'addition de Michael sont employés dans la synthèse des poly (amido-amines) (Figure I.5). Ferruti et al. [7,8] ont synthétisé poly (amido-amines) linéaire à partir d'une gamme de monomères comprenant pipérazine bisacrylamide et le N, N'-diméthyl-1,6 hexane diamine.

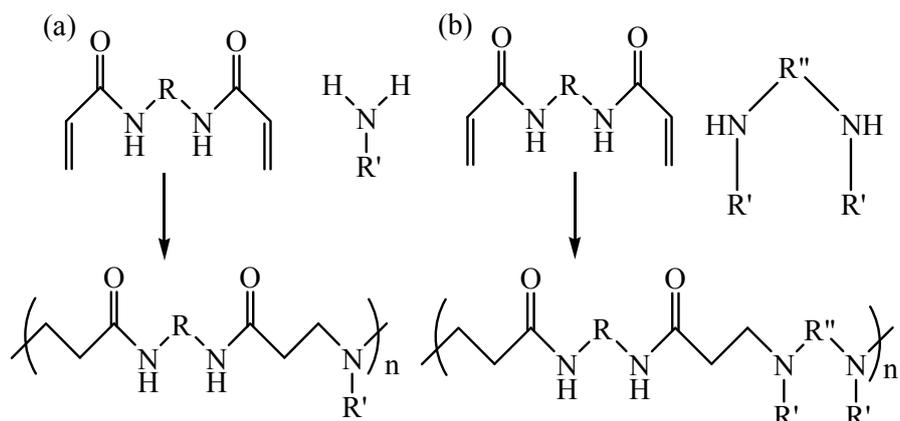


Figure I.5 : Synthèse de poly (amide amine) par (a) primaire et (b) des amines secondaires.

Langer et al. ^[9] ont étudié l'utilisation de Michael linéaire de croissance de l'étape d'addition des poly (amino-esters) en tant que gène d'agents de transfection (Fig. I.6). Les poly (amino-esters) sont semblables à poly (amide-amines), cependant, ils utilisent des diacrylates au lieu de bisacrylamides.



Figure I.6 : synthèse des Poly (amino-esters) à partir de diacrylate de butanediol et de pipérazine.

Wu D, Liu Y, He C, Chung T, Goh S. ^[10] prouvé que dans la réaction aza-Michael, les amines secondaires sont plus fortement nucléophiles que les amines primaires et sont donc plus réactif. Cependant, il est intéressant de noter que ceci est très dépendante de l'environnement électronique et stérique de l'aminé. Par exemple, le diacrylate de 1,4-butanediol a été mis à réagir avec de la 1- (2-aminoéthyl) pipérazine dans un rapport équimolaire (Figure.I.7).

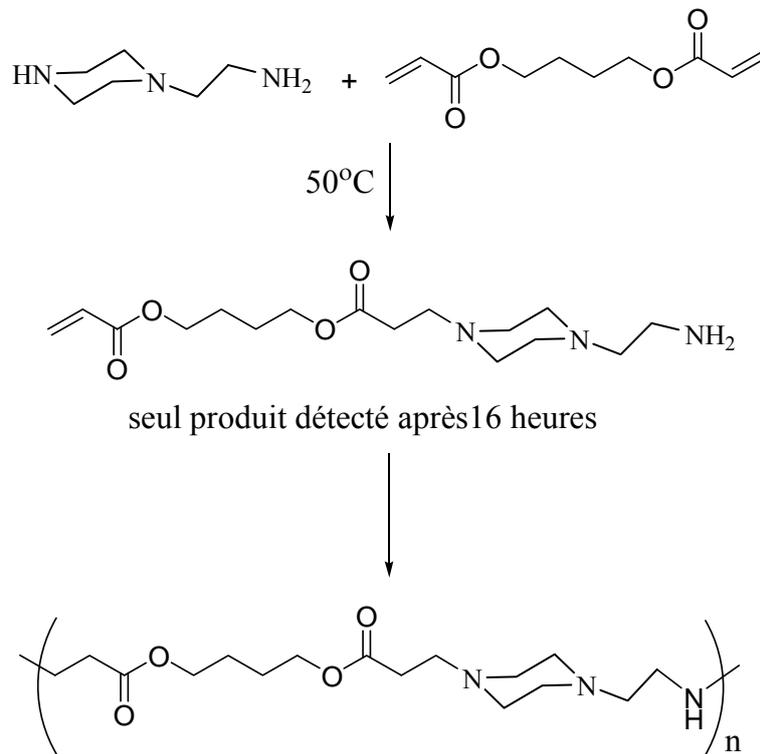


Figure I.7 : Réactivité plus élevée d'aminés secondaires dans des réactions d'addition de aza- Michael

I.8. Réseaux de polymères

I.8.1. Réticulation

C'est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physicochimiques différentes du polymère initial, par exemple l'insolubilité dans les solvants et passage, pour une résine thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide.

La réticulation est l'aboutissement de la polymérisation et représente un processus irréversible^[1].

Dans les polymères thermodurcissables, la réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

Le polymère passe alors d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et infusible.

Le gel correspond au début de la réticulation.

I.8.2 Taux de réticulation

On appelle densité de pontage ou taux de réticulation le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère.

Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale; tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère^[1].

Concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

I.9. Indice de poly moléularité

Le rapport $I = M_w/M_n$ est toujours plus grand que l'unité, il est nommé indice de poly moléularité parce qu'il caractérise la dispersion de la masse molaire d'un échantillon.

La dispersion d'un polymère synthétique dépend essentiellement de la méthode de polymérisation employée lors de la synthèse. L'indice de poly moléularité le plus bas est obtenu par polymérisation ionique vivante ($I=1,01$ à $1,05$), tandis que la polycondensation et la polymérisation radicalaire (terminaison par dismutation) donnent $I \approx 2,0$ pour un taux de réaction élevé.

Le degré de poly moléularité aura une influence directe sur les propriétés mécaniques et rhéologiques d'un polymère^[1].

Références bibliographiques

- [1] **BENALI SOUHIR**, traitement des surfaces polymères par un plasma froid, université de Abou Baker Belkaid, faculté de science, thèse de master, Tlemcen 03 juillet **2013**.
- [2] **P. WEISS**, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Université Médicale Virtuelle Francophone, La chimie des polymères, Support de Cours, Date de création du document **2009-2010**.
- [3] **Mlle. BENDAHMA Yasmina Houda**; Mémoire magister; Option: Physique des polymères; Département de physique; UABB Tlemcen; **2011**.
- [4] Documents de Plastics Europe France, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
- [5] Mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catego.htm.
- [6] **K.E. Boudraa**, Mémoire de magister, Université de Tlemcen (**2006**).
- [7] **Ferruti P, Marchisio MA, Duncan R**. Poly(amido-amine)s: biomedical applications. *Macromol Rapid Commun* **2002**;23:332–55.
- [8] **Ferruti P, Marchisio MA, Barbucci R**. Synthesis, physicochemical properties and biomedical applications of poly(-amido-amine)s. *Polymer* **1985**;26:1336–48.
- [9] **Lynn DM, Langer R**. Degradable poly(b-amino esters): synthesis, characterization, and self-assembly with plasmid DNA. *J Am Chem Soc* **2000**; 122:10761–8.
- [10] **Wu D, Liu Y, He C, Chung T, Goh S**. Effects of chemistries of trifunctional amines on mechanisms of Michael addition polymerizations with diacrylates. *Macromolecules* **2004**; 37:6763–70.
- [11] **Hans-Henning Kousch, N. Heymans, C. Johanplummer, P. Decroly**, Presses polytechniques et Universités romandes, 13, **2001**.

Chapitre II

Généralités sur la corrosion

Partie I

Le Cuivre et Ses alliages

II.1. Introduction

Le cuivre est un métal naturellement présent dans la croûte terrestre et essentiel au développement de la vie.

- Symbole : Cu
- Densité : 8,92 kg/dm³
- Température de fusion : 1084°C
- Coefficient de dilatation : 1,7 mm/m pour 100 degrés.
- Nombre de valence : 3

II.2. Les propriétés du cuivre

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

- Un excellent conducteur électrique
- Un excellent conducteur thermique
- Résistant à la corrosion

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité.

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

II.3. Les alliages du cuivre

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. 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.

Les grandes familles de ces alliages sont:

II.3.1. 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.

II.3.2. Les bronzes

Les bronzes sont essentiellement des alliages de cuivre et d'étain, bien que le terme bronze soit appliqué parfois, mais improprement, à d'autres alliages cuivreux.

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 sont alors réservés à des emplois

très particuliers, comme la fabrication des cloches par exemple, qui contiennent 20 à 25 % d'étain.

II.3.3. Les cupro-aluminiums, cupro-nickels, maillechorts

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 %. Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions, de sorte que tous les alliages composés de ces deux éléments sont utilisables. Les maillechorts sont des alliages de cuivre, de nickel et de zinc.

Leurs propriétés générales sont intermédiaires entre celles des laitons et celles des cupro-nickels.

II.4. Domaines d'application

Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques. On met cette propriété à profit pour faire des tuyaux en cuivre ou des récipients et conteneurs pour de nombreuses industries. Lorsque le cuivre doit évoluer en milieu marin, on l'allie généralement à l'aluminium ou au nickel pour lui donner une bonne résistance à l'agression de l'eau de mer. Les pompes et canalisations d'eau de mer, dont les débits atteignent parfois plusieurs m³ par seconde, utilisées sur les plates-formes pétrolières off-shore, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages cupro-aluminium ou en cupro-nickel.

Il n'est dès lors pas surprenant que l'on puisse retrouver le cuivre dans un grand nombre d'applications et dans de nombreuses industries différentes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les télécommunications, l'architecture, les énergies dites classiques, le sanitaire, le chauffage, le transport et bien sûr, les énergies renouvelables [2].

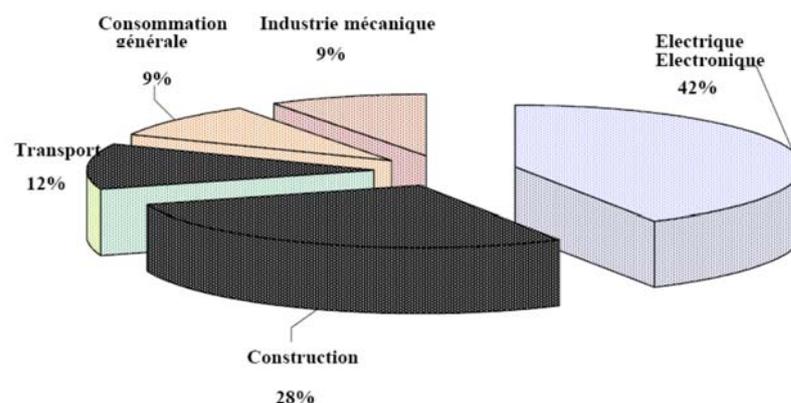


Figure II.1. Consommation industrielle mondiale du cuivre [3].

Partie II

La protection du cuivre contre la corrosion

II.2.1. Introduction

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux domaines en raison de leurs propriétés d'excellente, telles que la conductivité électrique, thermique, mécanique et ses propriétés relativement nobles [4-7].

Toutefois, en présence des ions de chlorure, ils sont beaucoup plus sensibles à la corrosion, ce qui conduit à des pertes économiques énormes et de nombreux problèmes. Par ailleurs, on cherche à trouver des composés synthétiques ou naturels pour lutter ce métal contre les agressions des milieux corrosifs.

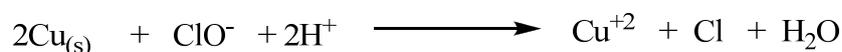
II.2.2. Généralités sur la corrosion [8]

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

II.2.3. Mécanisme de la corrosion du cuivre

Le mécanisme conduisant à des piqûres de cuivre dans les systèmes distributions de l'eau chaude est mal comprise, mais, la plupart des auteurs CLIENT S'ENGAGE anions chlorure jouent un rôle important sur les piqûres initiation [9-11].

Corrosion du cuivre par l'hypochlorite de sodium peut influencer indirectement la durabilité de la structure en cuivre et la conductivité par la formation de chlorure de cuivre [12].



L'initiation de la fosse est liée à la formation d'une couche poreuse de produits de corrosion [13].

En présence d'anions chlorure, les produits de corrosion se composent d'un mélange d'oxydes de cuivre, hydroxyde de cuivre en cuivre hydroxychloride. Augmentation locale de la concentration en chlorure en raison de la présence de défauts dans le film de produit de corrosion la diminution du pH. Ces facteurs sont connus pour favoriser la pitting corrosion [10].

II.2.4. Courbe E-pH de cuivre

L'étude thermodynamique de la corrosion humide s'effectue avec les diagrammes E-pH, tracés avec les concentrations des espèces solubles étant prises égales à 10^{-6} mol/L, les phases condensées (hydroxydes, oxydes...) envisagées étant les plus stables et assurent une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse.

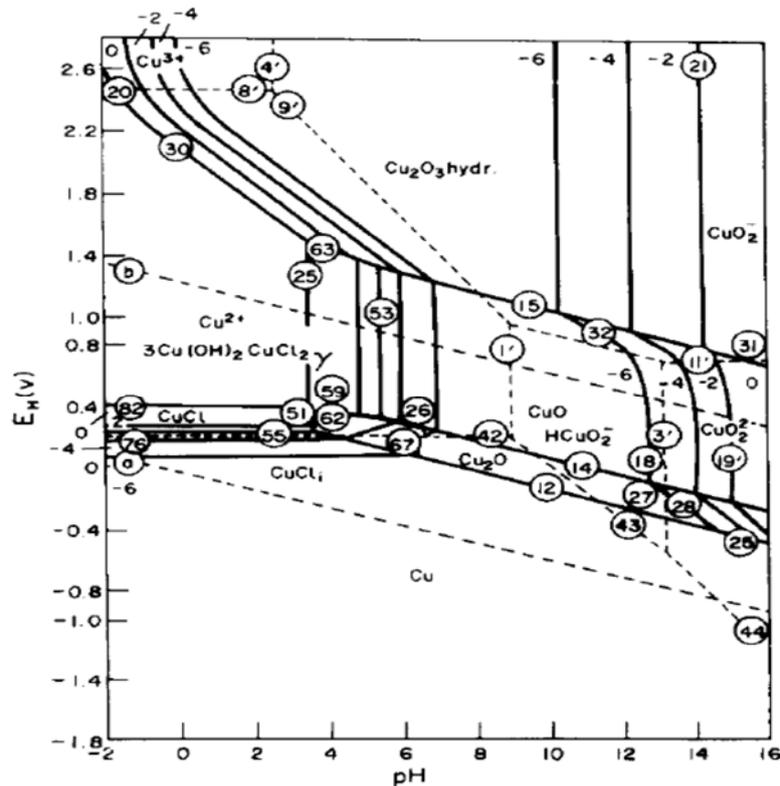


Figure II.2. Diagramme E-pH de système Cu-Cl-H, pour une solution contenant 35 ppm de Cl⁻ (102 g ions)^[14]

II.2.5. FACTEURS DE LA CORROSION

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui jouent un rôle déterminant dans leur évolution. Ces facteurs dépendent des caractéristiques du métal et du milieu environnant. Parmi ces facteurs : Le matériau, le milieu agressif, la concentration du réactif et la température du milieu.

II.2.5.1. Protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion des métaux est effectuée par maintes méthodes, il est possible d'agir sur le matériau lui-même en changeant leur composition chimique ou leurs propriétés physico-chimiques. Il est possible de protéger la surface du matériau par un revêtement celle-ci par une peinture par exemple. En outre, une autre méthode est très

efficace couramment utilisée pour lutter le matériau contre les agressions des milieux avec lequel le matériau est en contact, ce sont les inhibiteurs de corrosion.

II.2.6. Classe des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [15, 16]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

II.2.6.1. composés organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [17]. Ils possèdent 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 :

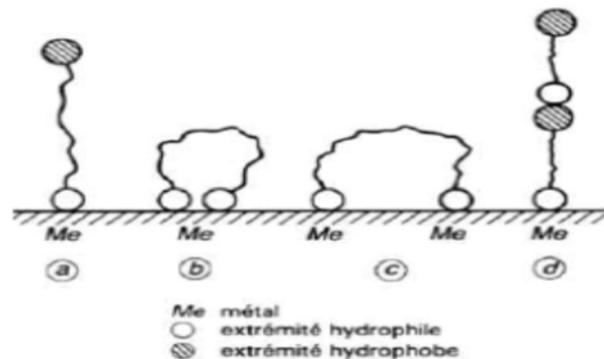


Figure II.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [18].

a : Adsorption simple par l'extrémité hydrophile,

b : Chélation de surface

c : Pontage de surface,

d : Adsorption en multicouche

Les caractéristiques d'inhibition de corrosion de quelques composés pharmaceutiques sur aluminium 6063 dans une solution de H_3PO_4 0.5M ont été étudiées par A.S. Fouda et coll [19] en utilisant les deux techniques, par perte de poids et par la technique de polarisation galvano statique.

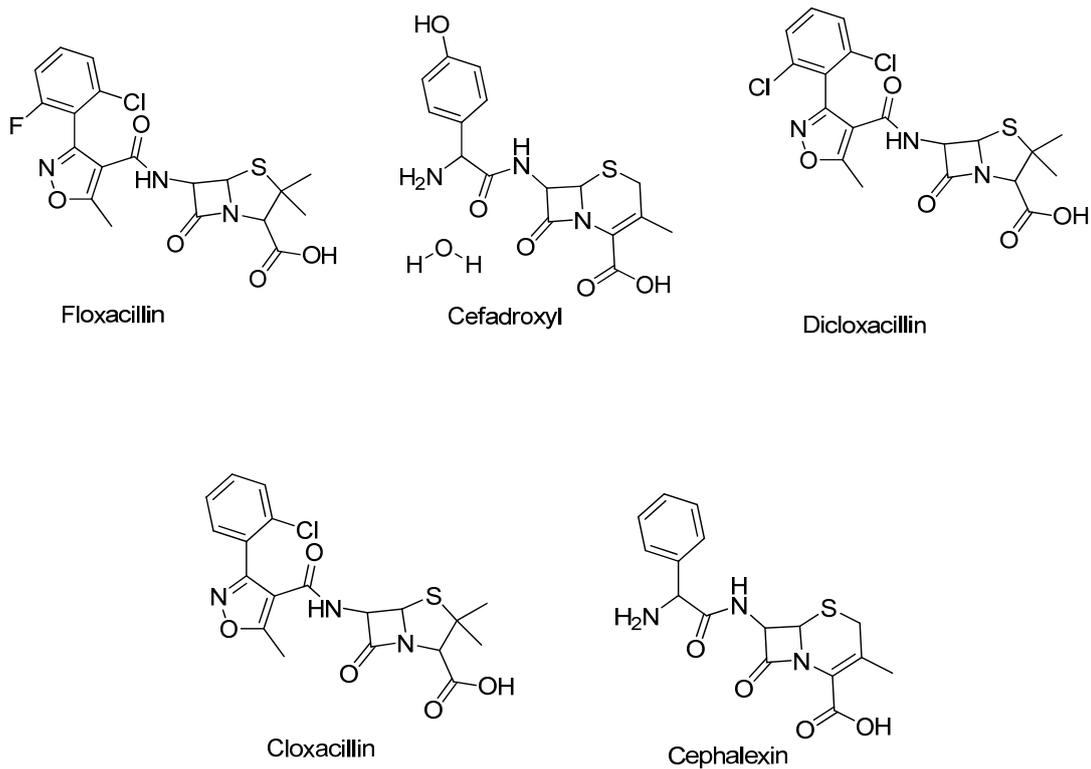


Figure.II.4. Structures d'inhibition de corrosion de quelques composés pharmaceutiques sur aluminium 6063 dans une solution de H₃PO₄ 0.5M

En effet, le tensio-actif de Gémeaux dont la série de hexanediyl-1,6-bis-(diethyl alkyl bromure d'ammonium) est un important inhibiteur de corrosion de l'aluminium et ses alliages en solution HCl 1mol/l à 25°C [20].

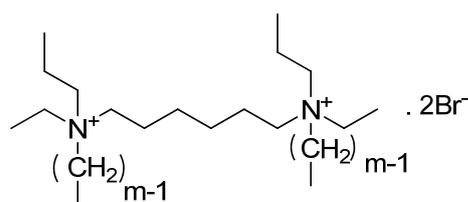


Figure.II.5. Structure moléculaire de tensio-actif

II.2.6.2. Polymères et copolymères

Les polymères, poly (alcool vinylique), poly (acide acrylique), poly (polyacrylate de sodium), poly (éthylène glycol), sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion de cadmium en solution d'acide chlorhydrique 0.5M, l'étude est effectuée par spectroscopie d'impédance et par la technique de Tafel [21].

M. Vakili Azghandi et coll [22]. Ont utilisé un terpolymère à base de méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / acide acrylique comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable SAE1018.

Aussi, A.M. Dyab [23] montré que, l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dipolaire a été effectuée par la polyaniline.

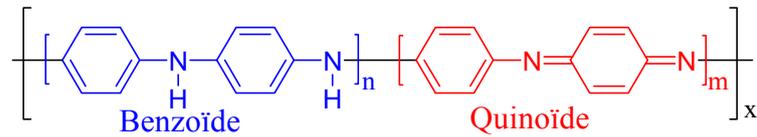


Figure.II.6. Structure chimique du polyaniline

Le poly (aminoquinone) est un bon inhibiteur de corrosion du fer dans 0,5 M d'acide sulfurique a été étudiée par rapport à la concentration d'inhibiteur en utilisant la méthode de potentiodynamique. En effet une efficacité 90% est obtenue à 100 ppm de polymère [24].

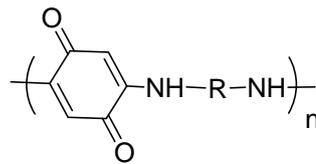


Figure.II.7. structure de poly (amino quinone)

L'action inhibitrice sur la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1 M de poly(thio-urée-formaldéhyde) (T-F Polymer) a été étudiée dans différentes conditions expérimentales en utilisant la perte de poids, l'impédance électrochimique spectroscopie (EIS) et la technique de polarisation potentiodynamique . Les résultats obtenus ont montré que le polymère agit comme un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans HCl 1 M [25].

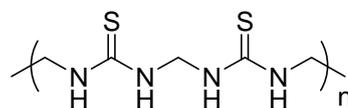


Figure.II.8. poly (thiourea-form aldehyde)

L'efficacité inhibitrice de corrosion de poly (4-vinylpyridine isopentyl bromide) du fer pur en milieu d'acide sulfurique 1M est étudié par plusieurs méthodes : par potentiodynamique, par la polarisation potentiostatique et par perte de poids [26].

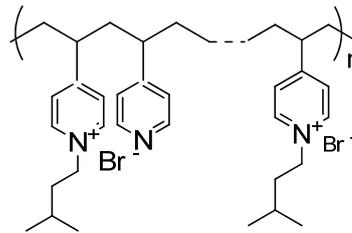


Figure II. 9. Structure chimique de poly (4-vinylpyridine isopentyl bromide)

L'étude de l'inhibition de corrosion de nickel en milieu d'acide sulfurique une fois molaire par le poly (N-vinylcarbazole-co-glycidyle méthacrylate a été réalisé par D. Gopi et coll [27].

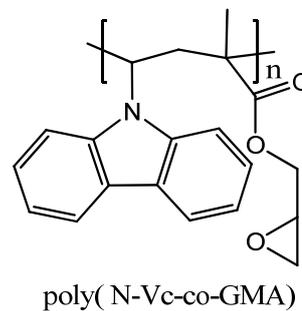


Figure II.10. Polarisation potentiodynamique de l'alliage nu et la variation de fraction molaire de poly (N-Vc-co-GMA) de nickel dans 1M H₂SO₄

II.2.6.3. Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés 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 XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,...

Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ 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 [28].

II.2.7. Modification des milieux corrosifs

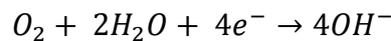
Il est parfois possible de modifier les milieux pour les rendre moins corrosifs sans dommage pour leurs autres fonctions. En général cette modification est soit une

élimination de l'oxygène dissous, soit l'addition d'inhibiteurs, mais il arrive aussi que l'on puisse modifier le pH ou même d'autres caractéristiques du milieu.

La plupart des circuits de refroidissement fermés ou semi-fermés et les bouilleurs utilisent ces techniques pour limiter la corrosion, ce qui constitue une part importante de l'industrie du traitement de l'eau.

II.2.7.1. Désaération

Elle a pour objectif de rendre le milieu moins oxydant en supprimant la réaction cathodique de réduction de l'oxygène :



En l'absence de tout autre oxydant, elle entraîne donc une baisse du potentiel de corrosion (Figure II.11). Elle est donc appliquée surtout aux matériaux non passivables comme l'acier au carbone. C'est ainsi que fonctionnent la plupart des circuits de refroidissement fermés. En milieu eu neutre, elle peut aussi garantir la résistance à la corrosion localisée d'alliages passivables notamment en milieux chlorurés.

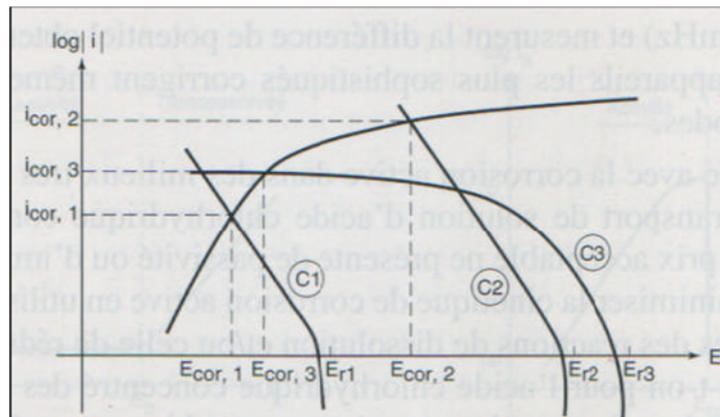
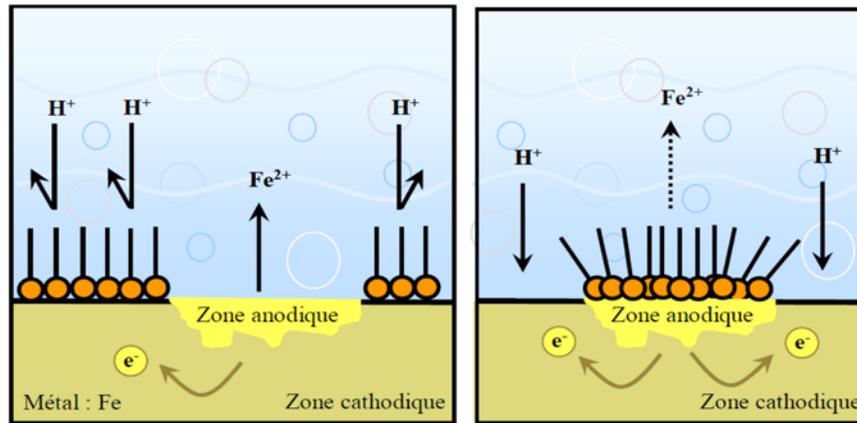


Figure II.11. Corrosion active : influence de la Cinétique de la réaction cathodique C.

- 1) Milieu peu oxydant.
- 2) Milieu oxydant, pas de limitation par diffusion.
- 3) Milieu très oxydant, limitation par la diffusion.

II.2.8. Mécanismes d'action électrochimique

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) (Figure II.12) ^[29].



*Figure II.12. Mécanisme d'action électrochimique a) blocage des sites cathodiques
b) blocage des sites anodiques [30].*

II.2.9. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

II.2.9.1. Adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées

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}).

II.2.9.2. 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 stable car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité).

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, ainsi les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel.

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

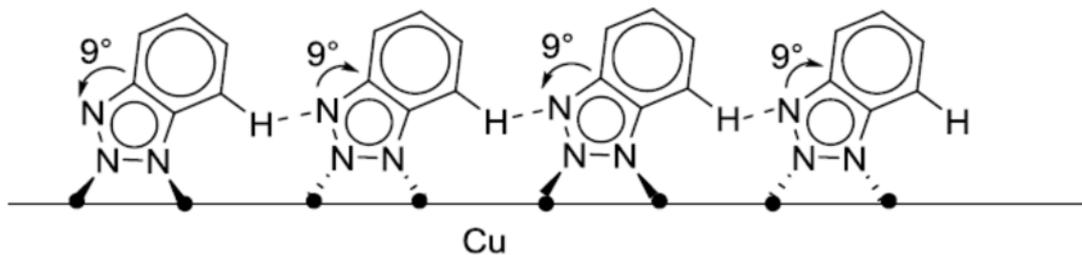


Figure II. 13. Structure de la première couche chimisorbée proposée par Fang et col [31].

II.2.9.3. Isothermes d'adsorption

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

II.2.9.4. Isotherme de Langmuir [8]

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 (1):

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC$$

Où θ est le taux de recouvrement, C la concentration en inhibiteur et K le coefficient d'adsorption.

II.2.9.5. Isotherme de Temkin

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

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

Où ΔH^0_{ads} est l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers zéro, ΔH_{ads} l'enthalpie d'adsorption et r paramètre de Temkin .

Lorsque l'équation (2) est insérée dans le modèle de Langmuir dans l'équation. (1), le résultat est:

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

II.2.10. 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 (4):^[32]

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

I_{corr} Et $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ 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.

II.2.10.1. Potentiel libre (d'abandon), courbe E=f (t)

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 et les spectres d'impédances.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

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^[33].

II.2.10.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel.

La courbe intensité potentielle $E=f(I)$ ou $i=f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

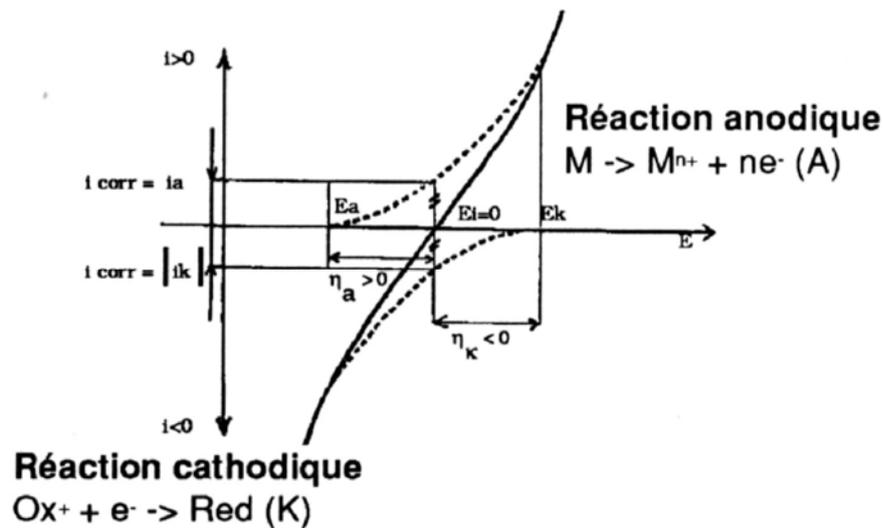
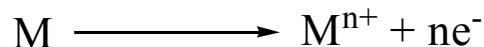


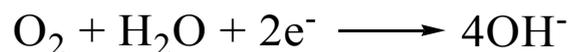
Figure II.14. Courbe intensité-potentielle ($i=f(E)$).

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires :

-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 :



Par convention, la densité de courant est négative dans le domaine cathodique et positif dans le domaine anodique. Le potentiel de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les composantes anodique et cathodique sont égales en valeurs absolues : $i_a = |i_c|$.

La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs tels que l'état de surface du métal, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la vitesse de balayage des potentiels [2].

II.2.11. Lois de Tafel

L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous).

Les processus cathodiques sont plus souvent de type tafelienne que les processus anodiques. Le principe de la technique d'extrapolation est présenté dans la figure **II.15**.

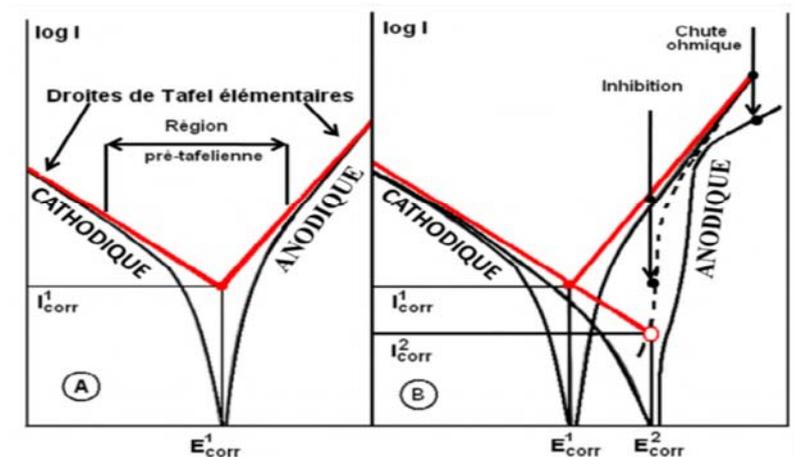


Figure II.15. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan $\log I=f(E)$; **B.** lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne, ou par la chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} [34].

A partir de la loi de Faraday, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vit de corrosion:

$$V_{\text{corr}} = I_{\text{corr}} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho$$

Où

M : la masse molaire du métal (g/mol)

ρ : la masse volumique du métal (g/cm³)

t : la durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)

n : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution.

F: le Faraday (96500 C/mole).

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations:

Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 10 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de I_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

Références bibliographiques

- [1] www.Eurocopper.org
- [2] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages17, Rue Hamelin75016 PARIS dans: www.copperbenelux.org.
- [3] London Metal Exchange, 2010.
- [4] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corros. Sci.* 73 (2013) 281–291.
- [5] D.Q. Zhang, L.X. Gao, G.D. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 287–293.
- [6] R. Fuchs-Godec, V. Dolec̃ek, A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media, *Colloids Surf. A* 244 (2004) 73–76.
- [7] B. Duran, G. Bereket, Cyclic voltammetric synthesis of poly(N-methyl pyrrole) on copper and effects of polymerization parameters on corrosion performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 5246–5255.
- [8] M. Khenadeki Amine ; Mémoire magister; Option: Pétrochimie et méthodes d'analyses ; Département de Chimie ; UABB Tlemcen; 2013.
- [9] D.A. Lytle, M.N. Nadagouda, A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in a drinking water distribution system, *Corros. Sci.* 52 (2010) (2010)1927–1938.
- [10] T. Fujii, T. Kodama, H. Baba, The effect of water quality on pitting corrosion of copper tube in hot soft water, *Corros. Sci.* 24 (1984) 901–912.
- [11] M. Edwards, J.F. Ferguson, S.H. Reiber, Pitting corrosion of copper, *J. Am. Water Works Assoc.* 86 (1994) (1994) 74–90.
- [12] M.R. Schock, D.A. Lytle, Effect of pH, DIC, orthophosphate and sulfate on drink-ing water cuprosolvency, in: US-EPA/600/R95-085, Report, Jun 1995.
- [13] I. Suzuki, Y. Ishikawa, Y. Hisamatsu, The pitting corrosion of copper tubes in hot water, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1095–1106.
- [14] MARCEL POURBAIX, THERMODYNAMICS AND CORROSION, *Corrosion Science*, Vol. 3(1, No. 10, pp. 963-988, 1990.
- [15] NACE, Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection*, vol4, n°1, pp.79-80, (1965)
- [16] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, 33 (2003).

- [17] **A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali** et Al, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, vol 53, pp.491-498, (1995).
- [18] **Christian. Fiaud**, *Inhibiteurs de corrosion*, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, (1999-2000).
- [19] **A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, F.Sh. Ahmed, H.M. El-Abbasy**, Corrosion inhibition of aluminum 6063 using some pharmaceutical compounds, *Corrosion Science* 51 485–492, 2009.
- [20] **Qi Zhang, Zhinong Gao, Feng Xu, Xia Zou**, Adsorption and corrosion inhibitive properties of Gemini surfactants in the series of hexanediyl-1,6-bis-(diethyl alkyl ammonium bromide) on aluminum in hydrochloric acid solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 380, 191–200, 2011.
- [21] **Khairou KS, El-Sayed A**. Inhibition effect of some polymers on the corrosion of cadmium in hydrochloric acid solution. *J Appl Polym Sci*; 88(4): 866-71, 2003.
- [22] **M. Vakili Azghandi, A. Davoodi, G.A. Farzi a, A. Kosari**, Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions, *Corrosion Science* 64 (2012) 44–54.
- [23] **M.A. Deyab**, corrosion protection of aluminium bipolar plates with polyaniline coating containing carbon nanotube in acidic medium inside the polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Source* 268 (2014)50-55.
- [24] **C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, K.L.N. Phani, G. Venkatachari**, Influence of poly(aminoquinone) on corrosion inhibition of iron in acid media, *Applied Surface Science* 252 (2005) 966–975
- [25] **Priyanka Singh, M.A. Quraishi, Eno E. Ebenso**, Thiourea-Formaldehyde Polymer a New and Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 4900 - 4912
- [26] **A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri**, Poly(4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pure iron in molar sulphuric acid, *Progress in Organic Coatings* 46, 312–316, 2003.
- [27] **D. Gopi, K.M. Govindaraju, L. Kavitha, K. Anver Basha**, Synthesis, characterization and corrosion protection properties of poly (N-vinylcarbazole-co-glycidyl methacrylate) coatings on low nickel stainless steel, *Progress in Organic Coatings* 71, 11–18, 2011.

- [28] **A. Fiala**, thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat D'état en Chimie, Faculté des sciences, Département de Chimie Université Mentouri Constantine, **2007**.
- [29] **J. B. Cotton** proceeding of the 2end international congress on Metallic corrosion, N.A.C.E. New York, 590-596, **1963**.
- [30] **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.
- [31] **B-S, Fang, C. G. Olson, D. W. Lynch**, *curf.Sci*, 176476_490, **1986**.
- [32] **HAMMER NORMAN. E.** Scope and importance of Inhibitor technology. In : Ed. By c.c. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors.USA/ National Association of corrosion Engineers, p. 28-41, **1973**.
- [33] **M.A. Quraishi, D. Jamal**, *Corrosion* 56 (**2000**) 156.
- [34] **M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot**, *Revue des sciences de l'eau*, 8 (**1995**) 57-75.

Chapitre III

Techniques expérimentales

III.1 Introduction

Le but de notre travail est synthèse de quelque polymère et l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un macromonomère, Dans ce chapitre on applique deux méthodes expérimentales, la première méthode est une technique basée sur la perte de masse des échantillons testés, la deuxième est une méthode électrochimiques où on applique un courant entre les électrodes. 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.

III.2. Etude de l'efficacité inhibitrice de HMBC vis -à-vis de la corrosion du cuivre en milieu d'acide chlorhydrique 1N

III. 2.1. Le macromonomère (HMBC) testé à l'inhibition de corrosion du cuivre

D'après l'étude bibliographique ci-dessus, les composés organiques comportant des atomes d'oxygènes, d'azotes et de sulfures sont des bons inhibiteurs de la corrosion de cuivre et ses alliages.

le tétra (2-hydroxy-3-(méthacryloyloxy)propyl) benzene-1,2,4,5-tétracarboxylate est constitué par des fonctions amide (-CONH₂), ester (-COO-) et alcool (-OH). Ces fonctions ont une activité plus élevée vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion des métaux, elles ont aussi, des doublets libres et des liaisons π . Cette propriété favorise l'adsorption chimique (formation des liaisons chimiques) des doublets des atomes d'azotes et d'oxygènes sur les sites électrophiles du cuivre et ses alliages.

Une autre possibilité qui est la formation des liaisons datives (précipitation de complexe sur la surface de l'alliage) entre les doublets libres de l'azote et l'oxygène avec les cases vides de cuivre et nickel.

Notre macromonomère de masse molaire 822g/mol est un liquide visqueux soluble dans l'acétone.

Il a la structure suivante :

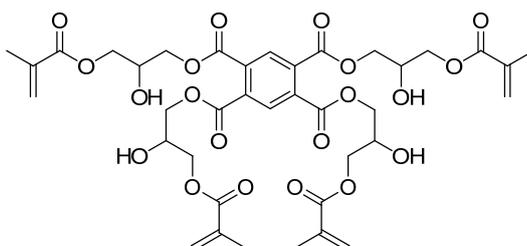


Figure. III. 1: Structure de tétra (2-hydroxy-3-(méthacryloyloxy)propyl) benzene-1,2,4,5-tétracarboxylate.

III. 3. Le matériau testé

La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'un des deux propriétés dominantes: sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part.

Le matériau testé dans cette étude est le cuivre à 99 % de pureté. Il a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses.

III. 4 PREPARATION DES SOLUTIONS

III. 4.1 Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique de différentes normalités

La préparation de la solution électrolytique « l'acide chlorhydrique HCl 1N » a été effectué en obtenant un volume de 22.22 ml HCl (12N) et en complétant le volume jusqu'à 200ml par l'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.

III. 4.2 Préparation des solutions inhibitrices

Dans un ballon de 100 ml de solution HCl 1N, on introduit 0,1g de HMBC dissoudre dans 2ml d'acétone pour obtenir 1000 ppm de solution mère. Ainsi on préparer des différentes concentrations de l'inhibiteur par dilution de la solution mère : 10ppm (dilution 100 fois) ; 20ppm (dilution 50 fois) ; 50ppm (dilution 20 fois); 100ppm (dilution 10 fois) par rapport la solution mère et la solution électrolytique.

- $50\text{ml} \times 10\text{ppm} = 1000 \times V$ (technique perte de masse).
- $400\text{ml} \times 10\text{ppm} = 1000 \times V$ (Technique potentiostatique).

III. 4.3 Préparation de l'électrode de travail

Lors de ce travail de recherche, nous avons utilisées un échantillon de $0,5 \text{ cm}^2$, de masse atomique 63g/mol et de densité de 8.9 avec une valence de 3.

Avant de passer le matériau en expérience, on doit lui faire subir un procédé classique d'enrobage avec une résine synthétique non attaquable par les acides et les bases. Sur l'une de ses bases on soude un fil conducteur en cuivre couvert par une matière isolante (plastique).

La surface à étudier subit le protocole opératoire ci-dessous afin d'obtenir une reproductibilité satisfaisante des résultats. La procédure de préparation retenue pour le traitement de la surface d'échantillon en contact avec le milieu corrosif est décrite ci-dessous :

- Polissage mécanique au papier abrasif à différentes granulométries (400, 600 et 1200).
- Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Rinçage à l'acétone : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile.

- Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone.
- Séchage à l'air pulsé à fin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

III. 5 ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU HMBC SUR LA CORROSION DU CUIVRE

III. 5. 1 Etude par perte de masse

Par immersion de la pièce de surface bien déterminée dans une solution de HCl 1N,

Pendant 1.2.3.4.5.6 jour à température constante 25°C.

Pour chaque essai, on a calculé la variation de la masse Δm et l'efficacité inhibitrice de corrosion (EI%).

$$\Delta m = m_0 - m$$

m_0 : masse sans inhibiteur

m : masse avec inhibiteur

Par la suite, on calcule l'efficacité inhibitrice.

$$EI \% = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0}$$

III. 5. 2 Etudes par voie électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

III. 6. Le dispositif expérimental pour l'étude électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et la réalisation des mesures électrochimiques est un Voltalab 40, muni de l'ensemble Potentiostat/Galvanostat Radiomètre (PGZ201) piloté par un ordinateur, qui nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes:

Une électrode de référence au calomel saturée (ECS), Une contre-électrode en platine, une électrode de travail, constituée par le matériau d'étude (Cu), L'électrode de travail a une surface utile de 0,5 cm². Ces données sont traitées grâce au logiciel «**Volta Master 4**».



Figure III.2: Schéma représente l'instrument électrochimique PGP201 Potentiostat

III. 6. 1 Cellule électrochimique

Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes:

Électrode auxiliaire (ou contre électrode) de platine passe le courant à l'électrode de travail (échantillon).

Électrode de travail en cuivre, elle doit être soigneusement préparée avec une zone de contact exposé connu.

Électrode de référence au calomel saturé (ECS) placée à l'intérieur du capillaire de Luggin, ne transporte pas le courant de polarisation mais mesure le potentiel de l'électrode.

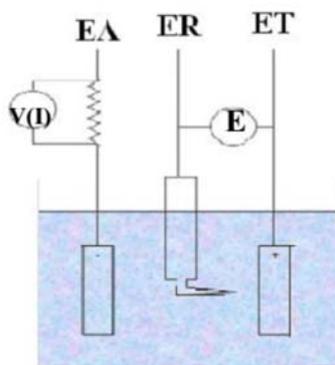


Figure III. 3: Schéma représente le branchement de la cellule électrochimique

Ces trois électrodes sont plongées dans un bécher comme une cellule de 200 ml dans lequel sont aménagés des orifices de diamètres et d'espacements bien étudiés permettant l'introduction des trois électrodes et de contrôle de température.

III.7.Martiale et produit utilisé de synthèse de polymère :

- Ballon de réaction
- Réfrigérant

- Cristalliseur
- Bain d'huile
- Eprouvette graduée
- Becher
- Erlen Meyer
- Barreau magnétique
- Agitateur Magnétique
- Plaque chauffante
- Balance électrique
- urée
- thio-urée
- thermomètre
- l'eau distillé
- acétone

III.8. Procédure général de la synthèse de polymère

III.8.1. synthèse des polymères

III.8.1.1 Réaction de HMBC avec l'urée et avec la thio-urée

- Dans un ballon de 250ml, on met 3g de HMBC et 0.9g d'urée avec 1 ml H₂O et 2 ml d'acétone.
- Dans un ballon de 250ml, on met 3g de HMBC et 0.9g de thio-urée avec 1ml H₂O et 2 ml d'acétone.

Les deux mélanges réactionnels et chauffés sans agitation magnétique pendant 24 h.

- Après le temps de réaction, le solvant est évaporé les produits finaux sont solides.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV. 1 Introduction

Les taux de l'inhibition de la de corrosion du cuivre immergé dans une solution de HCl 1N est déterminé par deux techniques différentes (gravimétrique et potentiostatique) pour déterminer la concentration optimale qui assure une protection maximale du cuivre contre les agressions du milieu corrosif. L'inhibiteur utilisé est un macromonomère c'est le tétra (2-hydroxy-3-(methacryloyloxy)propyl) benzene-1, 2, 4,5-tetracarboxylate.

En premier lieu, on mesure les pertes de masse (méthode gravimétrique) des pièces de l'alliage de cuivre immergé dans une solution HCl 1N ainsi que, en absence et en présence de l'inhibiteur.

En deuxième lieu, on mesure le potentiel de corrosion, l'intensité de corrosion et le taux de corrosion par la méthode électrochimique (potentiostatique) et par la suite l'efficacité inhibitrice (E%). Les séries d'expériences sont réalisés sans et avec l'addition de l'inhibiteur de corrosion (HMBC).

IV. 2 Etude gravimétrique (Perte de masse)

IV. 2. 1 Etude sans inhibiteur

On immerge les 4 pièces dans une solution de HCl 1N à différents temps d'immersion, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV. 1 : Perte de masse des pièces de cuivre immergées dans un milieu d'acide chlorhydrique 1N à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Echantillon	P01	P02	P03	P04
Temps (jour)	1	2	4	6
$\Delta m(\text{g})$	0,0015	0,0026	0,1132	0,2068

Les résultats du tableau ci-dessus sont représentés sur la figure suivante :

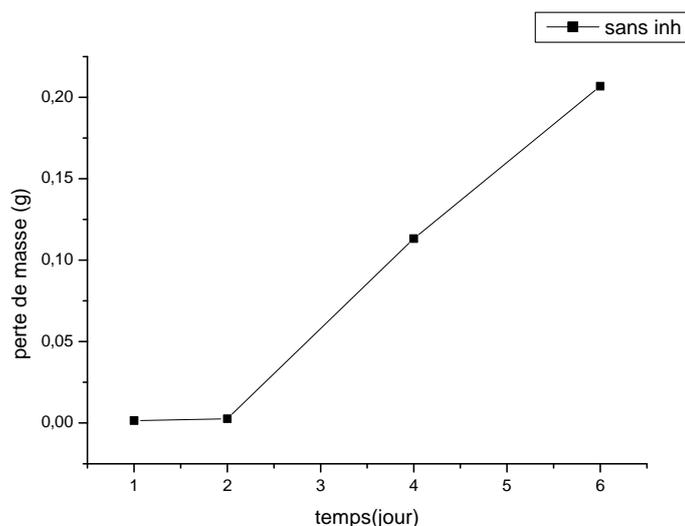


Figure. IV. 1 : Perte de masse en fonction du temps

On remarque, d'après les résultats obtenus (fig. IV.1), que la perte de masse augmente avec l'évolution du temps jusqu'à le 6 jour.

IV.2.2. Etude avec inhibiteur

Le tableau (IV.2) représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice (EI%) en fonction de la concentration inhibitrice dans un milieu d'acide chlorhydrique 1N en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HMBC.

Tableau IV.2 : l'évolution de l'efficacité inhibitrice (EI%) en fonction de la concentration inhibitrice dans un milieu d'acide chlorhydrique 1N en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HMBC.

Concentration de l'inhibiteur (ppm)	Jour 1	Jour 2	Jour 4	Jour 6
	Efficacité (EI%)			
10	6,66	7,69	7,59	27,17
30	13,33	15,384	16,34	51,30
50	20	19,23	22,87	66,01
60	33,33	34,61	45,93	70,16
90	33,33	42,30	63,60	76,11
100	40	46,15	63,86	78,23

La figure suivante représente la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration.

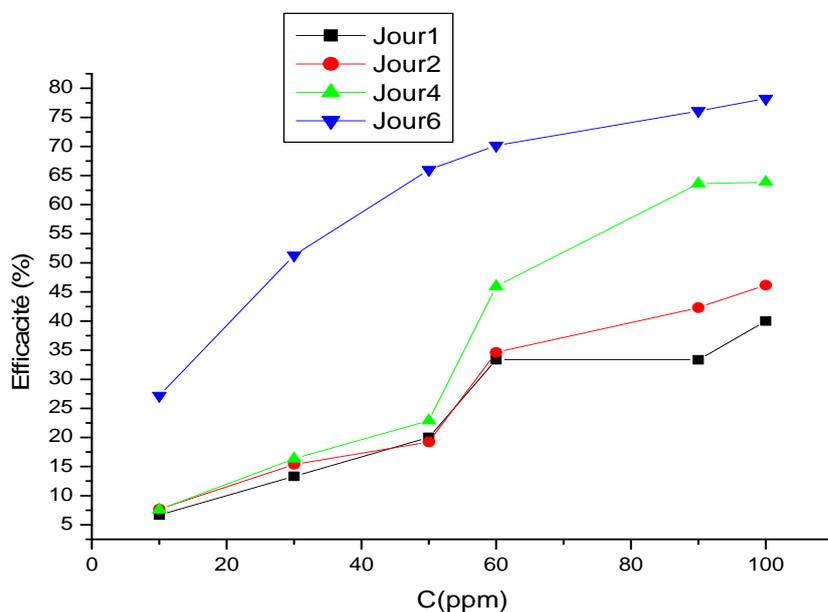


Figure. IV.2: Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'inhibition de corrosion de cuivre

On remarque sur la courbe ci-dessus que, l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration en inhibiteur augmente jusqu'à une concentration de 100ppm en 6 jours.

Donc la concentration de 100ppm en 6 jours est la concentration optimale en assurant une protection du métal de **78,23985%**.

IV.4. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur HMBC vis-à-vis de la corrosion du cuivre par voie électrochimique

Les expériences sont réalisées en utilisant le macromonomère cité dans le chapitre précédent à une température constante (25°C), en variant uniquement la concentration de l'inhibiteur.

La figure suivante présente les courbes de polarisation de cuivre en milieu HCl (1N) à 25 °C en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur des HMBC.

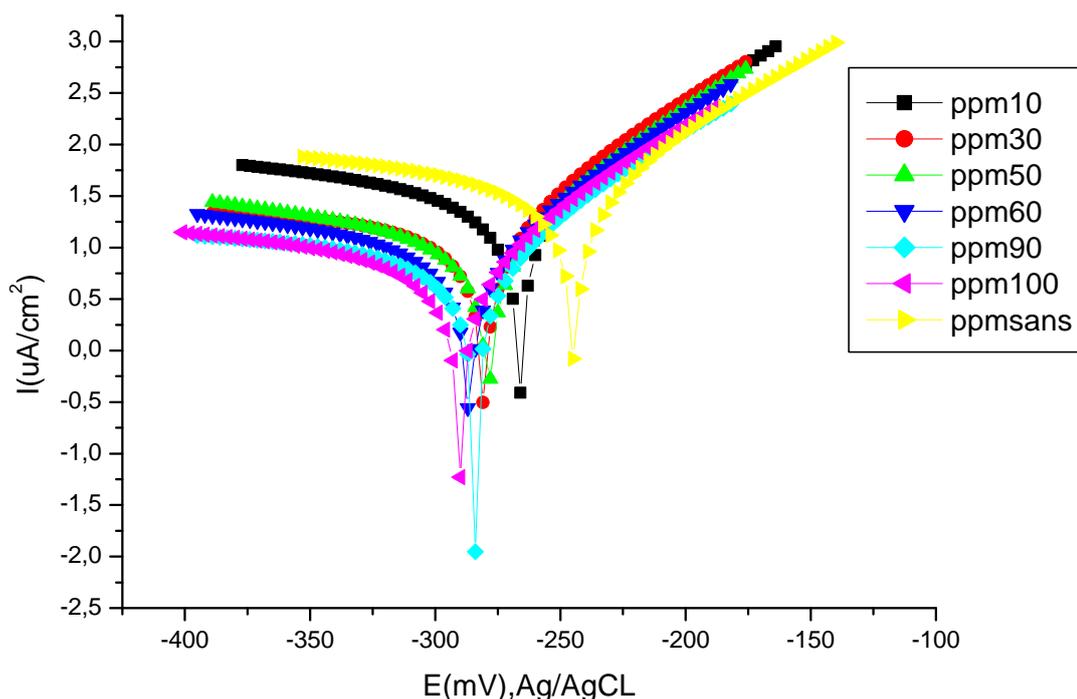


Figure. IV. 3 : La superposition des courbes de polarisation de cuivre dans une solution de 1N HCl sans et avec différentes concentrations des HMBC à 25°C.

L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}} \cdot 100$$

Où I_{corr} et $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ sont les valeurs de densité de courant de cuivre immergé dans un milieu d'acide sans et avec addition de l'inhibiteur HMBC.

Le tableau ci-dessous représente l'évolution de courant de corrosion I_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} et l'efficacité inhibitrice (EI%) du cuivre dans un milieu d'acide chlorhydrique 1N en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HMBC.

Tableau IV.3: Paramètres de l'inhibition de la corrosion de cuivre par l'inhibiteur HMBC dans 1N HCl à 25°C.

C(ppm)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E _{corr} (mV)	R (ohm/cm^2)	EI%	Θ	C/ Θ (ppm)
00	34,4547	-244,9	750,48	-	-	-
10	25,833	-266,6	942,95	25,02	0,2502	39,9627684
30	14,6979	-281,6	2040	57,34	0,5734	52,3182398
50	11,3603	-279,4	2190	67,02	0,6702	74,5953565
60	8,6914	-286,9	2690	74,77	0,7477	80,2413511
90	7,8235	-284,2	3830	77,29	0,7729	116,439477
100	6,9101	-290,5	3990	79,94	0,7994	125,08695

La figure(IV.4) représente la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration.

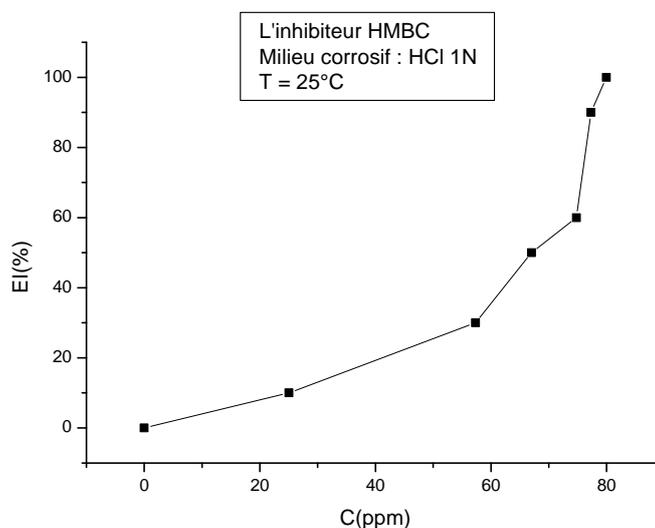


Figure. IV.4: Evolution de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de cuivre dans un milieu de HCl 1N en fonction de la concentration de l'inhibiteur à 25°C.

On remarque sur la courbe ci-dessus que, l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration en inhibiteur augmente jusqu'à une concentration de 100ppm.

Donc la concentration de 100ppm est la concentration optimale en assurant une protection du métal de **79,94 %**.

IV.5. Isotherme d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante.

L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbats et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide.

Le modèle de LANGMUIR suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites.

Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante.

Le tableau (IV.4) représente l'évolution de $\frac{C}{\Theta}$ en fonction de la concentration C dans un milieu d'acide chlorhydrique 1N en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HMBC à 25 C°.

Tableau IV. 4 : Taux de recouvrement de l'inhibition de la corrosion de cuivre par HMBC dans 1N HCl à 25C°.

C(ppm)	00	10	30	50	60	90	100
Θ	-	0,250233	0,573414	0,670283	0,747744	0,772934	0,799444
C/ Θ (ppm)	-	39,96277	52,31824	74,59536	80,24135	116,4395	125,0869

La figure(IV.5), représente la variation de $\frac{C}{\Theta}$ en fonction de la concentration C en inhibiteur en utilisant les deux équations suivante :

$$\frac{C}{\Theta} = \frac{1}{k} + C$$

Où θ est le recouvrement et C la concentration de l'inhibiteur.

$$K_{ads} = \frac{1}{55.55} \exp \left(- \frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \right) \quad (5)$$

Où K_{ads} est la constante d'adsorption du composé sur la surface du métal, elle est reliée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°). 55.5 mol/l est la concentration molaire de l'eau, R la constante du gaz parfait ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), et T la température absolue.

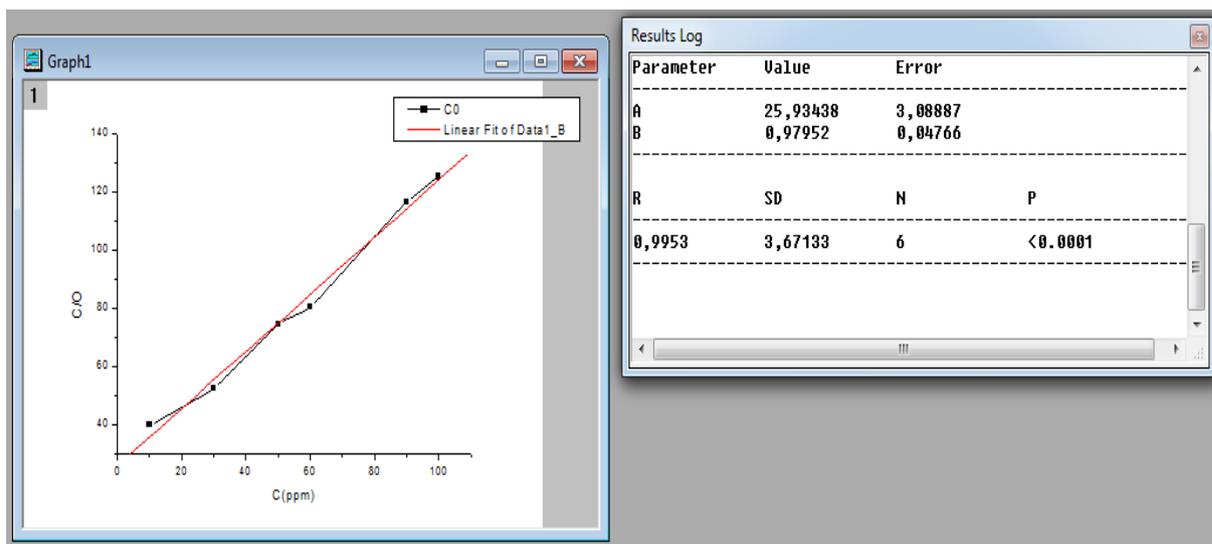


Figure IV. 5: Courbe Isotherme d'adsorption de Langmuir du cuivre dans HCl 1N en présence de L'inhibe HMBC à 25 °C.

La courbe présente dans la figure (IV.5) est une droite ce qui explique que l'adsorption suivant le mécanisme de Langmuir.

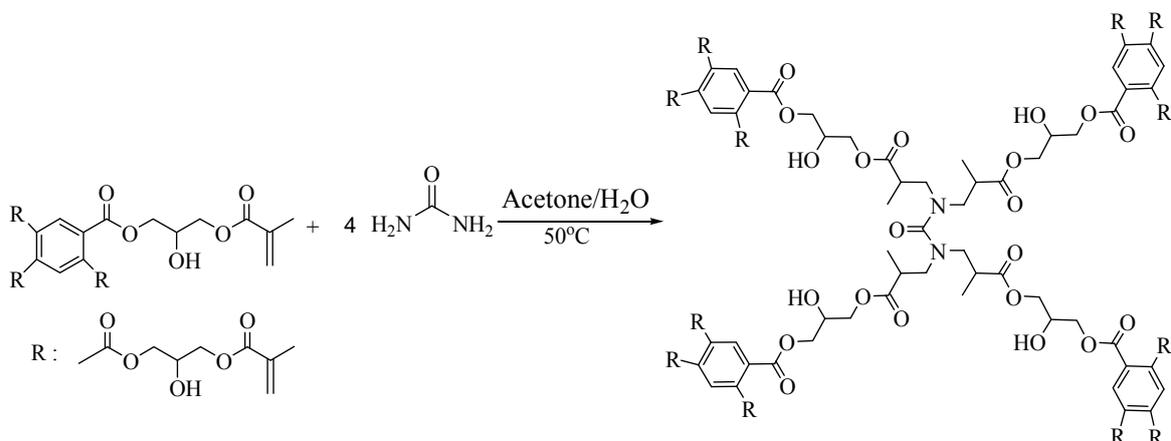
D'après la courbe on déduit les valeurs : $K = 854700 \text{ l.mol}^{-1}$ et $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -43.795 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Les valeurs de K_{ads} et $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ont été calculés à 298K. L'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$), calculée à partir de l'équation. (5), est $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -43.795 \text{ KJ mol}^{-1}$

($K_{\text{ads}} = 854700 \text{ L.mol}^{-1}$). La valeur négative de l'énergie libre standard d'adsorption et les valeurs élevées de la constante d'adsorption indiquent une adsorption spontanée de cet inhibiteur sur le cuivre.

IV.6. Synthèse des polymères

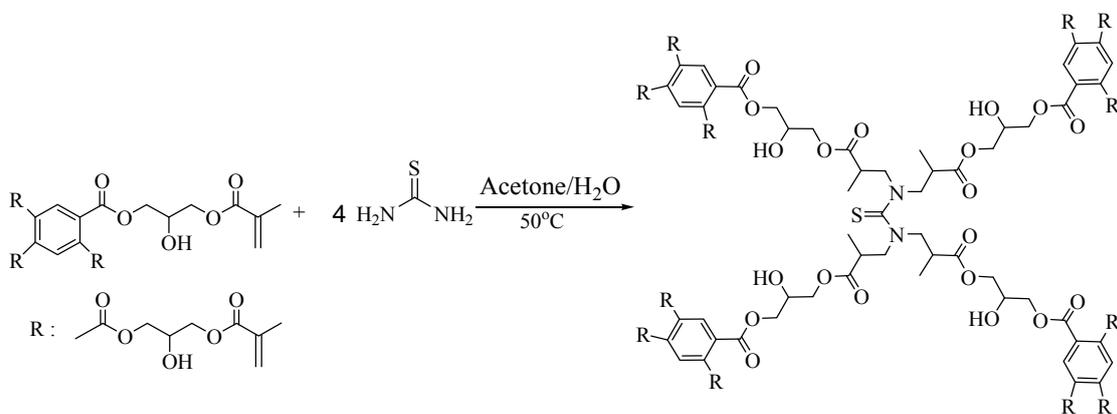
- Le produit obtenu a une structure suivante :



-Le produit obtenu est un solide blanc soluble dans l'acétone.

-Nous avons pas encore confirmée la structure exacte de notre polymère et de solubilité.

- Le produit obtenu a une structure suivante :



-Le produit obtenu est un solide jeune insoluble.

-Il nous reste l'indentification de ces polymères par les méthodes spectroscopiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour la synthèse de quelque polymères a partir de (tétra (2-hydroxy-3- méthacryloyloxy)propyl) benzène-1,2,4,5-tétracarboxylate , avec l'urée et thio-urée .

L'étude de l'inhibition de la corrosion du Cuivre par deux méthodes différentes (méthode gravimétrique et électrochimique) en utilisant le HMBC comme inhibiteur de corrosion

Par conséquent, nous avons étudié l'influence de la variation de la concentration de (tétra(2-hydroxy-3- méthacryloyloxy)propyl) benzène-1,2,4,5-tétracarboxylate (HMBC) sur l'inhibition de la corrosion de cuivre EX 99% en milieu d'acide chlorhydrique 1N.

Le (HMBC) est un composé comportant des atomes d'oxygènes, et les liaisons π qui sont responsable de la protection des métaux contre la corrosion par des interactions physiques ou chimiques entre la surface du métal et l'inhibiteur.

En effet, La première méthode est consacré à l'étude de la corrosion de cuivre par une méthode gravimétrique ou par perte de masse dans une solution de HCl 1N à l'ambiante et sous la pression atmosphérique.

L'étude s'effectue sans et avec inhibiteur, ce dernier qui a été ajouté au milieu corrosif à différentes concentrations. En effet, cette étude nous a permis aussi de connaitre l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur. Par conséquent, les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice la plus élevée (**78.23%**) est obtenue avec une concentration de (100 ppm) de (HMBC) à température 25C⁰.

La deuxième méthode est consacré à l'étude de la corrosion de cuivre par une méthode électrochimique sans et avec l'utilisation de (HMBC) à l'aide d'un potentiostat « Voltalab » avec une cellule de trois électrodes.

L'efficacité inhibitrice la plus élevée est de (79.94 %) enregistrée à 100ppm de (HMBC).

L'étude comparative des deux méthodes montre une très grande concordance des résultats ce qui confirme la complémentaire de ces deux méthodes.

Le (tétra (2-hydroxy-3-méthacryloyloxy)propyl) benzène-1,2,4,5-tétracarboxylate s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de cuivre. Son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration.

Il et s'adsorbe sur la surface de cuivre, suivant le mécanisme d'adsorption de Langmuir.

ملخص

تعتبر بعض المركبات العضوية منها البوليمرات والمونومرات كمثبطات فعالة ضد تآكل النحاس في الوسط الحمضي، عند إضافتها بتركيز ضعيف يمكن لهذه الأخيرة أن تنقص من سرعة التآكل. مبدأ عملها يعتمد على عزل المعادن عن الوسط الأكل. في هذا العمل قمنا بدراسة فعالية التثبيط للمونومر HMBC في وقف عملية تآكل النحاس في وسط حامض الكلوريد 1 نظامي. ولهذا الغرض قمنا بدراسة تأثير مختلف التركيزات للمثبط على تآكل النحاس حسب الدراسة المستخدمة في نقص الكتلة المتأكلة وتقنية الفولتامترية الدورية فوجدنا أن هذا المثبط له تأثير بصفة فعالة على تآكل النحاس المستعمل وخصوصا في التركيزات المنخفضة، و يوفر حماية عالية. كما أن تطبيق ايزوتارم لانغمير سمح لنا بحساب المتغيرات الترموديناميكية لعملية الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: التآكل، مثبط التآكل، النحاس، آلية التثبيط، كلوريد، HMBC.

Résumé

Certain composés organiques comme les polymères et les monomères sont considérés comme des inhibiteurs efficaces pour lutter contre la corrosion de cuivre dans le milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire la corrosion du métal exposé. Leur principe de fonctionnement dépend de l'isolement des métaux dans le milieu de corrosion.

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité de l'inhibition de monomères HBMC sur la corrosion de cuivre dans le milieu de l'acide chlorhydrique 1N.

Dans ce but, nous avons étudié l'influence des différentes concentrations de l'inhibiteur a permis de comprendre le mécanisme d'action de ces inhibiteurs sur la corrosion de cuivre, il est apparu d'après l'étude de la perte de poids et la technique de voltamétrie cyclique, que cet inhibiteur agit efficacement et il a des taux de protection élevés en particulier à de faibles concentrations. L'isotherme de Langmuir a confirmé l'action par le processus de chimisorption. Les paramètres thermodynamiques pour le procédé d'adsorption sont déterminés.

Mots-clés: corrosion ; inhibiteurs de corrosion ; acier au carbone ; mécanisme d'inhibition; chlorure.

Abstract

Some organic compounds like polymers and monomers are considered effective inhibitors to fight against corrosion of copper in acidic environment, when added in low concentrations; they can reduce or stop the corrosion of exposed metal. Its operating principle depends on the isolation of metals in the corrosion environment.

In this work, we studied the effectiveness of inhibition of the monomer HBMC in the corrosion of Copper in hydrochloric acid 1N.

For that, we investigated the influence of the different concentrations of the inhibitor allowed us to understand the mechanism of action of this inhibitor on the corrosion of the copper, in according to the study of weight loss and cyclic voltammetry technique, that this inhibitor act effectively and have high protection rates especially at low concentrations. The Langmuir isotherm confirmed the action by the chemisorption process. The thermodynamic parameters for the adsorption process are determined.

Key words: corrosion; corrosion inhibitors; copper; mechanism of inhibition; chloride.