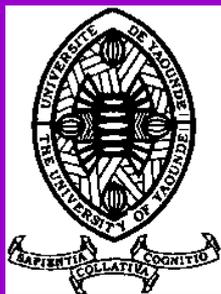


UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET
GÉOSCIENCES

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE



FACULTÉ DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

UNITÉ DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS

RESEARCH AND DOCTORAL
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY
AND APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE
APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

**Encapsulation de la dodécylamine et du butylimidazole
dans l'espace interfoliaire d'une smectite : application
à la protection du cuivre contre la corrosion**

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Analytique

Par

MATANGOUE SONKOUÉ Baudelaire

Matricule : 13P2837

Master en Chimie



Soutenue publiquement le 31 Juillet 2023 à l'Université de Yaoundé I devant le

Jury composé de :

Président : NGAMENI Emmanuel, *Professeur* ; Université de Yaoundé I

Rapporteur : NANSEU NJIKI Charles Péguy, *Professeur* ; Université de Yaoundé I

Membres : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, *Professeur* ; Université de Yaoundé I

KAMGANG YOUNBI Georges, *Maître de Conférences* ; Université de Yaoundé I

DIKA MANGA Joseph, *Maître de Conférences* ; Université de Douala

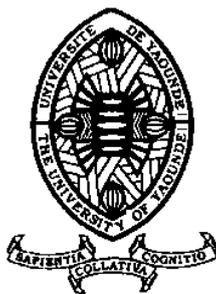
KENNE DEDZO Gustave, *Maître de Conférences* ; Université de Yaoundé I

Année 2023

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET
GÉOSCIENCES

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE



FACULTÉ DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

UNITÉ DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS

RESEARCH AND DOCTORAL
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY
AND APPLICATIONS

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE
APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

**Encapsulation de la dodécylamine et du butylimidazole
dans l'espace interfoliaire d'une smectite : application
à la protection du cuivre contre la corrosion**

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Analytique

Par

MATANGOUE SONKOUÉ Baudelaire

Matricule : 13P2837

Master en Chimie

Soutenue publiquement le 31 Juillet 2023 à l'Université de Yaoundé I devant le

Jury composé de :

Président : NGAMENI Emmanuel, *Professeur* ; Université de Yaoundé I

Rapporteur : NANSEU NJIKI Charles Péguy, *Professeur* ; Université de Yaoundé I

Membres : DJOUFAC WOU MFO Emmanuel, *Professeur* ; Université de Yaoundé I

KAMGANG YOUNBI Georges, *Maître de Conférences* ; Université de Yaoundé I

DIKA MANGA Joseph, *Maître de Conférences* ; Université de Douala

KENNE DEDZO Gustave, *Maître de Conférences* ; Université de Yaoundé I

Année 2023

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
PAIX-TRAVAIL-PATRIE

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie Inorganique
B.P. 812 Yaoundé, Cameroun



REPUBLIC OF CAMEROON
PEACE-WORK-FATHERLAND

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE

Department of Inorganic Chemistry
P.O. Box 812 Yaoundé, Cameroon

**ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THESE DE DOCTORAT/Ph.D DE
M. MATANGOUE SONKOUÉ Baudelaire**

Nous soussignés NGAMENI Emmanuel, Professeur, Président du jury ; NANSEU NJIKI Charles Péguy, Professeur, Rapporteur et DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Examineur ; attestons que M. MATANGOUE SONKOUÉ Baudelaire (Matricule 13P2837), a bel et bien effectué toutes les corrections qui lui ont été exigées par les membres du jury lors de sa soutenance du 31 Juillet 2023 dans la salle S01/02 de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, sur le sujet intitulé « **Encapsulation de la dodécylamine et du butylimidazole dans l'espace interfoliaire d'une smectite : application à la protection du cuivre contre la corrosion** » en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie Inorganique option Chimie Analytique.

En foi de quoi la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Président,

NGAMENI Emmanuel,
Professeur

Rapporteur,

NANSEU NJIKI Charles Péguy,
Professeur

Examineur,

DJOUFAC WOUMFO Emmanuel,
Professeur

DÉDICACE

Dédicace

- À mes parents FOMETIO Maurice et NZANGUIM Marthe de regretté mémoire
 - À ma très chère et tendre épouse TIOTSIA MEZANGIUM Nathanaël

- À mes enfants bien-aimés TIOTSIA SONKOUE Evy et FOMETIO SONKOUE Rheane
 - À mes frères et sœurs.

« Toute science crée une nouvelle ignorance », H. Michaux

REMERCIEMENTS

Remerciements

Ce travail est le fruit des recherches menées au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. Il me sera très difficile de remercier tous les acteurs ayant pris part, car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement le chef de l'équipe de recherche Electrochimie Analytique et Génie des Matériaux, le Pr NGAMENI Emmanuel pour toute son aide et pour l'honneur qu'il m'a fait en m'acceptant dans l'équipe de recherche. C'est à ses côtés que j'ai véritablement compris ce que signifient rigueur et précision.

Je tiens à remercier le Pr NANSEU NJIKI Charles Péguy, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager sa brillante subtilité scientifique. Qu'il soit aussi remercié pour sa disponibilité permanente. Je suis également ravi d'avoir travaillé en sa compagnie, car outre son appui scientifique, il a toujours été là à travers les encouragements et les multiples conseils pour l'élaboration de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude au Pr KENNE DEDZO Gustave pour avoir suivi ce travail de manière permanente, pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'il a consacré à mes travaux de recherche. Cette thèse est l'accomplissement de son apport sur de multiples plans. Non seulement il m'a aidé à pousser ma réflexion dans le domaine des argiles et de la corrosion des métaux, mais il m'a également prodigué de nombreux conseils dans des domaines aussi variés. Qu'il en soit remercié.

Merci au Dr DZENE Liva de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (Université de Strasbourg) pour son aide précieuse lors des caractérisations des différents matériaux.

Il m'est impossible d'oublier le Dr SEUMO Patrick, le Dr NGUELO Bruno et le Dr NGANA Beaufils pour toutes nos discussions et leurs conseils qui m'ont accompagné depuis mon entrée en Master.

Merci aux membres du Jury et les experts qui ont accepté d'examiner et de corriger ce travail. Merci également au Chef de Département de Chimie Inorganique et à tous les enseignants dudit département pour les nombreux échanges scientifiques lors des sessions « doctoriales ».

Aux Pr PENGOU Martin, Pr KEMMEGNE Justin et le Dr NJINE Charles, je vous remercie pour vos encouragements et conseils pendant cette riche expérience.

Je remercie particulièrement les étudiants de la thématique corrosion, qui ont toujours répondu avec perspicacité aux questions quotidiennes dont je les accablais, j'ai cité Dr NGOUNE Bertrand, Dr WAMBA Odilon, Dr TCHOUMENE Rolland et M. MEGHA Armel.

Je remercie tous les aînés de l'équipe de recherche en particulier Dr YANKE Jenna, Dr KAMENI Aude, Dr TCHOFFO Rodrigue, POUANGAM Gilles, NDOUKEU Blondel, FOZING Ariane, MOUAFO Edwige et SIEUGAING Mary pour les discussions que nous avons eues aussi bien dans le cadre scientifique que social.

Je remercie les camarades du Laboratoire TCHOUMI Firmin, DZEMZE Franck, NGUEUMALEU Yannick, SAMBANG Lionel, MBIAGAING Cyrille, TAGNE Junior, SIEGNIN Raïssa, BOUTIANALA Michèle, MAFOPA Claudia, JAKPOU Doris, NGNOKAM Valéry et NGWIKAM Natacha pour l'ambiance fraternelle et je vous souhaite beaucoup de succès dans ce défi scientifique.

Merci à toute la Grande famille FOMETIO et particulièrement à son chef, Sa dignité Nde Nkemtio SOKENG Gustave, merci d'avoir inculqué en moi l'esprit d'intégrité et de dignité. Merci pour tous vos encouragements et vos soutiens constants.

À Monsieur TIOTSIA Siméon et Mme TIOTSIA Léonie, pour m'avoir accepté comme votre fils. Merci pour votre amour et votre patience.

À TADJUI Blaise, MELI Sylviane, TATSAWOUM Sidoin, FOMETIO Jerry, TCHINDA Alain, NZANGUIM Laurissa, TINDO Stève et FOMETIO Valdès, merci pour vos multiples sacrifices et soutiens. Je vous suis très reconnaissant.

SOMMAIRE

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Dédicace..... | i |
| Remerciements | ii |
| Sommaire | iv |
| Liste des abréviations..... | vi |
| Liste des Figures | vii |
| Liste des Tableaux..... | xii |
| Résumé | xiii |
| Abstract | xiv |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : Revue de la littérature | 4 |
| I.1. Généralités sur la corrosion des métaux..... | 4 |
| I.1.1. Définition | 4 |
| I.1.2. Types de corrosion suivant la nature des processus de détérioration du métal | 4 |
| I.1.3. Types de corrosion suivant la nature de l'attaque du métal | 5 |
| I.1.4. Impact économique de la corrosion | 9 |
| I.2. Corrosion du cuivre..... | 10 |
| I.2.1. Propriétés et utilisations du cuivre | 10 |
| I.2.2. Corrosion du cuivre en milieu aqueux | 11 |
| I.2.3. Protection du cuivre contre la corrosion en milieu aqueux..... | 15 |
| I.3. Inhibiteurs de corrosion | 17 |
| I.3.1. Classes d'inhibiteurs de corrosion | 18 |
| I.3.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion..... | 20 |
| I.3.3. Impact environnemental de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion | 21 |
| I.4. Utilisation des minéraux argileux pour l'encapsulation des inhibiteurs de corrosion | 23 |
| I.4.1. Minéraux argileux | 23 |
| I.4.2. Smectites | 25 |
| I.4.3. Modification des smectites par des inhibiteurs de corrosion | 29 |
| Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales | 32 |
| II.1. Réactifs chimiques..... | 32 |
| II.2. Modification du minéral argileux | 32 |
| II.2.1. Collecte de la fraction fine..... | 33 |
| II.2.2. Homo-ionisation du minéral argileux | 34 |

| | |
|---|------------|
| II.2.3. Modification du minéral argileux par intercalation du butylimidazole et de la dodécylamine | 34 |
| II.2.4. Caractérisation des matériaux..... | 35 |
| II.3. Utilisation des matériaux modifiés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre | 38 |
| II.3.1. Protocole général d'évaluation des propriétés anticorrosives des matériaux synthétisés | 38 |
| II.3.2. Suivi du processus de corrosion par électrochimie | 39 |
| II.3.3. Suivi du processus de corrosion par gravimétrie..... | 49 |
| CHAPITRE III : Résultats et discussion..... | 51 |
| III.1. Caractérisations physico-chimiques des matériaux | 51 |
| III.1.1. Analyse par diffractométrie des rayons X..... | 51 |
| III.1.2. Analyses par spectroscopie IRTF..... | 52 |
| III.1.3. Analyse thermogravimétrique | 56 |
| III.2. Utilisation de l'argile modifiée par la dodécylamine comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique | 59 |
| III.2.1. Utilisation de la dodécylamine comme inhibiteur de corrosion..... | 59 |
| III.2.2. Étude de l'influence du temps de relargage de DA sur la protection du cuivre..... | 62 |
| III.2.3. Influence de la concentration en Sg-DA sur la corrosion du cuivre | 72 |
| III.2.4. Influence de la température du milieu d'étude..... | 76 |
| III.2.5. Suivi du processus de corrosion par gravimétrie | 80 |
| III.2.6. Élucidation du mécanisme d'action de la DA sur la protection du cuivre dans l'acide nitrique | 81 |
| III.2.7. Cinétique de relargage de DA | 83 |
| III.3. Utilisation de l'argile modifiée par le butylimidazole comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu sodium sulfate | 85 |
| III.3.1. Utilisation du butylimidazole comme inhibiteur de corrosion du cuivre..... | 85 |
| III.3.2. Étude de l'influence du temps de relargage de Bim sur la protection du cuivre..... | 87 |
| III.3.3. Influence de la concentration de Sg-Bim | 96 |
| III.3.4. Influence de la température du milieu d'étude..... | 99 |
| III.3.5. Suivi du processus de corrosion par gravimétrie | 102 |
| III.3.6. Mécanisme d'action de Sg-Bim sur la protection du cuivre en milieu sodium sulfate | 104 |
| III.3.7. Cinétique de relargage du Bim..... | 105 |
| Conclusion générale | 108 |
| Bibliographie..... | 110 |
| Communication et articles..... | 123 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Liste des abréviations

| | |
|------------|--|
| Bim | : Butylimidazole |
| CPE | : Élément de phase constant |
| DA | : Dodécylamine |
| DRX | : Diffractométrie des rayons X |
| IRTF | : Infrarouge à transformée de Fourier |
| ISO | : International organization for standardization |
| Sg | : Smectite sodique |
| Sg-Bim | : Smectite sodique modifiée par le butylimidazole |
| Sg-Bim/24h | : Smectite sodique modifiée par le butylimidazole après 24 heures de relargage |
| Sg-DA | : Smectite sodique modifiée par le dodécylamine |
| Sg-DA/24h | : Smectite sodique modifiée par le dodécylamine après 24 heures de relargage |
| SIE | : Spectroscopie d'impédance électrochimique |

LISTE DES FIGURES

Liste des Figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Corrosion uniforme (a) et localisée (b) d'un métal [7]..... | 6 |
| Figure 2 : Représentation schématique de quelques types d'attaques localisées: (a) galvanique, (b) érosion, (c) caverneuse, (d) piqûre, (e) intergranulaire, (f) sous-contrainte [5, 7]..... | 7 |
| Figure 3 : Domaines d'application du cuivre et répartition de la consommation mondiale [53]. | 11 |
| Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du système Cu/H ₂ O à 25 °C..... | 11 |
| Figure 5 : Stratification générale des espèces déposées sur le cuivre métallique en milieu marin [10]..... | 13 |
| Figure 6 : Couches d'oxyde et d'hydrosulfates de cuivre formées en milieu sulfate | 14 |
| Figure 7 : Illustration du mécanisme de corrosion du cuivre dans l'acide nitrique [64]..... | 15 |
| Figure 8 : Méthode de protection cathodique par (a) anode sacrificielle et (b) courant imposé [65]..... | 17 |
| Figure 9 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte [7]. | 20 |
| Figure 10 : Représentation a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique, b) d'un octaèdre et d'une couche octaédrique et c) superposition de feuillets élémentaires. | 23 |
| Figure 11 : Feuillelet de type 1:1 (a) et 2 :1(b) [95]. | 24 |
| Figure 12 : Représentation schématique de la structure d'une smectite | 26 |
| Figure 13 : Feuillelet dioctaédrique avec une représentation des configurations cis- et trans-vacant (a) et feuillelet trioctaédrique (b) [96]. | 27 |
| Figure 14 : Différents états d'hydratation d'une smectite [99, 100]. | 28 |
| Figure 15 : Mécanisme de protection de l'acier par une palygorskite modifiée [103]. | 30 |
| Figure 16 : Étapes d'intercalation d'une espèce chimique au sein d'une smectite [104]. | 31 |
| Figure 17 : Illustration du processus de protection de l'acier par un revêtement de silane sol-gel renforcé avec une montmorillonite modifiée par un extrait de plante [109]. | 31 |
| Figure 18 : Structure chimique (a) du butylimidazole et (b) de la dodécylamine..... | 34 |
| Figure 19 : Représentation schématique du processus d'intercalation du butylimidazole dans l'argile. | 35 |
| Figure 20 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X sur des plans d'atomes. | 36 |
| Figure 21 : Protocole de relargage de l'inhibiteur dans la solution corrosive. | 39 |
| Figure 22 : Évolution des densités de courant en fonction du potentiel. | 41 |
| Figure 23 : Représentation graphique des droites de Tafel. | 42 |

| | |
|--|----|
| Figure 24 : Schéma de principe de la mesure de l'impédance électrochimique..... | 44 |
| Figure 25 : Représentations de Nyquist (a) et de Bode (b) [127, 129]. | 45 |
| Figure 26 : Quelques circuits électriques équivalents : (a) réaction sans contrôle diffusionnel, (b) modèle de Randles, (c) modèle intégrant l'adsorption et (d) circuit intégrant un élément de phase constant. | 47 |
| Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de Sg, Sg-DA et Sg-Bim. | 51 |
| Figure 28 : Spectres IRTF de Sg, DA et Sg-DA..... | 53 |
| Figure 29 : Spectres IRTF de DA, du dodécylammonium chlorure (DAH^+, Cl^-) et Sg-DA..... | 54 |
| Figure 30 : Spectre IRTF de Sg, Sg-Bim et Bim. | 55 |
| Figure 31 : Spectres IRTF de Sg-Bim, Bim et $BimH^+, Cl^-$ entre 3200 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} | 56 |
| Figure 32 : Variations des pertes de masses en fonction de la température et courbes dérivées des matériaux Sg ; Sg-DA et Sg-Bim..... | 57 |
| Figure 33 : Schéma de l'intercalation du butylimidazole et de la dodécylamine au sein d'une smectite par un mécanisme de type déplacement hôte-invité..... | 59 |
| Figure 34 : (a) Courbes de polarisation du cuivre à $25\text{ }^\circ\text{C}$ dans $HNO_3\ 0,1\ M$ en absence et en présence de DA ; (b) variation du courant de corrosion en fonction de la concentration de DA. | 60 |
| Figure 35 : Évolution du potentiel de corrosion du cuivre dans l'acide nitrique $0,1\ M$ en fonction du temps de relargage de Sg-DA 300 ppm | 62 |
| Figure 36 : Courbes de polarisation du cuivre à $25\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'acide nitrique $0,1\ M$ sans inhibiteur et en présence de quantités variables de DA. La quantité de DA en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans une solution d'acide nitrique $0,1\ M$ | 63 |
| Figure 37 : Variation de la densité de courant de corrosion du cuivre obtenue par la méthode de Tafel en fonction du temps de relargage de DA contenu dans Sg-DA 300 ppm en présence d'acide nitrique $0,1\ M$ | 65 |
| Figure 38 : Variation des pourcentages d'inhibition obtenus à partir des densités de courant de corrosion ($\eta_{j_{cor}}$) et des résistances de polarisation (η_{Rp}) en fonction du temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans l'acide nitrique $0,1\ M$ | 66 |
| Figure 39 : Diagramme de Nyquist enregistré à $25\text{ }^\circ\text{C}$ sur une électrode de cuivre plongeant dans l'acide nitrique $0,1\ M$ | 67 |
| Figure 40 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la simulation des processus électrochimiques accompagnant la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique $0,1\ M$ | 68 |
| Figure 41 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à $25\text{ }^\circ\text{C}$ par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution d'acide nitrique $0,1\ M$ | 69 |

| | |
|--|----|
| Figure 42 : Diagramme de Nyquist enregistré à 25°C sur une électrode de cuivre plongeant dans l'acide nitrique 0,1 M en l'absence et en présence de quantités variables de DA. La quantité de DA en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans une solution d'acide nitrique 0,1 M. | 70 |
| Figure 43 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à 25 °C par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans l'acide nitrique 0,1 M. en l'absence et en présence de quantités variables de DA. La quantité de DA en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans une solution d'acide nitrique 0,1 M. | 71 |
| Figure 44 : Courbes de polarisation du cuivre à 25°C dans l'acide nitrique 0,1 M contenant diverses concentrations de DA relarguées pendant 24 h à partir de concentrations de Sg-DA comprises entre 50 ppm et 500 ppm..... | 73 |
| Figure 45 : Diagrammes de Nyquist du cuivre obtenus après 1 h d'immersion dans l'acide nitrique 0,1 M pour des concentrations massiques variant de 50 ppm à 500 ppm de Sg-DA pour un temps de relargage de 24 h. | 74 |
| Figure 46 : Influence de la concentration massique de Sg-DA sur la densité de courant et la résistance de transfert de charge du cuivre à 25 °C. | 74 |
| Figure 47 : Tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin à partir des données expérimentales obtenues lors de l'étude de la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique 0,1 M en présence de différentes concentrations en Sg-DA à 25 °C. | 75 |
| Figure 48 : Courbes de polarisation du cuivre enregistré dans HNO ₃ 0,1 M à 15 °C et à 45 °C en l'absence de DA (a) et en présence de DA après 24 h de relargage de Sg-DA 300 ppm (b). | 77 |
| Figure 49 : Évolution de la densité de courant de corrosion du cuivre enregistré dans HNO ₃ 0,1 M entre 15°C et à 45°C en l'absence et en présence de DA après 24 h de relargage de Sg-DA 300 ppm (a) et courbes d'Arrhenius (b). | 77 |
| Figure 50 : Tracé de ln (J _{cor} /T) en fonction de 1/T du cuivre du cuivre enregistré dans HNO ₃ 0,1 M entre 15°C et à 45°C en l'absence et en présence de DA après 24 h de relargage de Sg-DA 300 ppm..... | 79 |
| Figure 51 : Variation de la perte de masse moyenne du cuivre avec le temps d'immersion dans l'acide nitrique 0,1 M avec et sans inhibiteur..... | 81 |
| Figure 52 : Processus chimiques à la surface du cuivre en milieu HNO ₃ 0,1 M en l'absence (a) et en présence de DA libéré par Sg-DA(b)..... | 82 |
| Figure 53 : Évolution de la concentration en DA en fonction du temps de relargage de Sg-DA dans l'acide nitrique 0,1 M. | 83 |

| | |
|---|----|
| Figure 54 : Spectres IRTF de Sg et de Sg-DA avant et après 24 heures de relargage dans HNO_3 0,1 M..... | 84 |
| Figure 55 : Cinétique de relargage de DA selon les modèles de Korsmeyer-Peppas (a) et d'Higuchi (b). | 85 |
| Figure 56 : Courbes de polarisation du cuivre à 25 °C dans Na_2SO_4 0,1 M en absence et en présence de Bim (a); Variation de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration de Bim (b)..... | 86 |
| Figure 57 : Variation du potentiel de corrosion du cuivre dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M sans inhibiteur et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M. | 88 |
| Figure 58 : Courbes de polarisation du cuivre à 25 °C dans Na_2SO_4 0,1 M sans inhibiteur et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixées par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M. | 89 |
| Figure 59 : Variation de la densité de courant de corrosion du cuivre obtenue par la méthode de Tafel en fonction du temps de relargage de Bim contenu dans Sg-Bim 200 ppm en présence de sodium sulfate 0,1 M..... | 90 |
| Figure 60 : Variation des pourcentages d'inhibition obtenus à partir des densités de courant de corrosion ($\eta_{j_{cor}}$) et des résistances de polarisation (η_{Rp}) en fonction du temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans le sodium sulfate 0,1 M. | 91 |
| Figure 61 : Diagramme de Nyquist enregistré à 25 °C sur une électrode de cuivre plongeant dans le sodium sulfate 0,1 M..... | 92 |
| Figure 62 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à 25 °C par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de sodium sulfate 0,1 M..... | 93 |
| Figure 63 : Diagramme de Nyquist enregistré à 25°C sur une électrode de cuivre plongeant dans le sodium sulfate 0,1 M. en l'absence et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixées par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de sodium sulfate 0,1 M..... | 94 |
| Figure 64 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à 25 °C par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans le sodium sulfate 0,1 M en l'absence et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixées par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de sodium sulfate 0,1 M. | 95 |
| Figure 65 : Courbes de polarisation du cuivre à 25°C dans le sodium sulfate 0,1 M contenant diverses concentrations de Bim relarguées pendant 24 h à partir de concentrations de Sg-Bim comprises entre 50 ppm et 500 ppm..... | 97 |

| | |
|--|-----|
| Figure 66 : Tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin à partir des données expérimentales obtenues lors de l'étude de la corrosion du cuivre dans le sodium sulfate 0,1 M en présence de différentes concentrations en Sg-Bim à 25 °C..... | 98 |
| Figure 67 : Courbes de polarisation du cuivre enregistré dans le sodium sulfate 0,1 M à 15 °C et à 45 °C en l'absence de Bim (a) et en présence de Bim après 24 h de relargage de Sg-Bim 200 ppm (b). | 99 |
| Figure 68 : Évolution de la densité de courant de corrosion du cuivre enregistré dans Na ₂ SO ₄ 0,1 M entre 15°C et à 45°C en l'absence et en présence de Bim après 24 h de relargage de Sg-Bim 200 ppm (a) et courbes d'Arrhenius (b). | 100 |
| Figure 69 : Tracé de $\ln(J_{cor}/T)$ en fonction de $(1/T)$ du cuivre enregistré dans Na ₂ SO ₄ 0,1 M entre 15°C et à 45°C en l'absence et en présence de Bim après 24 h de relargage de Sg-Bim 200 ppm. | 101 |
| Figure 70 : Variation de la perte de masse moyenne du cuivre avec le temps d'immersion dans le sodium sulfate 0,1 M sans inhibiteur et avec inhibiteur..... | 103 |
| Figure 71 : Illustration du mécanisme de fixation de Bim à la surface des oxydes de cuivre. | 104 |
| Figure 72 : Evolution de la concentration de Bim en fonction du temps de relargage de Sg-Bim dans le sodium sulfate 0,1 M..... | 105 |
| Figure 73 : Spectres IRTF entre 3200 cm ⁻¹ et 1200 cm ⁻¹ de Sg et Sg-Bim avant et après 24 heures de relargage dans Na ₂ SO ₄ 0,1 M..... | 106 |
| Figure 74 : Diffractogrammes des rayons X de Sg et de Sg-Bim avant et après 24 heures de relargage dans le sodium sulfate. | 106 |
| Figure 75 : Cinétique de relargage de Bim selon les modèles de Korsmeyer-Peppas (a) et d'Higuchi (b). | 107 |

LISTE DES TABLEAUX

Liste des Tableaux

Tableau I : Quelques propriétés du cuivre 10

Tableau II : Quelques types de revêtements utilisés pour la protection des métaux [42, 65]. 16

Tableau III : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique 21

Tableau IV : Classification des minéraux argileux phyllosilicatés [94]. 25

Tableau V : Quelques smectites di et trioctaédriques 26

Tableau VI : Capacités d'échanges cationiques de quelques smectites [98]. 28

Tableau VII : Formules chimiques, puretés et origines des réactifs utilisés. 32

Tableau VIII : Pourcentages massiques des oxydes contenus dans un échantillon de Sg. ... 33

Tableau IX : Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation du cuivre dans HNO₃ 0,1 M, en présence de la dodecylamine à différentes concentrations. 61

Tableau X : Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation et efficacités inhibitrices de la corrosion du cuivre dans une solution de HNO₃ 0,1 M en l'absence et en présence de DA libéré par Sg-DA 300 ppm, dispersé dans HNO₃ 0,1 M. 64

Tableau XI : Paramètres électrochimiques obtenus des diagrammes de Nyquist et efficacités inhibitrices de la corrosion du cuivre dans une solution de HNO₃ 0,1 M en l'absence et en présence de DA libéré par Sg-DA 300 ppm pour chaque temps de relargage. 70

Tableau XII : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du cuivre à 25 °C sur l'influence de la masse de Sg-DA pour un temps de relargage de 24 heures. 73

Tableau XIII : Valeurs des densités de courant en fonction de la température. 78

Tableau XIV : Paramètres thermodynamiques obtenus de la relation d'Arrhenius. 79

Tableau XV : Pertes de masse obtenues en présence et en absence de l'inhibiteur 80

Tableau XVI : Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation pour différents temps de relargage. 89

Tableau XVII : Paramètres obtenus des diagrammes simulés pour différents temps de relargage du butylimidazole. 96

Tableau XVIII : Paramètres potentiodynamiques pour différentes concentrations Sg-Bim. 97

Tableau XIX : Valeurs des densités de courants de corrosion du cuivre dans le sodium sulfate en fonction de la température. 100

Tableau XX : Paramètres d'activation du cuivre dans le sodium sulfate 0,1 M en absence et en présence du Bim entre 15°C et 45°C. 102

Tableau XXI : Pertes de masse obtenues en présence et en absence de Bim. 102

RÉSUMÉ

Résumé

L'inhibition de la corrosion du cuivre a été étudiée dans deux milieux agressifs (acide nitrique 0,1 M et sodium sulfate 0,1 M) en utilisant deux matériaux composites obtenus par intercalation d'inhibiteurs de corrosion organiques (dodécylamine (DA) et butylimidazole (Bim)) entre les feuillets d'une smectite camerounaise (argile de Sabga (Sg)). Ces inhibiteurs sont susceptibles d'être libérés progressivement une fois au contact de la solution corrosive pour une protection plus efficace du cuivre. Les organoargiles synthétisées (Sg-DA et Sg-Bim) ont subi des analyses physico-chimiques (diffractométrie des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et analyse thermogravimétrique) afin de s'assurer de l'efficacité de la modification. L'accroissement de la raie d_{001} et la présence de bandes caractéristiques de composés organiques après réaction avec DA ou Bim confirme l'intercalation des deux composés organiques sous forme cationique entre les feuillets du minéral argileux. Par la suite, Sg-DA et Sg-Bim ont été utilisés respectivement pour inhiber la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique 0,1 M et sodium sulfate 0,1 M. L'influence du temps de relargage a montré qu'au bout de 24 heures, une quantité optimale de l'inhibiteur intercalé diffuse en solution grâce à un processus d'échange ionique avec les cations de la solution corrosive. Ces espèces chimiques libérées en solution assurent des pourcentages d'inhibition de l'ordre de 90%. Les diagrammes de Nyquist et les représentations de Bode ont permis de mettre en évidence les mécanismes d'action de ces inhibiteurs à travers la recherche des circuits équivalents permettant une bonne description des processus de corrosion. Dans les deux cas, l'inhibiteur libéré s'adsorbe sous forme de monocouche à la surface du cuivre comme l'ont montré les isothermes de Langmuir. L'adsorption des inhibiteurs sur la couche passive permet d'accroître la résistance de transfert de charge et de réduire la capacité de double couche. Les études thermodynamiques révèlent d'ailleurs que ces inhibiteurs s'adsorbent préférentiellement par physisorption à la surface du cuivre. En s'incorporant à la couche primaire formée par les produits de corrosion, ces inhibiteurs la rendent plus robuste et moins perméable aux agents corrosifs. Les études de perte de masse ont montré que ces inhibiteurs demeurent efficaces pour des temps de séjour prolongés du cuivre dans les milieux corrosifs considérés.

Mots clés : corrosion, cuivre, smectite, intercalation, relargage, physisorption.

ABSTRACT

Abstract

Copper corrosion inhibition was studied in two aggressive media (0.1 M nitric acid and 0.1 M sodium sulphate) using two composite materials obtained by intercalating organic corrosion inhibitors (dodecylamine (DA) and butylimidazole (Bim)) between the layers of a Cameroonian smectite (Sabga clay (Sg)). These inhibitors are susceptible to be released progressively once in contact with the corrosive solution for a more efficient protection of the copper. The synthesised organoclays (Sg-DA and Sg-Bim) underwent physicochemical analysis (X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis) to ensure the effectiveness of the modification. The increase in the d001 line and the presence of characteristics bands of organic compounds after reaction with DA or Bim confirm the intercalation of the two organic compounds in cationic form between the clay mineral layers. Subsequently, Sg-DA and Sg-Bim were used to inhibit copper corrosion in 0.1 M nitric acid and 0.1 M sodium sulphate respectively. The influence of the release time showed that after 24 hours, an optimal amount of the intercalated inhibitor diffuses into solution through an ion exchange process with the cations of the corrosive solution. These chemical species released into solution resulted to a percentage inhibition of about 90%. Nyquist diagrams and Bode representations made it possible to highlight the mechanisms of action of these inhibitors through the search for equivalent circuits permitting a quality description of the corrosion processes. In both cases, the released inhibitor adsorbs as a monolayer on the copper surface as shown by Langmuir isotherms. The adsorption of the inhibitors onto the passive layer increases the charge transfer resistance and reduces the double layer capacity. Thermodynamic studies reveal that these inhibitors adsorb preferentially by physisorption on the copper surface. By incorporating into the primary layer formed by the corrosion products, these inhibitors make it more robust and less permeable to corrosive agents. Mass loss studies have shown that these inhibitors remain effective for prolonged immersion times of copper in the corrosive media considered.

Keywords : corrosion, copper, smectite, intercalation, release, physisorption.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La corrosion est la dégradation d'un matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. C'est un phénomène nuisible qui détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour l'application prévue. Les métaux et alliages métalliques font partie des matériaux les plus affectés par la corrosion. Cependant, dans certains cas, la corrosion peut être justement provoquée pour la destruction de certains matériaux ou leur nettoyage (décapage) [1, 2]. Elle demeure un redoutable ennemi dans de nombreux domaines (industrie automobile, métallurgie, transport de fluides (pipelines), génie civil, construction, ...) avec de lourdes pertes économiques et humaines. Ces dégâts se traduisent par des pollutions accidentelles, des arrêts de production des usines, les effondrements de bâtiments, monuments et autres infrastructures [1, 3, 4]. Les pertes annuelles résultantes de la corrosion sont estimées à des centaines de milliards de dollars (soit 3 à 4% du produit intérieur brut des pays industrialisés) [5-7].

Le cuivre est l'un des métaux les plus prisés dans l'industrie en raison de sa bonne conductivité électrique et thermique et de sa bonne malléabilité [8, 9]. Il se dissout dans les milieux à fort pouvoir oxydant (acide nitrique par exemple) ou contenant des ions susceptibles de favoriser sa solubilité (chlorures, carbonates, sulfates, ...) [10-12]. L'exposition de ce métal dans ces milieux conduit à sa destruction ou la formation à sa surface de produits de corrosion tels que l'atacamite, la malachite, l'antlérite sous l'apparence de taches verdâtres qui dénaturent l'esthétique des constructions, monuments et œuvres d'art en cuivre [9, 10].

Avec l'augmentation de plus en plus significative du coût du cuivre et l'impact environnemental associé à sa production (formation des oxydes de soufre et de carbone), il devient nécessaire et urgent de développer des méthodes adéquates pour limiter la dégradation de ce métal. Dans ce cadre, de nombreuses techniques de protection ont été développées pour la protection du cuivre contre la corrosion dans divers milieux. C'est le cas des traitements de surface par revêtements (peintures et polymères) et de la protection cathodique [9, 13]. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion représente une des méthodes les plus prometteuses actuellement explorées. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques qui, une fois incorporées dans le milieu corrosif ralentissent (inhibent) le processus de dégradation du métal suivant divers mécanismes. Leur action directe dans le milieu corrosif en fait une méthode de protection peu onéreuse et surtout facile à mettre en œuvre.

Les inhibiteurs inorganiques tels que les chromates, les molybdates et les vanadates ont été longtemps sollicités pour leur grande efficacité [14-16]. Toutefois ils sont de moins en moins recommandés à cause de leur grande toxicité. Ceci a conduit à leur abandon au profit de leurs homologues organiques naturels ou synthétiques moins polluants [17-20]. Dans le cas du cuivre et de ses alliages, les dérivés aminés et azolés sont très utilisés et présentent une excellente efficacité dans certains milieux. Ce sont des composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes (O, N et S) susceptibles d'interagir plus ou moins fortement avec le cuivre [18, 21, 22]. Cependant, leur utilisation directement dans la solution corrosive ou dans les revêtements peut conduire à une consommation rapide et donc à une forte demande de l'inhibiteur. Par conséquent, les problèmes de pollution liés à la production massive des inhibiteurs de corrosion organiques et à leurs rejets dans l'environnement après utilisation pour la protection des métaux se posent. En effet, la production des inhibiteurs organiques à l'échelle industrielle n'est pas sans conséquence sur l'environnement. Elle nécessite l'usage d'importants volumes de solvants organiques nécessaires pour les synthèses, ou pour leurs extractions dans le cas des inhibiteurs issus des plantes. Pour résoudre ce problème de pollution, il serait important de développer des stratégies pour limiter les quantités d'inhibiteurs de corrosion utilisées tout en conservant leurs performances. L'encapsulation des inhibiteurs de corrosion dans des matrices jouant le rôle de microréservoirs est une des approches les plus intéressantes explorées [23]. Ce procédé consiste à emprisonner l'inhibiteur dans un réservoir plus ou moins étanche. Au contact du milieu corrosif, l'inhibiteur encapsulé diffuse hors de la matrice et assure la protection du métal. L'emploi d'une telle stratégie vise une optimisation de l'efficacité des inhibiteurs en réduisant les quantités nécessaires pour la protection du métal tout en allongeant la durée de protection. Avec une telle approche, il est également possible d'envisager l'utilisation d'inhibiteurs peu actifs pour une protection efficace des pièces métalliques.

Plusieurs matériaux ont servi de réservoirs dans l'encapsulation d'inhibiteurs. Il s'agit des polymères organiques à l'instar du chitosane et de la β -cyclodextrine, des oxydes de zirconium et de titane, des silices, et des hydroxydes doubles lamellaires [24-28]. Ces matériaux présentent l'avantage de disposer de grandes cavités ou espaces susceptibles de loger une importante quantité de molécules. Cependant, ces matériaux sont en majorité synthétiques. Leurs coûts de synthèse et l'impact environnemental associé représente un inconvénient non négligeable. Pour pallier ce manque, des matériaux naturels ont été sollicités par de nombreuses équipes de recherche. C'est le cas de certains minéraux argileux tel que la kaolinite et

l'halloysite qui ont montré des résultats prometteurs [29, 30]. Malgré ces résultats, aucun travail à notre connaissance ne rapporte l'utilisation des smectites pour l'encapsulation des inhibiteurs de corrosion spécifiques au cuivre. Pourtant, ce sont des matériaux naturels à structure lamellaire (minéraux argileux 2:1) caractérisée par un espace interfoliaire gonflable susceptible de séquestrer de nombreuses espèces chimiques. Elles sont d'ailleurs abondamment utilisées comme adsorbants pour l'épuration des eaux contaminées par des cations organiques ou minéraux [31, 32].

Dans le cadre de ce travail, l'importante surface disponible entre les feuillets des smectites a été employée pour encapsuler des inhibiteurs de corrosion destinés à la protection du cuivre dans les milieux corrosifs. La stratégie employée consiste à trouver des méthodes pour intercaler quantitativement des inhibiteurs entre les feuillets d'une smectite de sorte qu'ils puissent être relargués lorsque souhaité dans le milieu agressif afin de ralentir la corrosion du cuivre. En pratique, le minéral argileux utilisé dans le cadre de ce travail est une smectite de la localité de Sabga dans la région du Nord-Ouest du Cameroun. Ce matériau a été utilisé pour l'encapsulation de deux inhibiteurs de corrosion du cuivre (dodécylamine et butylimidazole). L'efficacité de ces matériaux composites vis-à-vis de la protection du cuivre dans deux milieux corrosifs (acide nitrique 0,1 M et sodium sulfate 0,1 M) a été par la suite rigoureusement étudiée par des méthodes électrochimiques (suivi du potentiel libre de corrosion, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) et par perte de masse.

Ce mémoire de thèse est structuré en trois chapitres. Le chapitre I présente une étude bibliographique sur la corrosion en général et celle du cuivre en particulier, les différentes méthodes de protection des métaux et les classes d'inhibiteurs de corrosion. Des généralités sur les smectites et quelques stratégies d'encapsulation des inhibiteurs de corrosion sont également présentées. Le chapitre II est dédié à une présentation des réactifs chimiques et une description du matériel, des méthodes de préparation et de caractérisation des différents matériaux et des méthodes et techniques d'évaluation de la corrosion du cuivre. Le chapitre III subdivisé en trois sous-parties présente les caractérisations des matériaux synthétisés ainsi que leurs applications pour l'inhibition de la corrosion du cuivre dans deux milieux corrosifs : acide nitrique et sodium sulfate.

CHAPITRE I :

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Chapitre I : Revue de la littérature

I.1. Généralités sur la corrosion des métaux

I.1.1. Définition

Le terme corrosion trouve ses origines dans le mot latin « *corrodere* » qui signifie « ronger une pièce » [13]. La corrosion est la dégradation d'un métal ou de ses propriétés suite à une interaction physicochimique interfaciale irréversible avec son environnement [33]. La corrosion peut également être définie comme un processus de dégradation ou de détérioration des propriétés d'usage d'un métal ou alliage sous l'effet des actions mécaniques, chimiques, électrochimiques ou biologiques. De manière plus globale, la corrosion est un processus qui ramène un métal à son état originel de minerai, thermodynamiquement plus stable [34]. Ainsi, la corrosion détruit le métal, le rendant de ce fait inutilisable pour l'application ciblée lors de sa mise en œuvre [7].

La corrosion des métaux est cependant un processus très complexe dépendant de la nature du métal, de son milieu et de ses conditions d'utilisation. Pour faciliter la compréhension de ce processus, il est courant de classifier les types de corrosion des métaux suivant les processus conduisant à leur détérioration et à la nature de l'attaque.

I.1.2. Types de corrosion suivant la nature des processus de détérioration du métal

Suivant la nature des processus de détérioration du métal, on distingue la corrosion chimique, électrochimique, biochimique et mécanique.

1.1.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se font simultanément, c'est-à-dire que les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant. La réaction de l'oxygène avec un métal (M) représentée à l'Équation 1.1, est l'exemple typique de la corrosion chimique [35] :



1.1.2.2. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est la conséquence de l'action directe ou indirecte des bactéries conduisant à la dégradation des métaux par corrosion. Ces microorganismes créent les conditions favorables en jouant un rôle primordial (direct) ou simplement en assurant des conditions expérimentales idéales au déroulement de la corrosion. De nombreuses bactéries peuvent en effet produire des métabolites (acides minéraux ou organiques, ammoniacaux, sulfures) corrosifs pour les matériaux métalliques. L'exemple de la production de l'acide sulfurique à partir des sulfures par des bactéries sulfo-oxydantes est le cas le plus répandu [36-38]. L'acide sulfurique ainsi produit provoque la dégradation de certains métaux.

1.1.2.3. Corrosion mécanique

La corrosion mécanique encore appelée « usure » se produit sous l'effet de contraintes mécaniques subies par les matériaux. Il s'agit entre autres des frottements, de l'abrasion et des vibrations [39, 40].

1.1.2.4. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Elle se manifeste par un transfert d'électrons entre un métal et une espèce chimique dissoute au sein de la solution avec laquelle il est en contact. Ce mode de corrosion nécessite la présence d'un agent oxydant (H_2O , O_2 , H^+ , HO^-) qui réagit avec le métal dans un processus redox classique au cours duquel le métal (M) est oxydé et l'agent oxydant (Ox) réduit (Équations 1.2 et 1.3) [4, 41]:



Dans la pratique, la corrosion électrochimique exploite l'hétérogénéité structurelle du métal (joints de grains, ...) ou les gradients de concentration au sein de la solution aqueuse pour que le processus soit amorcé.

1.1.3. Types de corrosion suivant la nature de l'attaque du métal

Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles : la corrosion uniforme et la corrosion localisée.

I.1.3.1. La corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion uniforme (Figure 1 (a)) est la forme la plus simple de corrosion. Il s'agit de la somme de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface du métal exposé à un agent corrosif.

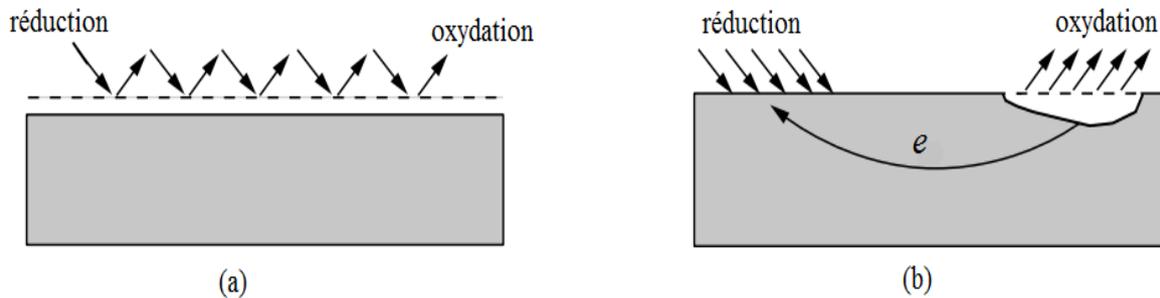


Figure 1 : Corrosion uniforme (a) et localisée (b) d'un métal [7].

Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps (ou une perte de masse par unité de surface, et par unité de temps) plus ou moins régulière sur toute la surface du métal. Ce type de corrosion est rencontré sur les métaux exposés aux milieux acides [42, 43]. L'évolution de la corrosion uniforme étant prévisible avec une bonne précision, les dégâts qu'elle cause peuvent être facilement évités. Son impact économique est par conséquent moins important, comparé à celui des corrosions dites localisées.

I.1.3.2. La corrosion localisée

Comme son nom l'indique, la corrosion localisée se produit sur des sites spécifiques du métal, constituant les domaines anodiques. Les zones non attaquées représentent par conséquent les domaines cathodiques au niveau desquels se produit la réduction des agents corrosifs oxydants. La Figure 1 (b) illustre les domaines anodique et cathodique sur un métal dans un environnement corrosif.

Il existe plusieurs types de corrosions localisées regroupées en fonction de l'échelle d'attaque : macroscopique (corrosion galvanique, érosion, cavitation, par crevasse, par piqûre, par frottement) ou microscopique (corrosion sélective, sous contrainte, fatigue et intergranulaire) [42, 44].

- Corrosion galvanique

La corrosion galvanique résulte de la mise en contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur (Figure 2 (a)). Cette association conduit à l'accroissement de la vitesse de corrosion du métal le moins noble (anode) au détriment du

plus noble qui joue le rôle de cathode. De ce fait, la corrosion n'est localisée que sur l'un des métaux (le moins noble).

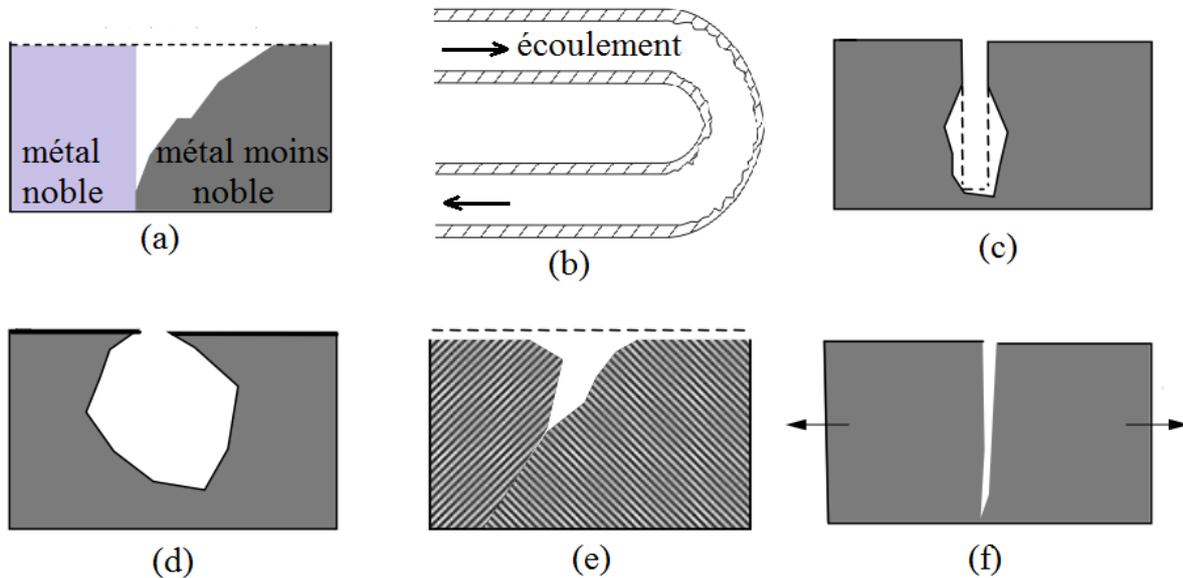


Figure 2 : Représentation schématique de quelques types d'attaques localisées : (a) galvanique, (b) érosion, (c) caverneuse, (d) piqûre, (e) intergranulaire, (f) sous-contrainte [5, 7].

- Corrosion érosion/abrasion

Ce mode de corrosion se produit lorsqu'il existe un mouvement relatif d'un fluide corrosif au contact d'une surface métallique. Les frottements mécaniques qui surviennent provoquent l'usure du métal se caractérisant par l'apparition de sillons, vallées et trous (Figure 2 (b)) [5]. La corrosion érosion affecte l'ensemble des métaux et alliages et plus particulièrement les métaux passivables (acier inoxydable, aluminium) et les métaux de faible dureté (cuivre et plomb).

- Corrosion caverneuse

C'est un phénomène de corrosion localisée qui se développe dans les interstices et recoins (têtes de rivets par exemple) d'une pièce métallique se trouvant localement en contact avec un milieu corrosif alors que la majorité de la surface du métal est protégée (Figure 2 (c)).

- Corrosion par piqûres

Elle est caractérisée par une attaque très localisée évoquant une piqûre (trou) qui peut progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface demeure intacte (Figure 2 (d)). Cette forme d'attaque est fréquemment associée à la rupture du film passif souvent dans des milieux contenant des halogénures ou dans des cas de passivations

incomplètes (inhibiteur en quantité insuffisante). Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre et leurs alliages y sont également sensibles [45-47].

- Corrosion frottement

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Lorsque ce mouvement de frottement a lieu dans un milieu corrosif, l'interface est particulièrement sujette à la corrosion (tribocorrosion) [1, 48].

- Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal (Figure 2 (e)). Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants d'un alliage métallique. À titre d'exemple, de faibles quantités de fer présentes dans l'aluminium ont tendance à s'agglomérer au niveau des joints de grains, provoquant ainsi une corrosion intergranulaire qui est en réalité dans ce cas une corrosion galvanique localisée [45]. Tout comme la corrosion sous contrainte, cette forme d'attaque peut conduire à la ruine d'une installation suite à une perte relativement négligeable en métal [49].

- Corrosion sélective

Ce type de corrosion intervient dans les pièces métalliques en alliages ou constituées d'un mélange de phase. Elle se caractérise par une attaque sélective de l'un des constituants. Les exemples les plus connus sont l'attaque des laitons (70% Cu -30% Zn) par dézincification (attaque sélective du zinc) [9]. La dénicksélation est également observée pour les alliages Cu-Ni, de même que la désaluminisation pour les bronzes d'aluminium. Dans le cas des fontes, on parle plutôt de graphitisation, traduisant l'accroissement du pourcentage relatif en graphite suite à la corrosion sélective du fer [9, 45].

- Corrosion sous contrainte mécanique

La corrosion sous contrainte mécanique se définit comme un processus de développement de fissures au sein d'une pièce mécanique présente dans un milieu corrosif et soumise à l'action d'une contrainte mécanique (Figure 2 (f)) [8, 50]. Cette forme de corrosion est particulièrement présente dans de nombreuses installations industrielles. Elle est d'ailleurs

à l'origine d'importants dégâts avec des incidences à la fois économiques et sécuritaires dans les installations industrielles.

- Corrosion fatigue

La corrosion-fatigue procède par un mécanisme très similaire à celui de la corrosion sous contrainte. Elle se distingue de cette dernière par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais périodiques. La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité et sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau vis-à-vis de ce mode de corrosion. Jusqu'à présent, aucune relation directe entre la sensibilité à ce type de corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau n'a été mise en évidence. Dans la pratique, les alliages à haute résistance mécanique (utilisés pour les ailes d'avions et les plateformes pétrolières) sont souvent les plus sensibles à ce mode de corrosion [1, 51, 52].

I.1.4. Impact économique de la corrosion

La corrosion a un impact notable sur les ouvrages dans de nombreux domaines tels que le génie civil, le transport, la production d'énergie, l'industrie agroalimentaire, les matériels médicaux et les composants électroniques. En plus d'être à l'origine de la déperdition de matières premières essentielles et d'énergie, elle est à l'origine de nombreux accidents aux conséquences graves. Ainsi, dans les domaines du génie civil et des transports, l'entretien des bâtiments et ponts pour limiter les risques d'effondrement provoqué par la corrosion devient de plus en plus coûteux. Dans l'industrie agroalimentaire, la présence de produits de corrosion (provenant de la dégradation des boîtes de conserve) dans les aliments peut en changer le goût et être source de toxicité ou provoquer des réactions allergiques chez certains consommateurs [35].

De manière globale, les pertes générées par la corrosion sont de deux catégories : les pertes directes et les pertes indirectes [35, 41].

- **Les pertes directes** prennent en compte le coût des pièces à remplacer, de la main-d'œuvre sollicitée, de l'entretien, du contrôle et de l'application des méthodes de préservation adéquates sur les pièces métalliques.

- **Les pertes indirectes** sont très difficiles à évaluer contrairement aux pertes directes. Elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité indirectement liées à la corrosion.

Dans la pratique, les pertes directes ne représentent qu'une infime partie des pertes financières associées à la corrosion, en comparaison des pertes indirectes. À titre d'exemple lorsqu'on est obligé d'arrêter une centrale nucléaire pour remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de cette pièce associé à la main-d'œuvre est insignifiant par rapport aux pertes financières créées par l'arrêt de la production d'énergie électrique.

Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent 3 à 4% du produit intérieur brut. En 2013, le coût de la corrosion dans le monde était estimé 2 505 milliards de dollars américains soit 3,4% du produit intérieur brut mondial [6].

I.2. Corrosion du cuivre

I.2.1. Propriétés et utilisations du cuivre

Le cuivre fait partie des premiers métaux utilisés par l'homme. Cet intérêt était certainement motivé par son accessibilité et surtout par ses multiples propriétés intéressantes (Tableau I).

Tableau I: Quelques propriétés du cuivre

| <i>Propriétés</i> | <i>Caractéristiques</i> |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| Couleur | Rouge brun |
| Résistivité | 1,7241 $\mu\Omega$ cm |
| Masse volumique | 8,92 kg dm ⁻³ |
| Température de fusion | 1084 °C |
| Coefficient de dilatation | 1,7 mm/m à 100 °C |
| Malléabilité | Excellente |
| Conductivité électrique | 59,6 $\times 10^6$ S m ⁻¹ |
| Conductivité thermique | 401 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

De nos jours, le cuivre est surtout sollicité pour le transport de l'électricité et l'élaboration de circuits électroniques grâce à son importante conductivité électrique. C'est également un excellent conducteur de chaleur, propriété exploitée pour le chauffage rapide de gaz et liquides dans diverses applications. Le cuivre par ses propriétés physico-chimiques, présente une excellente aptitude à la préparation des alliages. De nombreux éléments sont en effet solubles dans le cuivre en grande proportion (miscibilité totale du nickel et possibilité de solubiliser 40 % de zinc, 25 % d'étain ou 15 % d'aluminium dans le cuivre). Cette propriété

permet d'obtenir des alliages aux propriétés variées. Le bronze (3 à 20 % d'étain) et le laiton (5 à 45 % de zinc) demeurent cependant les alliages du cuivre les plus utilisés.

Le diagramme de la Figure 3 résume les domaines d'applications du cuivre et leurs importances.

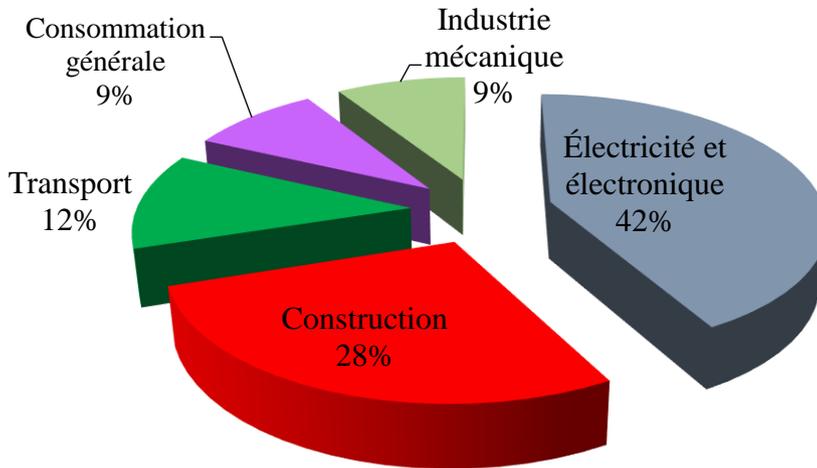


Figure 3 : Domaines d'application du cuivre et répartition de la consommation mondiale [53].

I.2.2. Corrosion du cuivre en milieu aqueux

Le cuivre est un métal relativement noble, mais il est corrodé par des solutions fortement acides ou basiques contenant des agents oxydants. En solution aqueuse, le cuivre métallique ($\text{Cu}(0)$) est en équilibre avec diverses formes de cuivre oxydé ($\text{Cu}(I)$ et $\text{Cu}(II)$). Les diagrammes de Pourbaix (diagramme potentiel-pH) restent encore les meilleurs outils pour visualiser les divers domaines d'existence et de prédominance de ces espèces chimiques. La Figure 4 est une représentation du diagramme de Pourbaix du cuivre dans l'eau [54].

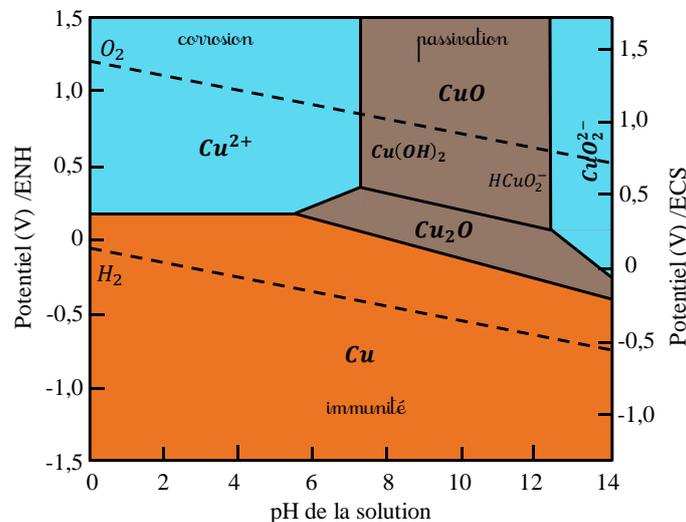


Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Le diagramme de Pourbaix est également un excellent outil pour identifier les conditions expérimentales de stabilité ou de corrosion d'un métal. Dans le cas du cuivre, le diagramme de Pourbaix indique trois domaines en relation avec la stabilité du cuivre en milieu aqueux :

- ❖ un domaine d'immunité au sein duquel le cuivre n'est pas attaqué (immunisé). Ce domaine est réparti dans toute la fenêtre de pH accessible dans l'eau (0 à 14) pour des potentiels inférieurs à zéro ;
- ❖ un domaine de passivité caractérisé par la prédominance des oxydes et hydroxydes de cuivre (CuO, Cu₂O et Cu(OH)₂). Les conditions expérimentales des zones de ce domaine (pH globalement compris entre 7 et 13) sont propices à la précipitation du cuivre oxydé en oxydes et hydroxydes. Ces composés s'adsorbent à la surface non attaquée du métal et le protègent en ralentissant considérablement la vitesse de corrosion ;
- ❖ un domaine de corrosion constitué de formes du cuivre oxydé (Cu(II)) très solubles dans l'eau (Cu²⁺ et CuO₂²⁻).

En réalité, la corrosion du cuivre est un processus complexe dont le mécanisme dépend fortement de la salinité du milieu aqueux et de ses propriétés acido-basiques.

I.2.2.1. Corrosion du cuivre en milieu basique

En milieu neutre ou faiblement basique ($7 \leq \text{pH} \leq 13$), la dégradation du cuivre conduit à la formation de couches d'oxyde (CuO et Cu₂O). Ces dernières se fixent à la surface du métal et le protègent de l'agressivité de la solution : on dit que le métal est passivé. Dans les solutions fortement basiques (pH > 13), ces oxydes réagissent avec les ions hydroxydes pour former des ions bicuprite HCuO₂⁻ ou cuprite CuO₂²⁻ d'après les Équations 1.4 et 1.5.



Contrairement aux oxydes, ces anions sont fortement solubles dans l'eau, ce qui conduit à la destruction de la couche protectrice et donc à la corrosion accélérée du cuivre.

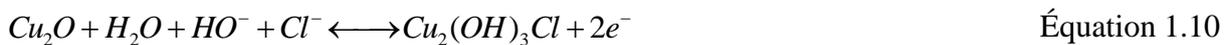
I.2.2.2. Corrosion du cuivre en milieu salin

Les milieux salins sont caractérisés par des pH proches de la neutralité et la présence de diverses espèces chimiques ioniques. La corrosion du cuivre en milieu salin conduit essentiellement à la formation d'ions cuivriques Cu²⁺ en solution, et de deux oxydes Cu₂O et CuO. Les couches passivantes sont constituées soit d'une couche simple de Cu₂O, soit d'une couche de CuO plus ou moins hydratée [55, 56]. En pratique, on constate que le CuO ne se forme que sur une couche de Cu₂O d'épaisseur suffisante. En milieux salins, ces couches

passivantes peuvent réagir avec des anions pour former de nouveaux composés susceptibles d'affecter la stabilité de la couche protectrice. Nous présentons ici les cas de corrosion du cuivre en milieux salins riches en chlorures ou en sulfates.

- Corrosion du cuivre en milieu chlorure

Dans ce milieu, les ions chlorures ont un impact sur la formation des couches d'oxydes. Ils favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion du cuivre même à des pH basiques. Ce phénomène commence par l'oxydation du cuivre métallique en présence de l'anion chlorure pour former le CuCl (équation 1.6) qui constitue la première couche qui se forme sur le métal. Ce composé étant très poreux, offre une faible protection au métal. De plus, il est attaqué par les ions Cl⁻ en excès pour former le complexe CuCl₂⁻ soluble dans l'eau (équation 1.7). Ce dernier composé peut réagir avec les ions HO⁻ présents en solution ou issus de la réaction cathodique pour former le Cu₂O suivant l'équation 1.8. Le Cu₂O est à son tour oxydé en Cu(OH)₂ (équation 1.9) ou en atacamite (Cu₂(OH)₃Cl) (Équation 1.10) dépendamment de l'abondance des chlorures [57-60].



C'est ainsi que G. Kear et al. [10] ont proposé (Figure 5) la stratification des différentes couches d'oxydes de cuivre en milieu marin riche en chlorure.

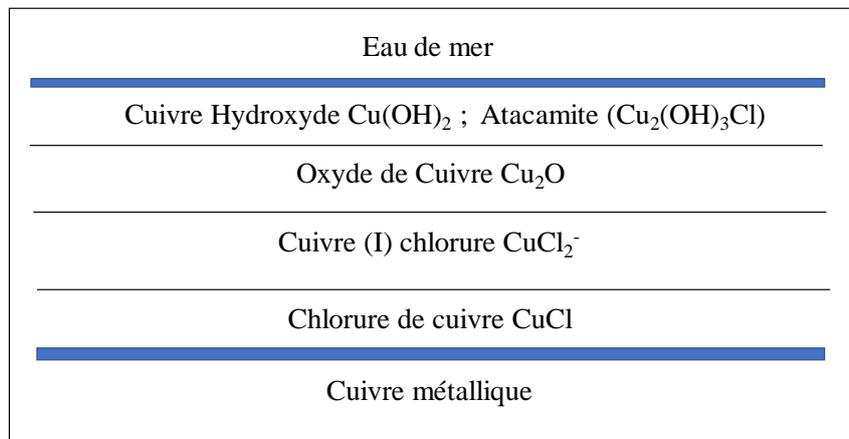


Figure 5 : Stratification générale des espèces déposées sur le cuivre métallique en milieu marin [10]

D'après certains auteurs, les complexes $CuCl_3^{2-}$ et $CuCl_4^{3-}$ peuvent également se former lorsque la concentration en ions chlorure du milieu est supérieure à 1 mol L^{-1} [57].

De manière générale, quel que soit le mécanisme considéré, cette corrosion se fait par attaque de la couche passive par les ions chlorures, ce qui conduit à une corrosion par piqûres très dangereuse pour les propriétés mécaniques du matériau.

- Corrosion du cuivre en milieu sulfate

Comme en milieu chlorure, il se forme en milieu riche en sulfates une succession de couches passives plus ou moins poreuses à la surface du cuivre (Figure 6).

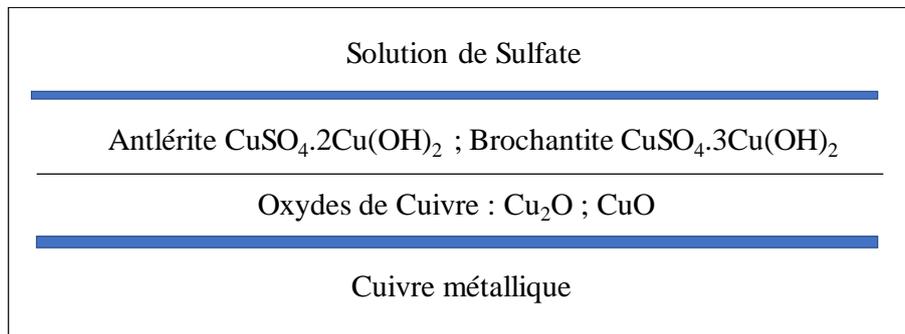
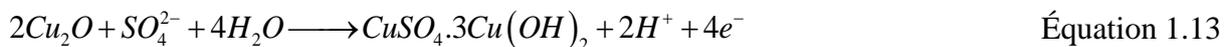


Figure 6 : Couches d'oxyde et d'hydrosulfates de cuivre formées en milieu sulfate

La couche en contact direct avec le métal est un film constitué de Cu_2O (brun-rouge) et CuO (noir) issus de l'oxydation du cuivre (Équation 1.11 et 1.12) [61].



En milieu aqueux et en présence des ions sulfates, ces oxydes peuvent générer d'autres composés poreux comme l'antlérîte ($CuSO_4.2Cu(OH)_2$) et la brochantite ($CuSO_4.3Cu(OH)_2$) (Équation 1.13), caractérisés par leur coloration verte claire [62].



La présence des sulfates contribue ainsi à la destruction de la couche protectrice d'oxyde de cuivre (corrosion par piqûre) pour former des composés sulfatés moins efficaces pour la protection du métal.

I.2.2.3. Corrosion du cuivre en milieu acide

Le diagramme de Pourbaix prévoit la dissolution du cuivre en milieux acides. Cette dissolution passe par l'oxydation en ions cuivreux (Cu^+) instables qui se transforment ensuite

par dismutation en Cu^{2+} [63]. La corrosion du cuivre en milieu acide nitrique est encore plus complexe, car l'anion de cet acide (NO_3^-) est suffisamment oxydant pour attaquer le cuivre.

Plusieurs hypothèses sont développées pour expliquer l'action de l'acide nitrique à la surface du cuivre en présence du dioxygène. Il ressort des différentes considérations que les nitrates et l'oxygène se réduisent dans les domaines cathodiques tandis que le métal est oxydé en Cu^{2+} dans les zones anodiques [11].

La Figure 7 illustre de manière schématique les différentes transformations chimiques au cours de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique.

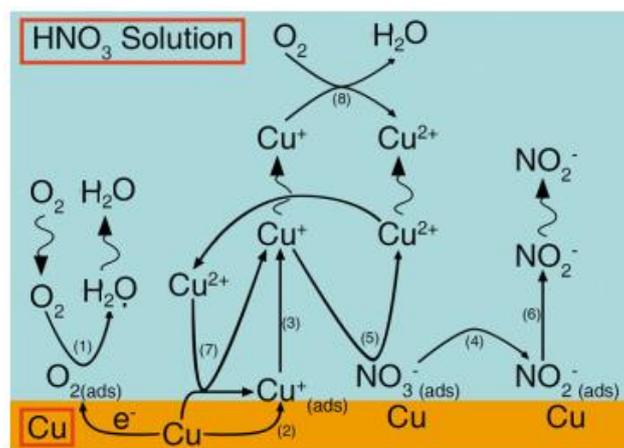


Figure 7 : Illustration du mécanisme de corrosion du cuivre dans l'acide nitrique [64].

Les actions oxydantes combinées de l'oxygène et des nitrates accélèrent la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 . Par ailleurs, la possibilité de formation d'une couche protectrice à partir des produits de corrosion n'est pas évidente en milieu acide. En effet, dans ce milieu, le principal produit de corrosion stable (Cu^{2+}) est très soluble. Ceci entraîne naturellement une usure rapide du cuivre (équation 1.14).



L'usure des métaux et du cuivre en particulier, dans les milieux agressifs diminue leur durée d'utilisation dans les conditions optimales. Pour allonger la durée d'usage des pièces métalliques à base de cuivre, de multiples méthodes de protection contre la corrosion ont été développées. Dans le cadre de ce travail, nous nous focalisons exclusivement sur les stratégies de protection du cuivre contre la corrosion en milieu aqueux.

I.2.3. Protection du cuivre contre la corrosion en milieu aqueux

La protection d'un métal contre la corrosion peut être réalisée en suivant deux stratégies simples. Recouvrir le métal par un revêtement plus résistant que le métal vis-à-vis du milieu

corrosif. Ce revêtement sert de barrière qui empêche le milieu corrosif d'entrer en contact direct avec le métal. La seconde approche consiste à modifier l'état électrique du métal, de sorte qu'il n'agisse plus en tant qu'anode.

I.2.3.1. Protection par revêtement

La protection par revêtement ayant pour objectif de former une barrière physique étanche aux substances corrosives, les procédés utilisés doivent permettre d'obtenir une couche de protection uniforme et sans défauts. Elle doit également présenter des propriétés mécaniques qui limitent les risques de craquelures [65]. Certains revêtements exploitent des interactions physiques entre le produit protecteur et le métal pour le maintien de la couche protectrice. C'est le cas du graissage et du revêtement organique à partir de peintures, vernis et autres polymères. Dans certains cas, de véritables liaisons chimiques sont formées avec le métal. L'exemple le plus marquant est le revêtement par phosphatation (Parkérisation) et dans une certaine mesure l'émaillage [42]. Le Tableau II regroupe quelques types de revêtements, les principes mis en jeu et quelques exemples.

Tableau II : Quelques types de revêtements utilisés pour la protection des métaux [42, 65].

| Type de revêtement | Technique | Exemples |
|--------------------------|--|--|
| Revêtements courants | Graissage (Recouvrement d'une pièce par une graisse ou une huile) | Protection des pièces susceptibles de se corroder par frottement |
| Revêtements organiques | Peinture, vernissage, recouvrement par des polymères organiques imperméables | peinture des grilles métalliques et des carrosseries de véhicule |
| Revêtements inorganiques | Émaillage (Pièces saupoudrées de silice et chauffées à haute température) | Protection des structures marines |

I.2.3.2. Modification de l'état électrique du système (protection cathodique)

La protection cathodique est une méthode couramment employée pour la protection des structures métalliques contre la corrosion. Ce type de protection peut être mis en place en utilisant deux principales stratégies :

- *protection par anodes sacrificielles*. Les anodes sacrificielles sont constituées de métaux réducteurs courants facilement oxydables tel que le zinc ou encore en magnésium. Au cours de la protection, ces anodes sacrificielles reliées (soudées) au métal à protéger sont dissoutes préférentiellement, équilibrant ainsi la réduction cathodique de l'oxygène (Figure 8(a)).

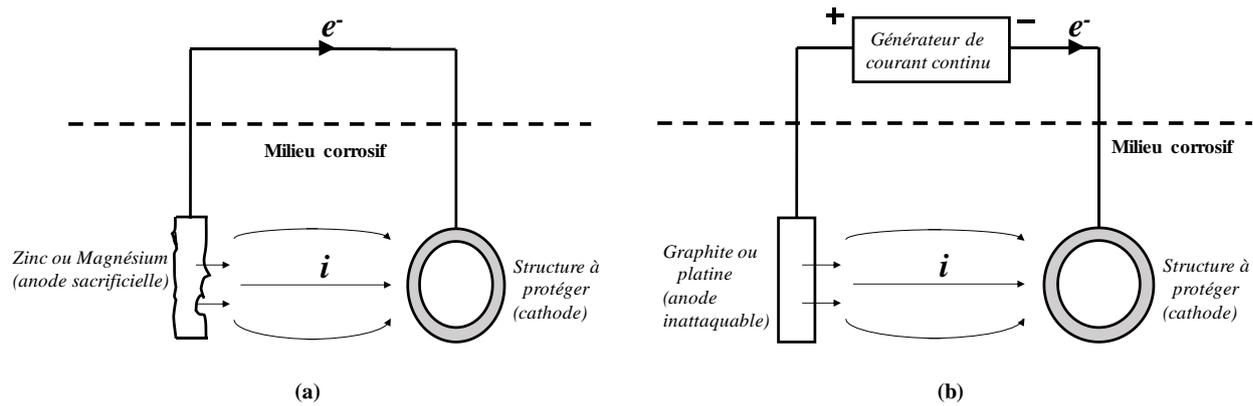


Figure 8 : Méthode de protection cathodique par (a) anode sacrificielle et (b) courant imposé [65].

Cette pratique est courante dans la protection des plates-formes pétrolières et des coques des navires qui ne résistent pas à la corrosion dans l'eau de mer. Elle est également utilisée pour la protection des structures en cuivre en contact avec l'eau de mer [66-68]. Cependant cette technique est limitée pour la protection des canalisations enterrées, car la résistivité des sols est très variable et surtout largement supérieure à celle de l'eau de mer.

- **protection par courant imposé.** Ce mode de protection consiste à transformer la pièce métallique à protéger en cathode par imposition d'un courant par l'intermédiaire d'un générateur de tension continue. Des anodes inattaquables (en graphite ou en platine) sont également utilisées pour assurer les réactions anodiques (Figure 8(b)). Cette approche est utilisée pour la protection des canalisations enterrées (gazoducs, les oléoducs, les canalisations d'eau) en acier, fonte, cuivre ou tout autre métal ou alliage corrodable [69].

Ces méthodes utilisent de quantités importantes de courant et de matériaux pour assurer une protection efficace des structures de surface importante. Pour pallier ce problème, une stratégie consiste à combiner de manière astucieuse protection cathodique et revêtements organiques. Ces revêtements sont préparés à partir des inhibiteurs de corrosion.

I.3. Inhibiteurs de corrosion

Selon la norme ISO 8044 de novembre 1995, un inhibiteur de corrosion est une « substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion, sans changer notablement la concentration en agent corrosif » [70]. Il existe plusieurs autres définitions, mais celle qui est plus générale celle retenue par la *National Association of Corrosion Engineers (NACE)*. Selon cette institution, un

inhibiteur de corrosion est une «substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [6].

De manière globale, un inhibiteur de corrosion doit donc :

- diminuer la vitesse de corrosion du métal sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier [70];
- être compatible avec les normes de non-toxicité et de protection de l'environnement [71];
- être efficace à faible concentration ;
- présenter une bonne stabilité chimique [71];
- être stable dans le domaine de températures d'utilisation de la pièce métallique [70].

Suivant la nature chimique des composés considérés, il existe deux grandes classes d'inhibiteurs de corrosion. Il s'agit des inhibiteurs de corrosion inorganiques et organiques.

I.3.1. Classes d'inhibiteurs de corrosion

I.3.1.1. Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques regroupent les composés inorganiques utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Ils sont essentiellement utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Ils sont classés en inhibiteurs non passivants ou passivants selon qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces. Les inhibiteurs non passivants (silicates, phosphates, polyphosphates, phosphonates) agissent par formation in situ d'un composé protecteur qui précipite à la surface du métal. Le mode d'action des inhibiteurs passivants (chromates, molybdates, vanadates, nitrites, tungstates) par contre consiste à aider à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante à la surface du métal. Les composés inorganiques en usage réglementaire ne cessent de diminuer, car la plupart sont prohibés à cause de leur forte toxicité environnementale [13, 18, 19, 72]. Pour cette raison, les travaux se sont de plus en plus orientés depuis quelques années vers les inhibiteurs organiques, a priori moins toxiques et plus variés.

I.3.1.2. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques offrent un large domaine d'applications, et pour des raisons écologiques, ils sont actuellement les plus utilisés [17, 18, 73]. Les composés organiques susceptibles d'agir comme inhibiteurs de corrosion contiennent le plus souvent au moins un centre actif présentant une importante densité électronique (atome d'azote, de soufre, d'oxygène ou de phosphore). Ces centres actifs sont capables de former des liaisons plus ou

moins fortes avec la surface du métal. Ces interactions favorisent la formation de couches protectrices plus ou moins robustes à la surface des métaux à protéger.

En fonction de leur origine, les inhibiteurs organiques peuvent être classés en deux familles : les inhibiteurs organiques naturels et les inhibiteurs organiques synthétiques.

- Inhibiteurs organiques naturels

Il s'agit en grande partie des sous-produits de l'industrie pétrolière et des extraits de plantes. Ces derniers sont généralement considérés comme des inhibiteurs verts ou phytochimiques et sont globalement riches en composés phénoliques, tanins, esters, alcaloïdes, flavonoïdes et acides organiques. Les extraits de plantes sont souvent réputés pour leur caractère respectueux de l'environnement à cause de leur origine biologique [13, 50, 74, 75].

Cependant, le processus de production de ces inhibiteurs naturel fait intervenir des substances parfois extrêmement polluantes telles que les solvants organiques destinés à l'extraction. Par ailleurs certaines de ces plantes sont des espèces protégées ou se trouvent dans une zone protégée limitant leur exploitation. De plus, ces extraits présentent le plus souvent une efficacité acceptable seulement lorsqu'ils sont utilisés en grande quantité [76, 77]. Ces inconvénients majeurs limitent l'application à grande échelle de cette classe d'inhibiteur.

- Inhibiteurs organiques synthétiques

La synthèse des molécules organiques pour lutter contre la corrosion est un domaine de recherche en plein essor. Cette approche permet d'obtenir des inhibiteurs de corrosion spécifiques selon des utilisations bien précises. Ces conditions spécifiques incluent la solubilité dans le milieu corrosif, la nature du métal considéré, la nature de l'agent agressif, le pouvoir mouillant, la température d'utilisation, ...) [78, 79].

À titre d'exemple, plusieurs inhibiteurs de corrosion du cuivre avec des efficacités remarquables sont développés à partir des azoles ou des thiols (benzotriazole, benzimidazole, thiophénol, thiolates) [80-84]. Ils ont l'avantage de s'adsorber pour la plupart de manière irréversible (chimisorption) à la surface du cuivre dans certains milieux (neutre et basique) à cause de leur forte densité électronique et leur stabilité thermique. Toutefois, ils sont assez coûteux et certains produits générés lors de leur synthèse sont source de pollutions.

Malgré les inconvénients liés à l'utilisation des inhibiteurs de corrosions organiques aussi bien naturels que synthétiques, des solutions simples peuvent conduire à limiter l'impact environnemental lié à leur utilisation. Le développement de ces solutions s'appuie sur une bonne connaissance du mode d'action de ces inhibiteurs de corrosion.

I.3.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

I.3.2.1. Mode d'action basé sur l'effet sur le courant de corrosion

Certains inhibiteurs de corrosion dits anodiques agissent sur la préservation du métal en diminuant l'intensité du courant de corrosion anodique [85]. De manière pratique, ils limitent l'évolution de la réaction anodique ayant lieu au cours de la corrosion. Les inhibiteurs cathodiques quant à eux diminuent l'intensité du courant cathodique en empêchant l'évolution de la réaction cathodique. Certains composés appelés inhibiteurs mixtes agissent simultanément en limitant à la fois les réactions anodique et cathodique. La Figure 9 illustre ces trois cas de Figure.

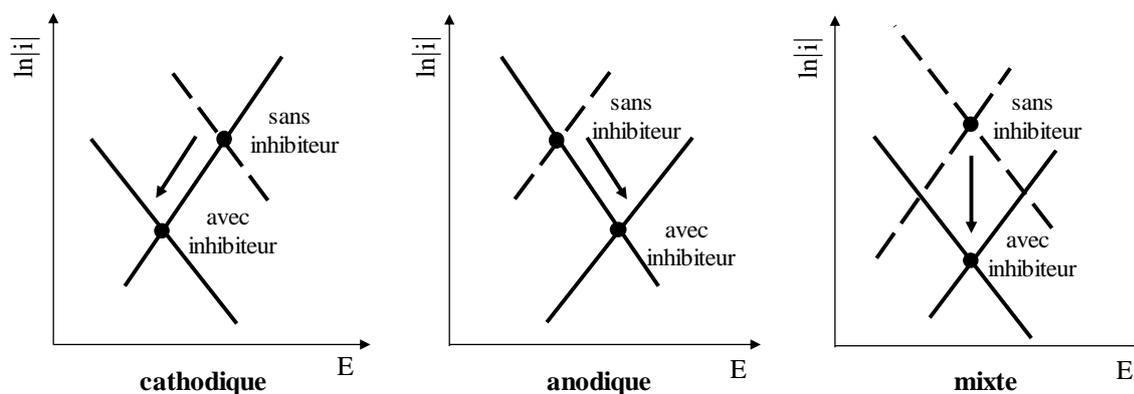


Figure 9 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte [7].

La Figure 9 montre également que ces grandes classes d'inhibiteurs ont un effet sur le potentiel de corrosion. Ainsi, un inhibiteur cathodique abaisse le potentiel de corrosion, contrairement à un inhibiteur anodique. Un inhibiteur mixte par contre n'a quasiment aucun effet sur le potentiel de corrosion.

I.3.2.2. Mode d'action basé sur la nature des interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique

La nature des interactions de surface entre un inhibiteur et la surface métallique est également utilisée pour établir une nomenclature des inhibiteurs de corrosion. Ainsi, en fonction de l'intensité des forces attractives mises en jeu (estimées à partir des énergies de liaisons), l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal peut être de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption).

La physisorption se traduit par des interactions entre l'adsorbant (métal) et l'adsorbât (molécules inhibitrices) de type Van der Waals. L'adsorption multicouche est possible et elle

est fortement impactée par une augmentation de la température. La chimisorption quant à elle est un processus qui s'apparente plus à une réaction chimique. De ce fait, seule une adsorption monocouche est envisageable. D'autres critères de différenciation de ces deux modes d'adsorption sont regroupés dans le Tableau III [1, 86].

Tableau III : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique

| | <i>Physisorption</i> | <i>Chimisorption</i> |
|---|--|--|
| <i>Nature de liaison entre le métal et l'inhibiteur</i> | Liaisons faibles (forces de Van der Waals) | Liaisons fortes (grande affinité entre le métal et l'inhibiteur) |
| <i>Quantité d'inhibiteur adsorbée</i> | Possibilité d'avoir une ou plusieurs couches | Adsorption monocouche |
| <i>Caractère de la surface</i> | Plus ou moins homogène | Hétérogène, car les sites d'adsorption sont différents du point de vue énergétique |
| <i>Chaleur d'adsorption</i> | Inférieure à 40 kJ/mol | Supérieure à 40 kJ/mol |
| <i>Vitesse d'adsorption</i> | Rapide | Parfois lente (à cause de la grande barrière énergétique) |
| <i>Réversibilité</i> | Très marquée | Limitée |
| <i>Influence de l'augmentation de la température</i> | Diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la température | Faible impact et parfois adsorption favorisée à la suite de l'activation de la surface |
| <i>Caractéristique du phénomène</i> | Non spécifique | Spécifique à certains métaux |

Si le marché des inhibiteurs a connu un essor notable (poussé par la recherche des inhibiteurs de plus en plus efficaces), il n'en demeure pas moins que leur utilisation pose de multiples problèmes environnementaux.

I.3.3. Impact environnemental de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

I.3.3.1. Pollution par les inhibiteurs de corrosion

La toxicité des inhibiteurs inorganiques à l'instar des chromates, des vanadates et des tungstates n'est plus à démontrer [13, 17, 18, 20]. Bien qu'efficaces pour la plupart des métaux, ils sont cancérigènes. Leurs homologues organiques sont de plus en plus recommandés, mais présentent un impact environnemental non négligeable. Cette pollution est surtout générée au cours de la synthèse de ces composés (inhibiteurs organiques synthétiques) ou de leur extraction (inhibiteurs organiques naturels), le plus souvent à l'aide de solvants organiques. Par ailleurs, le problème de biodégradation de ces inhibiteurs une fois rejetés dans l'environnement est préoccupant [13, 87]. Un exemple notable est celui des produits chimiques utilisés dans les champs pétrolifères comme inhibiteurs rejetés dans l'environnement par les plates-formes de

production en haute mer. Ces inhibiteurs de corrosion en phase aqueuse rejetés dans l'océan sont nocifs pour la vie marine. Malgré la nécessité d'une réglementation, il n'existe pas encore de directives universelles et claires portant sur l'utilisation et le rejet des inhibiteurs de corrosion après utilisation.

Pour faire face à ce problème, de nombreuses stratégies sont utilisées pour limiter l'impact de la pollution environnementale des inhibiteurs de corrosion.

I.3.3.2. Stratégies de limitation de la pollution par les inhibiteurs de corrosion

-Utilisation d'inhibiteurs peu polluants

Les préoccupations environnementales exigent que les inhibiteurs de corrosion soient non toxiques et respectueux de l'environnement. Ceci explique pourquoi l'utilisation des inhibiteurs de corrosion verts issus des végétaux représente un important enjeu dans le domaine de la préservation des métaux contre la corrosion. Certains chercheurs se tournent vers des inhibiteurs synthétiques dont l'impact sur la pollution est peu important [61, 88].

- Incorporation des inhibiteurs comme additifs de peintures

L'incorporation des inhibiteurs de corrosion dans les peintures destinées à la protection de la surface des métaux contre les agents corrosifs est une autre approche permettant de limiter les conséquences néfastes de ces composés sur l'environnement [23, 89]. Cette stratégie permet en effet de réduire de manière notable la quantité de substance active utilisée et minimise les quantités d'inhibiteurs relarguées dans la nature.

-Encapsulation des inhibiteurs

L'autre stratégie utilisée pour limiter la pollution par les inhibiteurs de corrosion consiste à les encapsuler dans des microréservoirs appropriés. Une fois dans le milieu agressif, l'inhibiteur de corrosion piégé peut diffuser lentement hors de la matrice hôte et protéger le métal contre la corrosion. Cette stratégie limite la consommation excessive de l'inhibiteur et assure la protection du métal sur une longue durée [90].

La β -cyclodextrine, les nanoparticules de silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium ont été utilisés avec succès pour l'encapsulation des inhibiteurs de corrosion [25-27, 91, 92]. Plus récemment, des minéraux argileux ont également servi avec succès comme réservoir pour ce type d'application [24, 30]. C'est cette dernière classe de matériaux qui nous intéresse particulièrement dans le cadre de ce travail.

I.4. Utilisation des minéraux argileux pour l'encapsulation des inhibiteurs de corrosion

Les argiles sont des matériaux issus de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. Les argiles deviennent plastiques en présence de l'humidité et durcissent quand elles sont séchées ou cuites [93]. Les minéraux argileux sont les principaux constituants des argiles. Ce sont d'ailleurs ces minéraux argileux qui sont responsables de l'essentiel de leurs propriétés (plasticité, propriétés adsorbantes, ...) [94].

I.4.1. Minéraux argileux

I.4.1.1. Structure générale des minéraux argileux

L'unité de base des minéraux argileux est un feuillet bidimensionnel formé d'une superposition de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Les couches tétraédriques sont constituées de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et les centres par le silicium comme indiqué à la Figure 10 (a). Les couches octaédriques sont constituées d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des oxygènes et des hydroxydes. Les centres de ces édifices peuvent être occupés par de nombreux ions métalliques dont les plus courants sont l'aluminium et le magnésium (Figure 10 (b)).

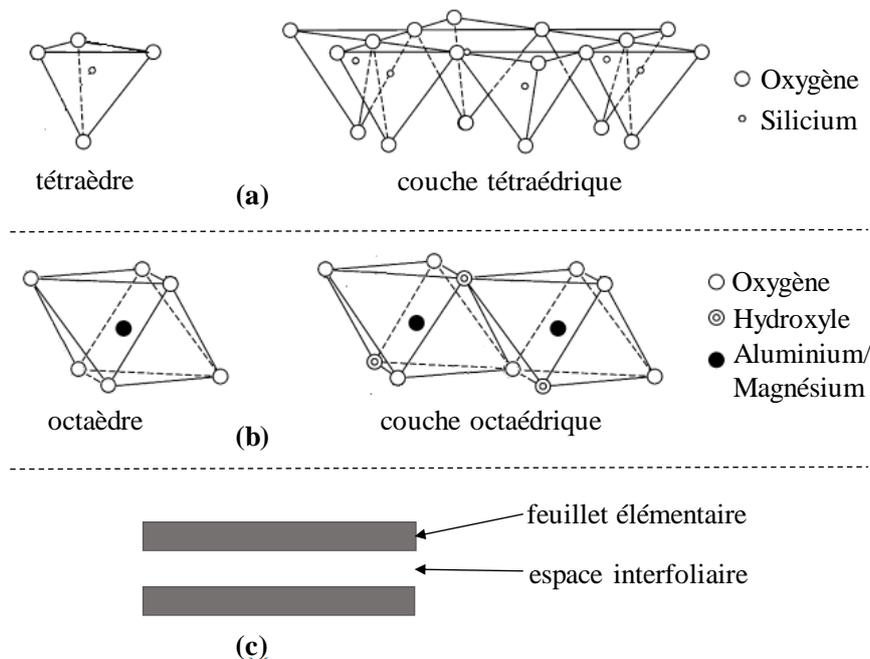


Figure 10 : Représentation a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique, b) d'un octaèdre et d'une couche octaédrique et c) superposition de feuillets élémentaires.

Dans la majeure partie des cas, ces feuillets s'empilent les uns sur les autres pour former les minéraux argileux les plus abondants appelés phyllosilicates. L'espace entre deux feuillets consécutifs est appelé espace interfoliaire (Figure 10 (c)). Cet espace peut être vide ou contenir des espèces ioniques qui compensent la charge du feuillet élémentaire.

I.4.1.2. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux recommandée par l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) est faite en fonction de la nature de l'empilement des feuillets, des substitutions isomorphiques, de la charge du feuillet et du remplissage de l'espace interfoliaire. Suivant cette nomenclature, deux grandes familles de minéraux argileux sont les plus répandues [94]:

➤ Les minéraux argileux 1:1

Ce sont les minéraux argileux dont le feuillet est constitué par la superposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 11a). Le groupe le plus représentatif de cette famille est celui de la kaolinite.

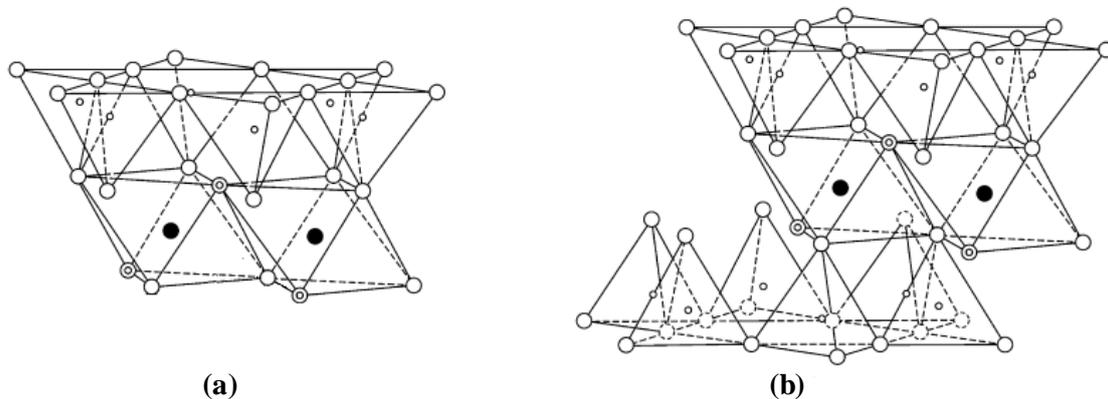


Figure 11 : Feuillet de type 1:1 (a) et 2 :1(b) [95].

➤ Les minéraux argileux 2:1

Leur feuillet élémentaire est constitué d'une couche octaédrique en sandwich entre deux couches tétraédriques (Figure 11b). Le talc, les vermiculites, les micas et les smectites font partie de cette famille.

Le Tableau IV présente une classification plus exhaustive des phyllosilicates.

Tableau IV : Classification des minéraux argileux phyllosilicatés [94].

| Type de feuillet | Charge par maille | Groupe | Caractère octaédrique | Exemples de minéraux |
|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|---|
| 1:1 | 0 | Kaolin-Serpentine | Trioctaédrique | Brindleyite, berthierine, amesite, cronstedtite, nepouite, fraipontite. |
| | | | Diocctaédrique | Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite |
| | | | Di, trioctaédrique | Odinite |
| 2:1 | 0 | Talc-pyrophyllite | Trioctaédrique | Talc, willemseite, kerolite, pimelite |
| | | | Diocctaédrique | Pyrophyllite, ferripyrophyllite |
| | 0,2 < x < 0,6 | Smectite | Trioctaédrique | Saponite, hectorite, saunonite, stevensite, swinefordite |
| | | | Diocctaédrique | Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite |
| | 0,6 < x < 0,9 | Vermiculite | Trioctaédrique | Vermiculite trioctaédrique |
| | | | Diocctaédrique | Vermiculite diocctaédrique |
| | 0,85 < x < 1 | Mica vrai (flexible) | Trioctaédrique | Annite, phlogopite, lepidolite, aspidolite |
| | | | Diocctaédrique | Muscovite, celadonite, paragonite |
| | 1,8 < x < 2 | Mica dur | Trioctaédrique | Clintonite, kinoshitalite, bityite, anandite |
| | | | Diocctaédrique | Margarite, chernykhite |
| | Variable | Chlorite | Trioctaédrique | Clinochlore, nimite, chamosite, pennantite |
| | | | Diocctaédrique | Donbassite |
| Di, trioctaédrique | | | Cookeite, Sudoite | |

Les smectites sont de loin les minéraux argileux les plus sollicités en chimie des matériaux à cause de leurs propriétés intéressantes et de leur bonne réactivité. Le matériau utilisé dans le cadre de ce travail est d'ailleurs une smectite d'origine camerounaise.

I.4.2. Smectites

I.4.2.1. Structure des smectites

Comme indiqué dans le Tableau IV, les smectites (structure présentée à la Figure 12) sont des minéraux argileux 2:1 dont la charge élémentaire du feuillet (x) est comprise entre 0,2 et 0,6. Cette charge est due aux substitutions isomorphiques des cations en sites octaédriques ou

tétraédriques par des cations de valences inférieures. Ainsi, en site tétraédrique, l'aluminium (Al^{3+}) peut substituer le silicium (Si^{4+}) et en site octaédrique, l'aluminium peut être substitué par le magnésium (Mg^{2+}). La charge négative induite dans le feuillet est compensée par des cations (cations compensateurs) plus ou moins hydratés qui se logent dans l'espace interfoliaire.

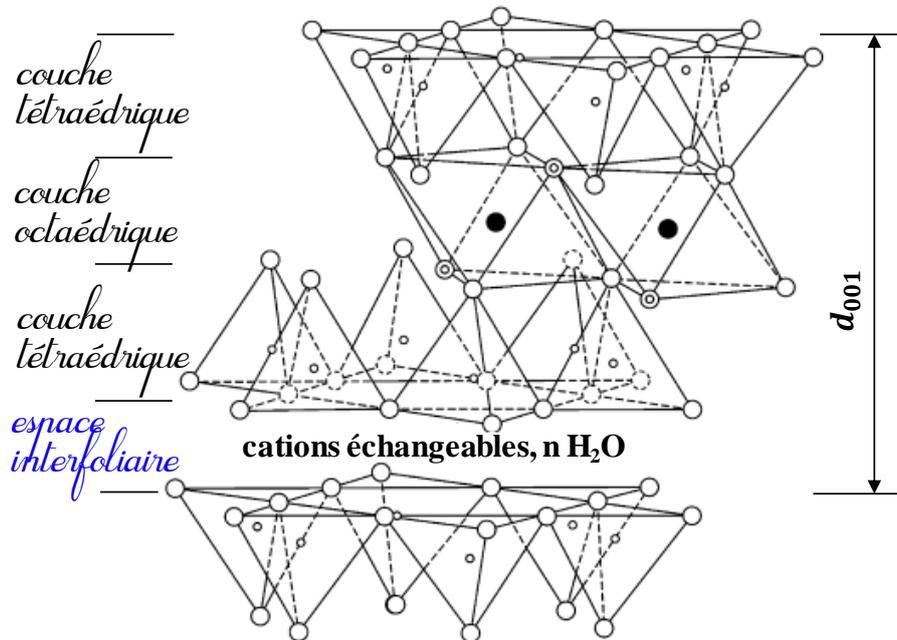


Figure 12 : Représentation schématique de la structure d'une smectite

La prépondérance des substitutions en sites octaédriques ou en sites tétraédriques a un important impact sur les propriétés des smectites (surtout leur aptitude au gonflement). Le Tableau V établit une distinction entre diverses smectites en relation avec la localisation des substitutions isomorphiques.

Tableau V : Quelques smectites di et trioctaédriques

| Charge x du feuillet | Groupe | Nom | Occupation de la couche octaédrique | Localisation des substitutions |
|----------------------|----------|-----------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 0,2 < x < 0,6 | smectite | Saponite | 3 | Tétraèdres |
| | | Hectorite | 3 | Octaèdres |
| | | Montmorillonite | 2 | Octaèdres |
| | | Beidellite | 2 | Tétraèdres |

Le taux d'occupation des sites octaédriques permet également de distinguer les smectites. Ainsi, lorsque les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents (Mg^{2+}),

tous les octaèdres sont occupés (3 octaèdres sur 3). Le minéral argileux est dit trioctaédrique (Figure 13 (a)).

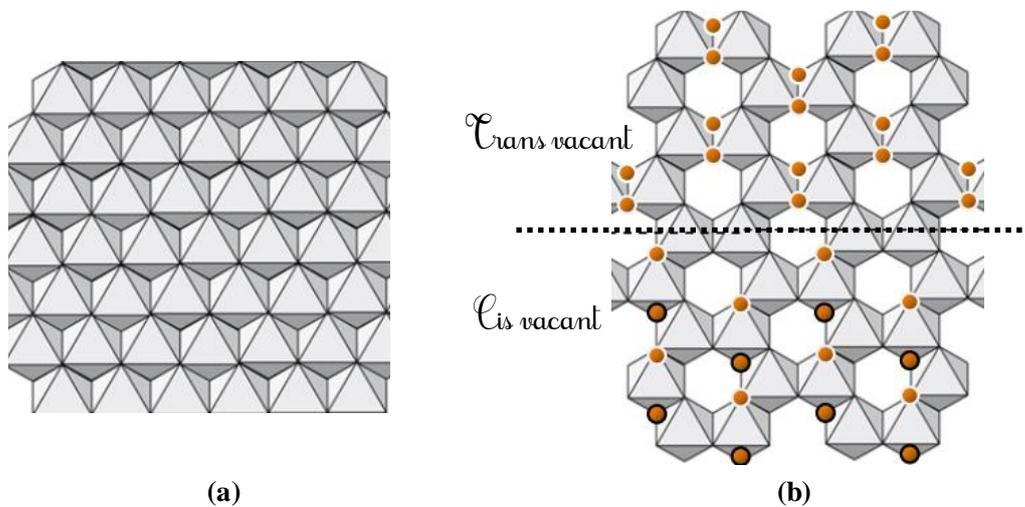


Figure 13 : Feuille trioctaédrique (a) et Feuille dioctaédrique avec une représentation des configurations cis- et trans-vacant (b) [96].

Lorsque les sites sont occupés par un cation trivalent (Al^{3+} ou Fe^{3+}), le minéral argileux est dioctaédrique, car deux sites octaédriques sur trois sont occupés. Dans ce dernier cas, selon la localisation du site octaédrique vacant, on distingue les smectites cis-vacantes et les smectites trans-vacantes (Figure 13 (b)). Les smectites dites anormales présentent à la fois des sites cis-vacants et des sites trans-vacants.

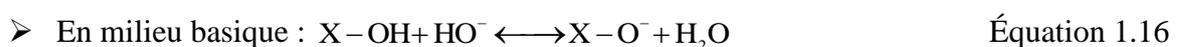
I.4.2.2. Propriétés des smectites

Les propriétés des smectites découlent directement de leurs structures et expliquent l'intérêt que ces matériaux suscitent dans de nombreux domaines.

i) Capacité d'échange cationique des smectites

Les charges présentes au sein des smectites ont deux principales origines :

- **Une charge structurale « permanente »**, due aux substitutions isomorphiques. Elle est indépendante des conditions du milieu dans lequel se trouve le minéral.
- **Une charge « variable »**, liée à la réactivité des groupes fonctionnels (groupes Si-OH et Al-OH) situés en bordure des feuillets. Ces groupes peuvent s'ioniser en fonction du pH du milieu (Équations 1.15 et 1.16) [97]:



Dans l'ensemble, les smectites possèdent une charge négative plus ou moins importante compensée par des cations surtout localisés dans l'espace interfoliaire. Dans la majeure partie des cas, ces cations peuvent être échangés lorsque le minéral argileux se trouve dans une solution contenant des cations différents. Cette propriété est appelée capacité d'échange cationique (CEC) et varie selon le type de smectite considéré comme indiqué au Tableau VI

Tableau VI : Capacités d'échanges cationiques de quelques smectites [98].

| Types de smectite | CEC (még/100g) |
|-------------------|----------------|
| Montmorillonite | 70 – 150 |
| Beidellite | 80 – 135 |
| Nontronite | 60 – 120 |
| Saponite | 70 – 85 |

ii) Hydratation des smectites

L'excellente capacité d'hydratation des smectites représente également une des principales propriétés de ces minéraux argileux. L'hydratation de l'espace interfoliaire des smectites dépend surtout de la nature du cation compensateur et de la quantité d'eau disponible. À l'état déshydraté, l'espace interfoliaire des smectites est minimal et les cations sont logés dans les cavités hexagonales ou proches de celles-ci selon la taille du cation. En présence d'eau, ces cations s'hydratent et leur rayon augmente proportionnellement au nombre de couches d'eau d'hydratation autour du cation [99]. La Figure 14 présente le cas d'une smectite à l'état totalement déshydraté et à divers degrés d'hydratation.

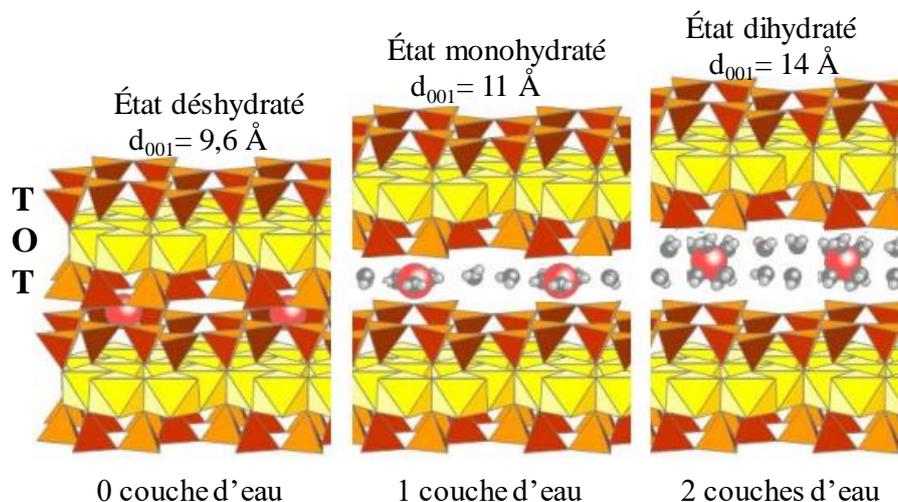


Figure 14 : Différents états d'hydratation d'une smectite [99, 100].

La conséquence directe est l'écartement des feuillets qui se traduit sur les diffractogrammes des smectites hydratées par une augmentation de la d_{001} . Cette propriété est très pratique lors des applications des smectites en milieux aqueux, car le matériau présente une bonne mouillabilité, ce qui facilite le transfert de matière entre la solution et les particules argileuses.

iii) Surface spécifique des smectites

Comparées aux autres minéraux argileux, les smectites possèdent une surface spécifique importante (de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Cette surface est surtout due à la présence de mésopores résultant de l'empilement en 'château de cartes' de particules de smectites. Cette surface spécifique joue un rôle important lorsque les smectites sont utilisées dans des applications qui exploitent les propriétés interfaciales des smectites (préparation de composites et nanocomposites à base de smectites).

Malgré ces propriétés, les smectites demeurent limitées pour certaines applications. En s'appuyant cependant sur les propriétés primaires de ces minéraux argileux, il est possible de les modifier pour des applications plus ciblées.

I.4.3. Modification des smectites par des inhibiteurs de corrosion

La structure lamellaire, la capacité d'échange cationique, le caractère gonflant et la présence de sites silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) à la surface des particules de smectite offrent des possibilités de modification. Ces modifications visent à apporter de nouvelles propriétés à ces phyllosilicates en fonction des applications recherchées. Dans la littérature, le greffage et l'intercalation des composés organiques représentent les modifications effectuées sur les smectites pour des applications liées à la lutte contre la corrosion.

I.4.3.1. Greffage

Le greffage est une méthode de modification qui vise à immobiliser des composés organiques sur les smectites à travers la formation de liaisons chimiques. Au cours du greffage, les modifiants établissent des liaisons chimiques avec les groupes Si-OH très abondants au sein des smectites. Le matériau résultant dispose de nouvelles propriétés de surface et est plus robuste, car il est difficile de rompre les liaisons chimiques. Des groupements carboxyles (-COOH), amines (-NH₂), hydroxyles (-OH) ou thiols (-SH) entre autres ont ainsi été greffés sur les smectites. Ainsi, Tonle et al. [101] ont greffé une organosilane sur une smectite ; cette modification a doté le matériau de propriétés adsorbantes des ions mercure (II). Plus

récemment, Yanké et al. ont greffé la triéthoxyoctylsilane sur la smectite et ce matériau a été utilisé comme modifiant d'électrodes pour la détection des pesticides [102]. Toutefois, la littérature ne mentionne pas le greffage des inhibiteurs de corrosion des métaux sur la surface des smectites. La seule référence rencontrée traite du greffage d'un alkoxyasilane à la surface de la palygorskite, une argile fibreuse [103]. L'alkoxyasilane greffé a été exploité pour l'immobilisation de l'anion heptanoate, reconnu pour son efficacité contre la corrosion de l'acier en milieu neutre. L'organoargile synthétisée a été par la suite utilisée comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu NaCl 0,1 M. La Figure 15 résume le mécanisme de protection proposé par les auteurs de ces travaux [103].

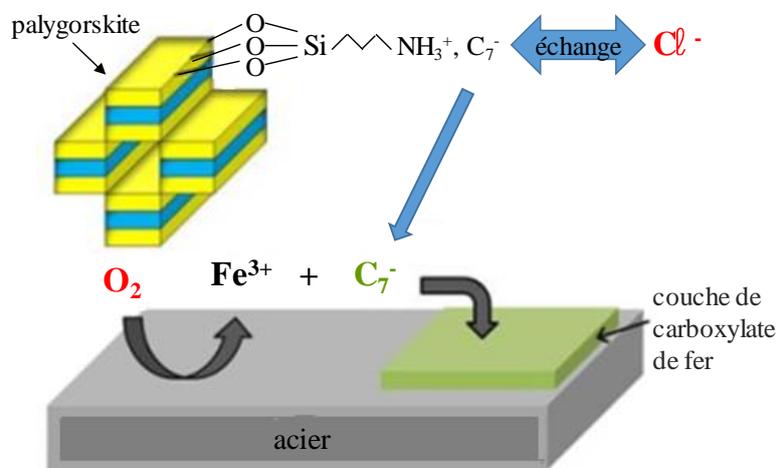


Figure 15 : Mécanisme de protection de l'acier par une palygorskite modifiée [103].

Le greffage est une approche peu intéressante pour la rétention des inhibiteurs de corrosion, car le transfert de masse des particules argileuses fonctionnalisées vers la surface du métal à protéger est difficile.

I.4.3.2. Intercalation

L'intercalation est un processus réversible au cours duquel un composé (espèce invitée) s'insère entre les feuillets d'une structure lamellaire (espèce hôte). Dans le cas particulier des smectites, les cations initialement présents dans l'espace interfoliaire peuvent être échangés par des cations inorganiques et organiques comme illustré à la Figure 16 [104]. L'intercalation de composés neutres a également été rapportée dans la littérature [105]. Les smectites peuvent donc efficacement jouer le rôle de réservoir pour encapsuler divers composés cationiques ou neutres.

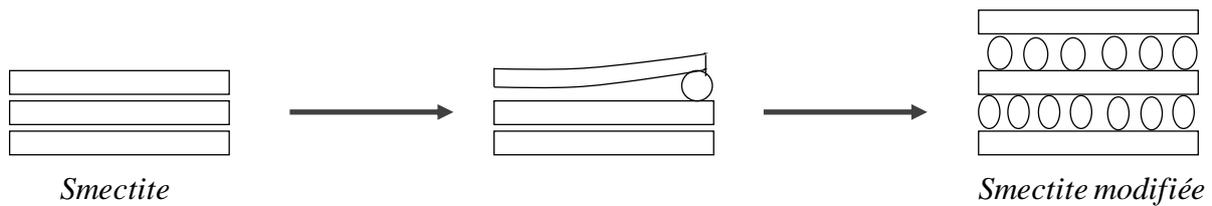


Figure 16 : Étapes d'intercalation d'une espèce chimique au sein d'une smectite [104].

Dans la littérature de nombreux cations ont été intercalés avec succès entre les feuillets des smectites. Les matériaux obtenus présentent d'importantes propriétés abondamment exploitées dans plusieurs domaines (adsorption, capteurs électrochimiques, nanocomposites, ...) [106, 107].

Dans le domaine de la corrosion, peu de travaux font état de l'utilisation des smectites comme réservoir pour l'encapsulation des inhibiteurs de corrosion. Certains auteurs ont testé sur un acier les performances anticorrosives d'un revêtement époxy contenant une montmorillonite intercalée par l'acide 3-indole butyrique et l'acide amino triméthylphosphonique [108]. M. Izadi et al. ont également utilisé un revêtement constitué d'un gel de silane renforcé par une montmorillonite modifiée par un extrait de plante pour protéger un acier (Figure 17). L'efficacité de ce revêtement contre la corrosion a été évaluée dans une solution de sodium chlorure à 3,5%.

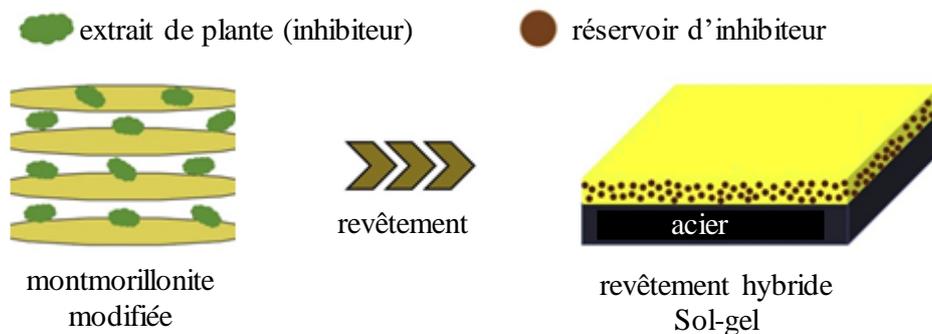


Figure 17 : Illustration du processus de protection de l'acier par un revêtement de silane sol-gel renforcé avec une montmorillonite modifiée par un extrait de plante [109].

Dans le cadre de ce travail, l'importante surface disponible entre les feuillets des smectites a été employée pour séquestrer des inhibiteurs de corrosion destinés à la protection du cuivre dans les milieux corrosifs. La stratégie employée consiste à sélectionner des inhibiteurs capables de s'intercaler quantitativement entre les feuillets d'une smectite d'origine camerounaise et capables d'être libérés dans le milieu corrosif.

CHAPITRE II :

*MATÉRIEL ET MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES*

Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales

Ce chapitre présente dans une première partie les caractéristiques de l'argile naturelle d'origine camerounaise utilisée dans ce travail ainsi que sa fonctionnalisation avec des composés capables d'inhiber la corrosion du cuivre. Ainsi, seront détaillées dans cette partie la méthode de collecte de la fraction fine du matériau, la modification du minéral argileux par réaction d'échange cationique, ainsi que quelques techniques de caractérisation utilisées. La dernière partie est consacrée aux méthodes de suivi du processus de corrosion par électrochimie et par gravimétrie.

II.1. Réactifs chimiques

Les réactifs utilisés lors de la modification du minéral argileux et pour les manipulations de corrosion sont regroupés au sein du Tableau VII.

Tableau VII : Formules chimiques, puretés et origines des réactifs utilisés.

| Réactif | Formule chimique | Pureté | Origine |
|---------------------|---|--------|----------------|
| Acétone | CH ₃ COCH ₃ | 99,8% | Prolabo |
| Acide chlorhydrique | HCl | 37% | Scharlau |
| Acide nitrique | HNO ₃ | 60% | Scharlau |
| Butylimidazole | C ₇ H ₁₂ N ₂ | 98% | Aldrich |
| Dodécylamine | C ₁₂ H ₂₇ N | 98% | Aldrich |
| Ethanol | C ₂ H ₆ O | 99,8% | Prolabo |
| Sodium Chlorure | NaCl | 99,5% | Sigma-Aldrich |
| Sodium sulfate | Na ₂ SO ₄ | 99% | Acros organics |
| Argent nitrate | AgNO ₃ | / | GFS Chemicals |

II.2. Modification du minéral argileux

Le matériau utilisé dans ce travail est une smectite de la localité de Sabga, située dans la région du Nord-Ouest du Cameroun. Il est dénommé Sg dans ce travail en référence au nom du lieu de récolte. Il a fait l'objet de plusieurs études et la composition chimique donnée par le Tableau VIII a été déterminée par Tonle et al. en 2003 [101]. Ces auteurs ont également montré que Sg contient 79,2% de montmorillonite et possède une capacité d'échange cationique de 78,2 meq/100g.

Tableau VIII : Pourcentages massiques des oxydes contenus dans un échantillon de Sg.

| Oxydes | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | *P.F. |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| Pourcentage | 53,65 | 23,89 | 3,63 | < 0,03 | 0,54 | 0,35 | 1,42 | 1,77 | 0,78 | < 0,05 | 13,82 |

*P.F. : Perte au Feu (minéraux thermiquement décomposables)

La capacité d'échange cationique élevée de l'argile de Sabga permet d'envisager des modifications par intercalation d'espèces chimiques cationiques.

II.2.1. Collecte de la fraction fine

Dans le but de purifier et d'homogénéiser la taille des particules du minéral argileux utilisé, une fraction fine caractérisée par des particules de diamètre inférieur à 2µm a été obtenue en suivant le protocole expérimental décrit dans la littérature [102, 110]. Dans un premier temps, un broyage dans un mortier en porcelaine suivi d'un tamisage permet d'obtenir une fraction de grosses particules de taille inférieure à 50 µm. Ensuite, une masse de 10 g de cette fraction est dispersée dans un bécher contenant 500 mL d'eau distillée. Le mélange est agité vigoureusement sur un agitateur magnétique pendant 20 minutes et dans un bac à ultrasons pendant 15 minutes. Le volume de la suspension est complété à 1 L avant d'être transvasé dans une éprouvette pour subir le processus de sédimentation. La concentration massique en argile de 10 g L⁻¹ permet de réduire les interactions entre particules pendant la sédimentation qui dure un temps déterminé. Le temps t (s) au bout duquel la hauteur du liquide (partant de la surface) (h (m)) contenant les particules de taille inférieure à d (m) est donné par la loi de Stokes traduite par l'Équation 2.1 [111]:

$$t = \frac{18\eta}{(\rho - \rho_0)g} \frac{h}{d^2} \quad \text{Équation 2.1}$$

Avec η (kg m⁻¹ s⁻¹) la viscosité du fluide, d (m) le diamètre de la particule supposée sphérique, ρ et ρ_0 respectivement les densités du solide et du fluide en kg m⁻³, et g l'accélération de la pesanteur (m s⁻²).

Le temps de sédimentation a été calculé en considérant $g = 9,78 \text{ m s}^{-2}$ (accélération de la pesanteur à Yaoundé), $\rho = 2,65 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ (densité du quartz considéré comme minéral de référence), $\rho_0 = 0,997 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $\eta = 0,8904 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 25°C (densité et viscosité de l'eau). Ainsi, le prélèvement de la fraction fine de diamètre inférieure à 2µm ($2 \times 10^{-6} \text{ m}$) est effectué par siphonage de la dispersion argileuse au bout de 6 heures 54 minutes sur une profondeur de 0,1 m.

Après le siphonage, le volume de suspension restant est complété par de l'eau distillée. La suspension est de nouveau vigoureusement agitée et les opérations de sédimentation et

siphonage répétées jusqu'à ce que la suspension siphonnée soit quasiment claire. La fraction fine ainsi récoltée est récupérée par centrifugation et séchée à l'étuve à 80 °C avant d'être broyée et conservée dans un flacon étanche.

II.2.2. Homo-ionisation du minéral argileux

Divers cations métalliques coexistent dans l'espace interfoliaire des smectites. Leur nature dépend du lieu de formation du minéral argileux. Une telle diversité ne permet pas d'avoir un matériau homogène. Le processus d'homo-ionisation permet de remplacer ces cations par un seul type. Les ions sodium sont les plus utilisés, car ils s'intercalent et se dé-intercalent relativement facilement entre les feuillets des smectites [104, 112, 113].

L'opération d'homo-ionisation a été réalisée en suivant un protocole décrit dans la littérature [110]. Il consiste à disperser 1 g de fraction fine d'argile dans 100 mL de solution de sodium chlorure 1 M. Le mélange est mis sous agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 heures. Le matériau argileux est récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de NaCl. Ce processus de lavage est complété par une dialyse jusqu'à ce que l'eau utilisée soit exempte de chlorure. L'élimination des ions chlorures est mise en évidence par le test au AgNO₃. Le matériau final dénommé Sg est séché à l'étuve à 80 °C puis conservé dans un flacon étanche.

II.2.3. Modification du minéral argileux par intercalation du butylimidazole et de la dodécylamine

Le butylimidazole (Bim) est un composé chimique azoté appartenant à la famille des imidazoles et très utilisé dans la synthèse des liquides ioniques à base d'imidazolium. C'est un liquide de couleur jaune pâle ayant un point d'ébullition de 244,8 °C et soluble dans l'eau.

La dodécylamine (DA) est une amine aliphatique à chaîne carbonée linéaire. Elle est très utilisée dans la synthèse des tensioactifs et certains auteurs l'ont utilisée comme inhibiteur de corrosion des surfaces métalliques [25]. Son point de fusion est proche de la température ambiante (25 °C – 28 °C) et sa température d'ébullition est égale à 249 °C. Elle a une faible solubilité dans l'eau (78 mg L⁻¹).

Les structures de ces molécules sont reportées à la Figure 18.

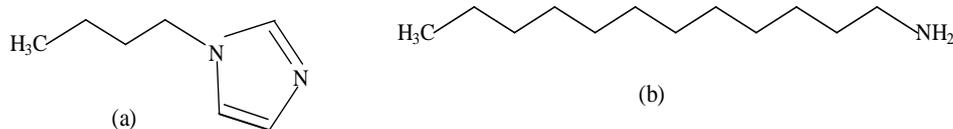


Figure 18 : Structure chimique (a) du butylimidazole et (b) de la dodécylamine

Pour favoriser l'intercalation de DA et de Bim dans l'espace interfoliaire de Sg, ces composés ont été au préalable protonés afin d'être capables d'échanger les ions sodium de l'espace interfoliaire. De manière pratique, dans un ballon contenant 100 mL de Bim 0,2 M, on introduit un égal volume d'une solution de HCl 0,2 M. Cette solution contient donc du butylimidazolium 0,1 M. 3 g de Sg sont ensuite ajoutés à cette solution et l'ensemble est mis sous agitation constante pendant 3 jours. Le matériau est récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau déionisée. Après séchage à l'étuve à 80°C, l'organoargile dénommée Sg-Bim est broyée dans un mortier et conservée dans un flacon étanche. La Figure 19 résume les différentes étapes de modification de Sg par Bim.

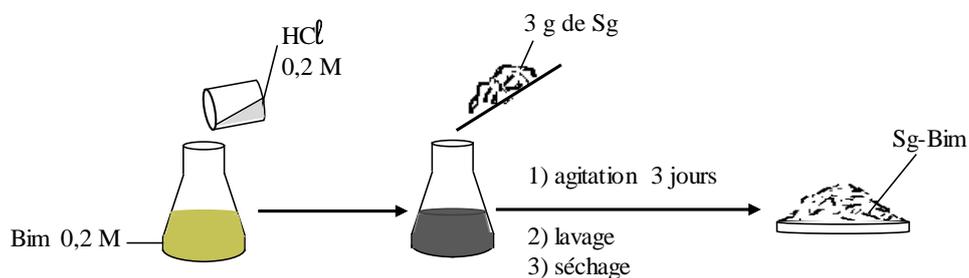


Figure 19 : Représentation schématique du processus d'intercalation du butylimidazole dans l'argile.

Le protocole expérimental de modification à l'aide de DA est similaire. La seule différence réside au niveau du lavage qui s'effectue à l'aide de l'éthanol au lieu de l'eau distillée. Le matériau final obtenu est dénommé Sg-DA.

Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés afin d'identifier la localisation des modifiants dans la structure du minéral argileux et de mettre en évidence d'éventuelles modifications structurales du minéral argileux.

II.2.4. Caractérisation des matériaux

La diffractométrie des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrique sont les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

II.2.4.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés tels que les minéraux argileux. Le résultat obtenu (diffractogramme) est en général caractéristique et unique pour le composé cristallin considéré. Dans le cadre de ce travail, la

DRX a été utilisée pour suivre les modifications structurales, notamment les variations de l'espacement basal du minéral argileux après traitement par les composés aminés.

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau incident de rayons X monochromatique et parallèle sur un échantillon. La longueur d'onde de ce faisceau monochromatique de rayons X est de l'ordre des distances interatomiques (de l'ordre du Å), ce qui permet des interactions avec les plans d'atomes ordonnés de la structure cristalline. Lorsque certaines conditions sont remplies, ce faisceau interagit avec les plans d'atomes et est diffracté comme indiqué à la Figure 20.

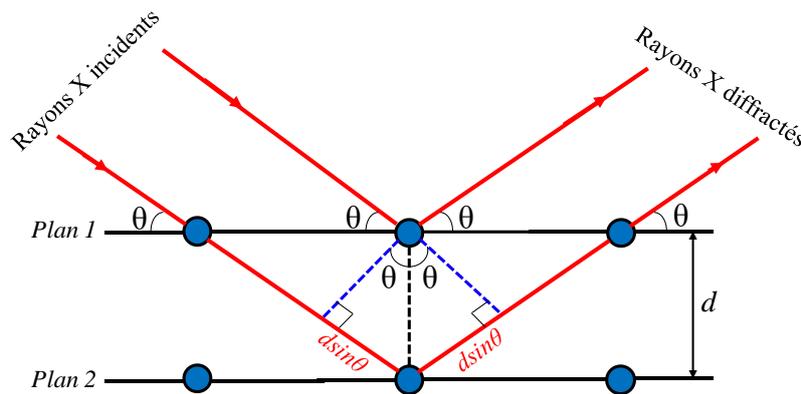


Figure 20 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X sur des plans d'atomes.

La distance entre les plans d'atomes (d (Å)) ayant diffracté le rayonnement de longueur d'onde λ (nm) et d'angle d'incidence θ (degré) est donnée par la relation de Bragg (Équation 2.2) [114]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Équation 2.2}$$

Où n (le plus souvent = 1) représente l'ordre de réfraction et $2d \sin \theta$ représente la différence de marche entre deux rayons réfractés par deux plans voisins.

Dans le cas particulier des smectites et des minéraux argileux lamellaires, l'intercalation provoque un accroissement de la distance interfoliaire. Ceci se traduit sur les diffractogrammes par le déplacement des plans d'atomes 001 vers des valeurs de 2θ plus faibles.

L'acquisition des diffractogrammes sur les échantillons étudiés dans ce travail a été réalisée sur des poudres et à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical (de la société Malvern, Royaume-Uni). Il est équipé d'une source de rayons X utilisant une anticathode en cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,542$ Å). La source d'émission des rayons X ainsi que le détecteur des rayons diffractés sont mobiles au cours de l'enregistrement qui se fait en

balayant un domaine angulaire de 2° à 70° (2θ) par pas de $0,013^\circ$ (2θ) et un temps de 218 s par pas.

II.2.4.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge constitue un outil indispensable de caractérisation complémentaire à la diffractométrie des rayons X. Cette technique exploite les interactions qui existent entre le rayonnement infrarouge et certaines fonctionnalités présentes dans la matière. Ce rayonnement est composé de radiations possédant l'énergie suffisante pour provoquer les vibrations des liaisons interatomiques. Ainsi, lorsque la matière est irradiée par le rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge, une partie de l'énergie de ces radiations peut être absorbée et provoquer divers types de vibrations [115]. L'absorption du rayonnement infrarouge étant fonction du type d'atomes impliqués et de la nature des liaisons chimiques, cette technique permet l'identification des groupes fonctionnels. Tout comme la majorité des composés chimiques et matériaux, les minéraux argileux possèdent de nombreux groupes fonctionnels capables d'interagir avec le rayonnement IR. Par conséquent la spectroscopie IR est une technique de caractérisation très efficace pour l'identification des minéraux argileux. Par ailleurs, les transformations fonctionnelles au sein des minéraux argileux au cours des modifications effectuées peuvent ainsi être mises en évidence [115, 116].

Dans cette étude, les spectres IR ont été réalisés en mode transmission à l'aide d'un spectromètre infrarouge Alpha de la firme Bruker. Les échantillons mélangés au KBr sont broyés dans un mortier en agate. Une presse manuelle est ensuite utilisée pour préparer une pastille translucide. Les spectres en transmission correspondant à une moyenne de 40 spectres consécutifs, sont enregistrés sur cette pastille avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} dans un champ spectral compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

II.2.4.3. Analyses thermogravimétriques

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur ou d'autres gaz) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...) [114, 117]. Les températures correspondant à ces pertes de masse donnent des informations essentielles pour l'identification des substances et matériaux étudiés.

Cette technique est très utilisée dans le domaine des minéraux argileux, car ces derniers subissent des pertes de masse caractéristiques lorsqu'ils sont soumis à des températures plus ou

moins importantes [118, 119]. Ainsi, les températures correspondant à ces pertes de masse permettent d'identifier avec une précision appréciable les minéraux argileux. Cette technique permet également de mettre en évidence les modifications effectuées sur les minéraux argileux, surtout lorsque les composés organiques sont impliqués. Dans ce dernier cas, à partir des pertes de masse associées au composé organique utilisé pour modifier le minéral argileux, il est possible de quantifier le modifiant associé au matériau.

L'appareil utilisé pour caractériser les matériaux à différents stades de modification est de type Mettler-Toledo TGA/DSC1 LF1100. Les échantillons analysés (quelques mg) sont chauffés avec une vitesse de 10 °C min^{-1} sous flux d'air (100 mL min^{-1}) de la température ambiante jusqu'à 1000 °C . Par la suite, le tracé des courbes de pertes de masse dérivées permet une meilleure identification des températures correspondant aux différents événements thermiques.

II.3. Utilisation des matériaux modifiés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre

Les matériaux hybrides synthétisés ont été exploités pour la protection du cuivre contre la corrosion en milieux aqueux sodium sulfate ou acide nitrique. Le suivi du processus de corrosion a été réalisé par électrochimie et par gravimétrie.

II.3.1. Protocole général d'évaluation des propriétés anticorrosives des matériaux synthétisés

Ce travail est axé sur la capacité des matériaux développés à protéger le cuivre au cours du temps dans le milieu corrosif. Ainsi, les espèces réactives encapsulées dans l'espace interfoliaire de la smectite doivent être libérées en solution afin d'assurer la protection du métal contre la corrosion. Dans le cadre de ce travail, le processus de relargage a été réalisé à circuit ouvert en l'absence de métal.

En pratique, une masse précise de l'organoargile (Sg-DA ou Sg-Bim) est dispersée dans un flacon contenant 50 mL d'une solution corrosive. Le flacon hermétiquement fermé est agité à 200 tr min^{-1} pendant un temps de relargage prédéfini sur une table agitante de marque Innova 2000. Une fois l'agitation terminée, le liquide contenant l'inhibiteur libéré en solution est séparé du solide par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de marque VWR 200 tournant à une vitesse de 5000 tr min^{-1} . Le résidu solide est séché à l'étuve et conservé pour des caractérisations par DRX et spectroscopie IRTF. Ce protocole est illustré à la Figure 21.

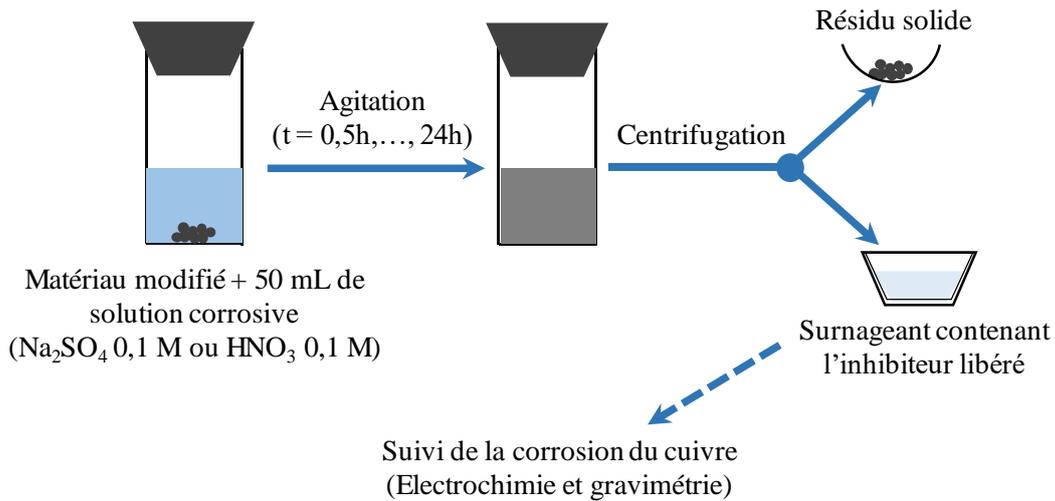


Figure 21 : Protocole de rechargement de l'inhibiteur dans la solution corrosive.

C'est le surnageant récupéré et contenant l'inhibiteur qui est utilisé ensuite pour le suivi de la corrosion du cuivre par des mesures électrochimiques ou gravimétriques.

II.3.2. Suivi du processus de corrosion par électrochimie

La corrosion étant un phénomène essentiellement électrochimique, les techniques électrochimiques sont très pratiques pour le suivi de l'évolution du processus [120]. La chronopotentiométrie pour le suivi en temps réel du potentiel de corrosion, le tracé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont les techniques électrochimiques sollicitées au cours de ce travail pour mesurer l'effet des matériaux synthétisés sur la protection du cuivre en milieu corrosif.

L'application de ces méthodes se fait sur des pièces métalliques dimensionnées et conditionnées sous la forme d'électrodes de travail classiques utilisées en électrochimie.

II.3.2.1. Préparation de la pièce de cuivre pour l'étude et dispositif expérimental

L'échantillon de cuivre utilisé pour les mesures est une électrode de cuivre (Tacussel type Cu12) de pureté 99,9% et présentant une surface active de section circulaire de $0,0962 \text{ cm}^2$. Avant chaque manipulation, cette surface est nettoyée à l'aide de papiers abrasifs de granulométries décroissantes (grade 2400 et 4000), puis rincée à l'eau déionisée. Après cette opération, la section latérale est recouverte de téflon pour éviter tout contact avec la solution corrosive. Cette électrode est utilisée comme électrode de travail lors des mesures électrochimiques.

Ces expériences électrochimiques (suivi du potentiel en circuit ouvert, tracé des courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)) ont été effectuées à températures contrôlées dans une cellule électrochimique thermostatée par l'intermédiaire d'un bain thermostaté VWR. Cette cellule contient la solution corrosive (sodium sulfate ou acide nitrique) dans laquelle plonge en plus de l'électrode de travail en cuivre, une contre-électrode en carbone vitreux de grande surface (0,3847 cm²) et une électrode de référence au calomel saturé. Ces trois électrodes sont connectées à un potentiostat Autolab PGSTAT 12 de la firme Metrohm, piloté par les logiciels GPES (General Purpose Electrochemical System) pour les mesures potentiométriques et voltampérométriques et FRA (Frequency Response Analyzer) pour les mesures d'impédance.

II.3.2.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert

La mesure en continu du potentiel de corrosion d'un métal en circuit ouvert donne une appréciation rapide de son comportement en milieu corrosif. Il s'agit entre autres de l'attaque rapide ou lente du métal ou encore de la formation ou non d'une couche de passivation. Cette mesure permet surtout de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire (potentiel à circuit ouvert constant), indispensable pour les tracés des courbes potentiodynamiques et des spectres d'impédances électrochimiques [73].

En pratique, le suivi du potentiel de corrosion se fait en mesurant par chronopotentiométrie à circuit ouvert, le potentiel entre l'électrode de cuivre et l'électrode de référence plongeant dans la solution corrosive. La valeur stable de potentiel obtenue après un séjour plus ou moins prolongé est appelée potentiel de corrosion ou potentiel de dissolution du métal (E_{cor}). Dans le cadre de ce travail, les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre dépendent de la nature de la solution corrosive.

II.3.2.3. Tracé des courbes potentiodynamiques

II.3.2.3.1. Voltammétrie à balayage linéaire

La voltammétrie à balayage linéaire est une technique électrochimique qui consiste à effectuer un balayage linéaire de potentiel à vitesse constante entre deux bornes de potentiel. Au cours de ce balayage, les densités de courant sont échantillonnées selon un pas de potentiel préalablement défini. Le tracé obtenu est une courbe de polarisation comme présentée à la Figure 22.

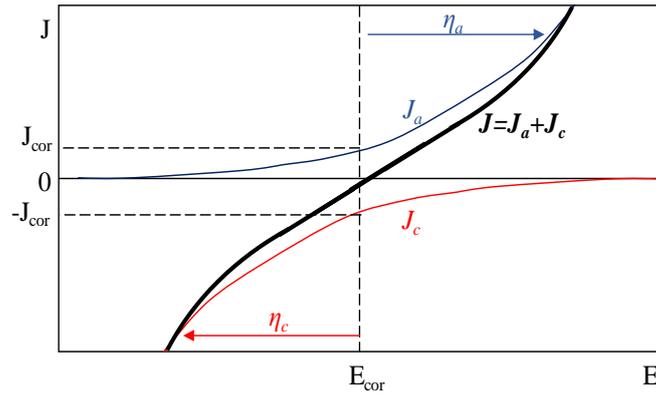


Figure 22 : Évolution des densités de courant en fonction du potentiel.

Cette courbe donne une représentation des phénomènes électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode de travail dans la plage de potentiels considérée. Les branches cathodique et anodique de la courbe indiquent respectivement les réactions de réduction et les réactions d'oxydation produites au cours du balayage.

Cette courbe présente d'importantes informations qui renseignent sur le processus de corrosion. Ainsi, le point d'intersection entre cette courbe et l'axe de potentiel correspond au potentiel de corrosion à circuit ouvert (E_{cor}) alors que le courant de corrosion représente en valeur absolue le courant associé à ce potentiel de corrosion lorsque seule la branche anodique ou cathodique est considérée.

Les courbes de polarisation présentées dans ce travail ont été tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s dans une plage de potentiel comprise entre -0,4 V et 0,3 V dans le Na_2SO_4 0,1 M et -0,2 V à 0,25 V dans une solution de HNO_3 0,1 M. Cependant, c'est le traitement des courbes de polarisation à l'aide des approximations de Tafel qui a permis d'obtenir entre autres, des valeurs de E_{cor} et J_{cor} plus précises.

II.3.2.3.2. Droites de Tafel

La relation de Volmer-Butler (Équation 2.3) joue un rôle capital en électrochimie.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) \right] \quad \text{Équation 2.3}$$

Où J_0 (A/cm^2) est la densité de courant d'échange, α le coefficient de transfert de charge et $\eta = E - E_{eq}$ (V) la surtension, correspondant à la différence entre le potentiel appliqué (E (V)) et le potentiel d'équilibre (E_{eq} (V)).

Dans les conditions où la cinétique de la réaction électrochimique est limitée par le transfert de charge, cette relation établit un lien direct entre le potentiel appliqué à l'électrode

et le courant mesuré. Le tracé des courbes de polarisation lors du suivi électrochimique du processus de corrosion se fait dans des conditions expérimentales obéissant à la relation de Volmer-Butler. Dans la nouvelle expression de la relation de Volmer-Butler utilisée dans ce domaine (Équation 2.4), la densité de courant d'échange représente la densité de courant de corrosion et la surtension, la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel de corrosion.

$$J = J_{cor} \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right) \right] \quad \text{Équation 2.4}$$

Afin d'extraire les grandeurs caractéristiques du processus de corrosion de cette équation, on applique quelques approximations (approximations de Tafel) en considérant soit la branche cathodique ou la branche anodique de la courbe de polarisation. Ainsi, selon que la surtension est importante dans le domaine anodique ou cathodique, la relation de Butler-Volmer devient moins complexe (Équations 2.5 et 2.6).

$$\eta \gg 0, J = J_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \quad \text{Équation 2.5}$$

$$\eta \ll 0, J = -J_0 \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right) \quad \text{Équation 2.6}$$

Les transformés linéaires de ces expressions représentent les Équations des droites de Tafel (Équations 2.7 et 2.8)

$$\eta \gg 0, \ln J = \ln J_0 + \left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\right)\eta \quad \text{Équation 2.7}$$

$$\eta \ll 0, \ln(-J) = \ln J_0 - \left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)\eta \quad \text{Équation 2.8}$$

Dans la pratique, on trace les droites de Tafel en représentant $\ln J$ en fonction de la tension appliquée ($\ln J = f(E)$) (Figure 23) [41].

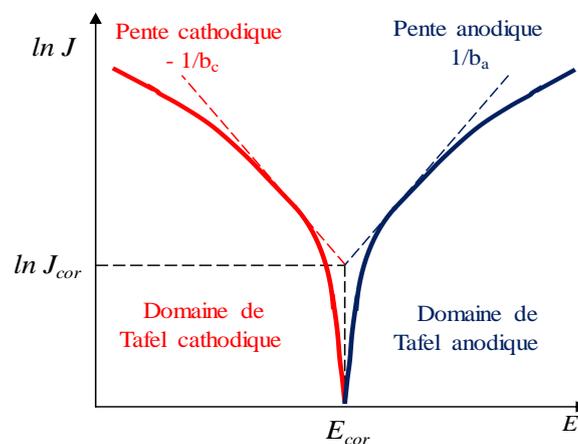


Figure 23 : Représentation graphique des droites de Tafel.

Les pentes des droites de Tafel (pente anodique (b_a) et pente cathodique (b_c)) sont données par les Équations 2.9 et 2.10.

$$\frac{1}{b_a} = \frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT} \quad \text{Équation 2.9}$$

$$\frac{1}{b_c} = -\frac{\alpha nF}{2,3RT} \quad \text{Équation 2.10}$$

Comme l'indique la Figure 23, le point d'intersection entre les deux droites de Tafel permet d'obtenir graphiquement la densité de courant de corrosion ainsi que le potentiel de corrosion.

La densité de courant de corrosion étant directement proportionnelle à la vitesse de corrosion, elle permet de quantifier le processus de corrosion à travers la détermination du pourcentage d'inhibition ou efficacité inhibitrice ($\eta_{J_{cor}}$) (Équation 2.11) [121].

$$\eta_{J_{cor}} = \left(1 - \frac{J_{cor}^{inh}}{J_{cor}^0}\right) \times 100 \quad \text{Équation 2.11}$$

où J_{cor}^0 et J_{cor}^{inh} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion obtenues en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

L'utilisation des droites de Tafel permet également de déterminer la résistance de polarisation (R_p) du système par la méthode de Stern et Geary. D'après cette méthode, la dérivation du courant total autour du potentiel de corrosion conduit à l'obtention de l'expression de la résistance de polarisation (Équation 2.12) [122].

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2,3(b_a + b_c)J_{cor}} \quad \text{Équation 2.12}$$

Pour appliquer cette méthode, on exploite la relation de Butler-Volmer en traçant les droites de Tafel dans un domaine de potentiel caractérisé par le contrôle de la réaction par l'oxydation ou la réduction [123].

La difficulté de la méthode potentiodynamique réside dans le positionnement convenable des droites de Tafel. Les résultats obtenus manquent par conséquent de précision lorsque les mécanismes mis en jeu sont complexes. Ce qui est le cas des processus d'inhibition de corrosion. L'utilisation de techniques dites transitoires à l'instar de la spectroscopie d'impédance électrochimique permet en général d'obtenir des données plus précises et plus complètes sur les processus de corrosion.

II.3.2.4. Spectroscopie d'Impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet de suivre l'évolution des propriétés chimiques et électrochimiques d'un échantillon conducteur au contact d'une solution électrolytique [124, 125]. Cette technique est efficace pour l'étude des réactions de transfert de charge, des processus d'adsorption, de transport de masse et de diffusion impliqués dans les réactions se produisant à l'électrode étudiée. Elle est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou de films passifs formés à la surface des électrodes. La SIE fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement ou d'un inhibiteur de corrosion dans le temps [126, 127].

II.3.2.4.1. Principe de la SIE

Le principe de cette technique consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (équations 2.13 et 2.14).

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{Équation 2.13}$$

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Équation 2.14}$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation et f la fréquence de perturbation en Hz.

L'équation 2.14 indique une réponse en courant sinusoïdal et superposée à un courant stationnaire, mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel comme le montre la Figure 24. En appliquant au système électrochimique une série de tensions sinusoïdales de fréquences variables, on obtient des intensités de courant correspondantes à partir desquelles les grandeurs caractéristiques de la SIE sont calculées. Dans la pratique, une telle mesure n'est exploitable que si l'amplitude de la perturbation (ΔE) est suffisamment faible (de l'ordre de quelques mV) pour satisfaire les conditions de linéarité.

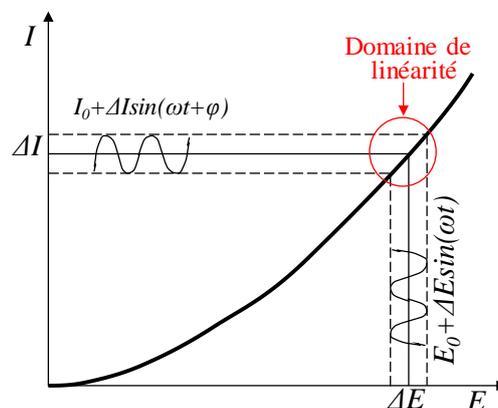


Figure 24 : Schéma de principe de la mesure de l'impédance électrochimique

À partir du potentiel appliqué et de la réponse en courant enregistrée, l'impédance électrochimique complexe Z (équation 2.15) est facilement déterminée en faisant le rapport des transformées de Fourier de la tension et du courant [125, 128]:

$$Z = |Z| \exp(j\varphi) \quad \text{Équation 2.15}$$

Cette impédance est caractérisée par son module $|Z|$ et sa phase φ et peut être écrite sous la forme d'une composante réelle et d'une composante imaginaire (équation 2.16).

$$Z = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} \quad \text{Équation 2.16}$$

Le module et la phase de l'impédance sont donnés par les équations 2.17 et 2.18.

$$|Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{1/2} \quad \text{Équation 2.17}$$

$$\varphi = \text{tg}^{-1} \left(\frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \right) \quad \text{Équation 2.18}$$

La représentation graphique des grandeurs Z_{Re} , Z_{Im} et φ permet d'obtenir des informations quantitatives et qualitatives sur le processus de corrosion étudié.

II.3.2.4.2. Représentation graphique des données de SIE

Il existe de multiples manières de représenter les données extraites de la SIE. Cependant, les représentations de Nyquist et de Bode sont les plus courantes.

Dans la représentation de Nyquist, la composante imaginaire de l'impédance ($-Z_{\text{Im}}$) est représentée en fonction de la composante réelle (Z_{Re}). Dans la représentation de Bode, le module et l'angle de déphasage de l'impédance sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux représentations sont illustrées à la Figure 25.

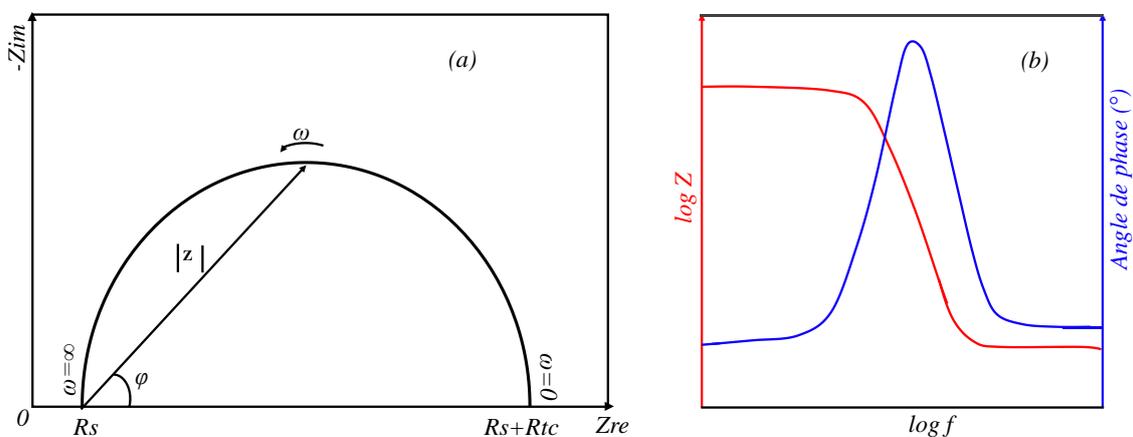


Figure 25 : Représentations de Nyquist (a) et de Bode (b) [127, 129].

Ces deux représentations différentes d'un même résultat sont complémentaires et montrent un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de visualiser les boucles et droites du diagramme, mais masque souvent les résultats à haute fréquence. De ces boucles, il est possible de déterminer directement les paramètres électrochimiques tels que la résistance de l'électrolyte ou de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de la double couche (C_{dc}). La représentation de Bode permet de révéler certains mécanismes de l'interface inaccessibles par le diagramme de Nyquist. C'est la raison pour laquelle le diagramme de Bode est spécifique pour la détermination du nombre de constantes de temps intervenants à l'interface métal/solution.

Dans ce travail, les diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel de corrosion dans la gamme de fréquence 10 kHz - 10 mHz avec une amplitude de ± 10 mV.

II.3.2.4.3. Utilisation des circuits électriques équivalents (modélisation)

L'exploitation directe des résultats obtenus par SIE n'est pas aisée à cause de la complexité des phénomènes associés à la corrosion. La stratégie la plus utilisée pour accéder aux grandeurs utilisables contenues dans ces données consiste à réaliser des circuits électriques équivalents capables de simuler le comportement du système étudié. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent en effet être modélisés par différents éléments électriques (résistance, inductance, capacité, ...) combinés entre eux (en série ou en parallèle) pour former le circuit électrique le plus représentatif du processus. Lorsque ces modèles présentent une bonne corrélation avec les données expérimentales, les grandeurs simulées associées aux éléments de circuits sont extraites et analysées afin de faciliter la compréhension du système étudié [125, 127].

Dans la pratique, si certains composants utilisés lors des simulations sont identiques à de véritables composants électriques (résistance, capacité ou inductance), d'autres sont spécifiques aux processus électrochimiques. C'est le cas de l'impédance de Warburg (W) ou l'élément de phase constant (CPE (*constant phase element*)) [1]. Le type et la séquence d'agencement des éléments de circuit impactent directement sur la compatibilité du modèle avec les données expérimentales. À titre d'exemple, les éléments en série sont associés aux processus qui se déroulent de manière successive. Les éléments connectés en parallèle décrivent par contre des phénomènes qui se déroulent simultanément. La Figure 26 présente quelques modèles de circuits équivalents avec des courbes associées [1, 125, 127].

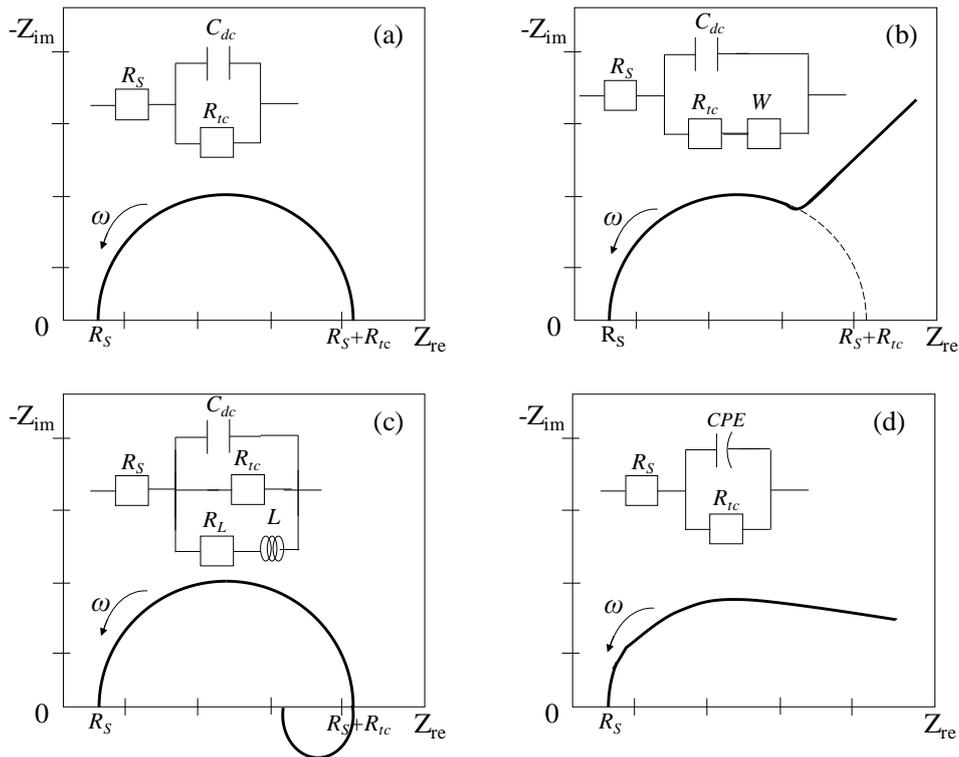


Figure 26 : Quelques circuits électriques équivalents : (a) réaction sans contrôle diffusionnel, (b) modèle de Randles, (c) modèle intégrant l'adsorption et (d) circuit intégrant un élément de phase constant.

L'un des paramètres électriques le plus utilisé en corrosion est la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Il caractérise la capacité d'une couche ou d'un matériau à s'opposer au passage du courant. Ainsi, plus la R_{tc} est importante, plus le métal est immunisé contre la corrosion. Cette grandeur se prête donc particulièrement bien pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un matériau ou d'un composé ($\eta_{R_{tc}}$) vis-à-vis d'un métal dans un milieu agressif (équation 2.19) [121]:

$$\eta_{R_{tc}} = \left(1 - \frac{R_{tc}^0}{R_{tc}^{inh}} \right) \times 100 \quad \text{Équation 2.19}$$

où R_{tc}^0 et R_{tc}^{inh} correspondent respectivement aux résistances de transfert de charges obtenues en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

Dans cette étude, la construction des circuits électriques équivalents et les modélisations ont été effectuées à l'aide du logiciel EC-Lab version 10.40.

II.3.2.5. Isothermes d'adsorption des inhibiteurs sur le métal

Très souvent, l'action des inhibiteurs de corrosion se traduit par la formation d'une couche passive plus ou moins compacte à la surface du métal. Dans ces cas, l'étude rigoureuse des processus d'adsorption à la surface du métal permet d'élucider les mécanismes qui entrent

en jeu lors de la protection du métal contre la corrosion. Cette étude passe par les tracés des isothermes d'adsorption des espèces chimiques contribuant à la formation du film passif.

II.3.2.5.1. Détermination des taux de recouvrement

Dans le cas des études sur la corrosion, une isotherme d'adsorption est une fonction qui décrit la quantité d'inhibiteur adsorbée sur un métal en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend de la nature de l'inhibiteur et du milieu corrosif.

Dans la pratique, la quantité d'inhibiteur adsorbée correspond au taux de recouvrement de la surface, θ . Cette grandeur représente la fraction de sites surfaciques occupés par l'inhibiteur (avec $0 < \theta < 1$). Dans ce travail, le taux de recouvrement est calculé en utilisant la formule de l'Équation 2.20 [7]:

$$\theta = \left(1 - \frac{J_{cor}^{inh}}{J_{cor}^0} \right) \quad \text{Équation 2.20}$$

II.3.2.5.2. Isothermes d'adsorption utilisées

Plusieurs d'isothermes d'adsorption sont utilisées dans le domaine de la corrosion. Cependant, dans ce travail seules les plus courantes ont été appliquées. C'est le cas des isothermes de Langmuir, Temkin et Frumkin [123, 130].

Isotherme de Langmuir

C'est le modèle théorique le plus connu pour décrire les isothermes d'adsorption. Il suppose qu'il existe à la surface de l'adsorbat, un nombre fixe de sites d'adsorption. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, les interactions entre particules adsorbées sont négligées de sorte que l'énergie d'adsorption soit constante.

L'isotherme de Langmuir est décrite dans sa forme simplifiée par l'Équation 2.21 [123]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{Équation 2.21}$$

Où C_{inh} (g/L) est la concentration de l'inhibiteur et K ($L g^{-1}$) la constante d'équilibre d'adsorption. Dans les études d'inhibition de la corrosion, cette constante est liée à l'affinité entre l'inhibiteur et les sites de surface du métal et à l'énergie d'adsorption.

Isotherme de Temkin

La variation de l'enthalpie d'adsorption avec le taux de recouvrement dans certains cas est une limite de l'isotherme de Langmuir. Afin d'en tenir compte, l'isotherme de Temkin

suppose que l'enthalpie d'adsorption décroît linéairement avec le taux de recouvrement. Cette variation est liée au caractère hétérogène de la surface d'adsorption. En effet, cette isotherme admet qu'une surface est divisée en plusieurs petites sections ayant chacune de sites d'adsorption spécifiques. Sur chaque section, les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables [72, 123]. L'isotherme de Temkin est présentée à l'équation 2.22 :

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad \text{Équation 2.22}$$

Où « a » est un paramètre d'interaction entre particules adsorbées, K (L g⁻¹) désigne le coefficient d'adsorption.

Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin prend en considération les interactions de type latéral entre les espèces adsorbées. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'elle est également appelée isotherme à interactions latérales. Elle est traduite par l'équation 2.23 :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad \text{Équation 2.23}$$

Avec « a » le paramètre d'interaction entre particules adsorbées et K (L g⁻¹) le coefficient d'adsorption. Le paramètre d'interaction « a » joue un rôle capital dans cette expression. En effet, une valeur positive de « a » indique une attraction entre les espèces adsorbées tandis qu'une valeur négative traduit une répulsion entre ces espèces. Si ce paramètre est égal zéro (interactions inexistantes), l'isotherme de Frumkin est réduite à celle de Langmuir.

II.3.3. Suivi du processus de corrosion par gravimétrie

Le suivi du processus de corrosion par gravimétrie présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple et surtout de ne pas nécessiter un appareillage important. Elle ne permet cependant pas d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface S (cm²), pendant le temps d'immersion t (s) dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Dans cette étude, les mesures gravimétriques ont été réalisées sur les échantillons de cuivre de forme cylindrique (r = 0,3 cm et hauteur moyenne h = 0,15 cm). Ces échantillons ont été polis successivement avec des papiers abrasifs de différents grades, lavés successivement à l'eau déionisée et à l'acétone avant d'être rincés à l'eau déionisée. Après séchage, les échantillons sont pesés à l'aide d'une balance analytique au 1/10000^{ème} de gramme de marque Sartorius et ils sont immergés par la suite dans 20 mL de solution corrosive. Cette solution est

obtenue en suivant le protocole décrit à la section II.3.1. Le temps de relargage retenu pour ces mesures gravimétriques est de 24 h. Les échantillons de cuivre ont séjourné dans les différentes solutions (en absence et en présence d'inhibiteur) pendant des temps variables de 1 jour à 28 jours. Au bout de ce temps, les échantillons ont été retirés et rincés avec l'eau déionisée, puis séchés et pesés avec précision. Ces expériences ont été tripliquées et la perte moyenne de masse par unité de surface $\Delta m/S$ (g cm^{-2}) pour chaque temps a été calculée en utilisant l'équation 2.24.

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{m_1 - m_2}{2\pi r(r+h)} \quad \text{Équation 2.24}$$

où m_1 et m_2 sont respectivement les masses moyennes des échantillons de cuivre avant et après l'immersion.

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré dans un premier temps, à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations physico-chimiques de la smectite intercalée par la dodécylamine (DA) et le butylimidazole (Bim). Le choix de ces deux molécules est justifié par le fait qu'elles possèdent une partie hydrophile susceptible d'assurer leur adsorption à la surface du cuivre et une partie hydrophobe qui permettrait leur libération progressive dans le milieu d'étude. Les résultats enregistrés lors de l'inhibition de la corrosion du cuivre par ces matériaux hybrides dans des milieux corrosifs sont par la suite présentés.

III.1. Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffractométrie des rayons X, spectroscopie IRTF et analyse thermogravimétrique.

III.1.1. Analyse par diffractométrie des rayons X

L'insertion de composés volumineux dans l'espace interfoliaire des smectites occasionne une modification de la structure cristalline de ces matériaux. La diffractométrie des rayons X permet par conséquent une confirmation rapide et sans équivoque de l'intercalation. La Figure 27 présente les diffractogrammes sur poudre de la fraction fine de la smectite de Sabga (Sg) et des matériaux modifiés par la dodécylamine (Sg-DA) et le butylimidazole (Sg-Bim).

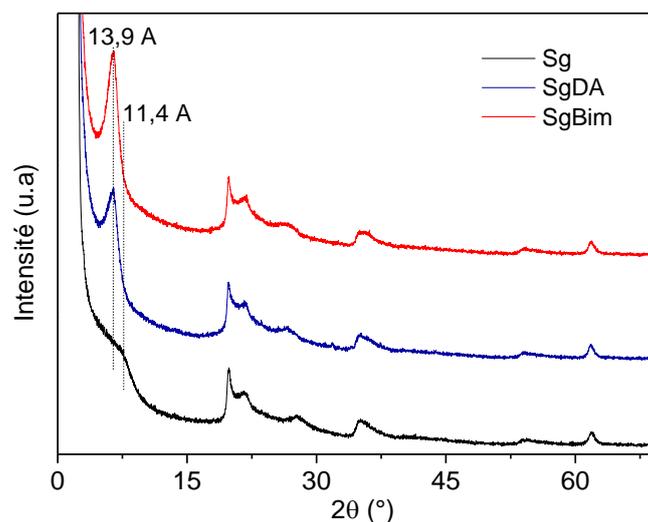


Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de Sg, Sg-DA et Sg-Bim.

Le diffractogramme de Sg présente une allure largement rapportée dans la littérature, avec cependant une d_{001} plus importante (11,4 Å au lieu de 10,1 Å) [101, 102, 110, 131]. Cette d_{001} est associée à la distance basale séparant deux feuillets consécutifs empilés l'un sur l'autre.

La différence entre la valeur de la d_{001} obtenue dans ce cas et celles rapportées dans la littérature est due aux variations (différences) du taux d'humidité lors de l'enregistrement des diffractogrammes. En effet, dans les smectites, les ions sodiums de l'espace interfoliaire peuvent présenter un nombre de couches d'eau de solvation variables selon le taux d'humidité [99, 100]. La taille des cations hydratés étant différente, les valeurs des d_{001} sont susceptibles de varier. C'est d'ailleurs pour cette raison que les smectites sont qualifiées de minéraux argileux gonflants.

Après réaction avec Bim et DA respectivement, le pic de la raie 001 devient plus intense et bien mieux défini, ce qui caractérise une amélioration de la cristallinité du matériau suivant l'axe c . La présence des composés organiques intercalés améliore donc l'empilement des feuillets. Un tel comportement est couramment rencontré lors de la modification des minéraux argileux phylliteux par des composés organiques [132, 133]. Ce comportement est associé au caractère organophile des surfaces basales siloxanes sur lesquelles s'adsorbent préférentiellement les molécules organiques. Ces surfaces fonctionnalisées servent par la suite d'agents directeurs qui favorisent l'agrégation des feuillets. Par ailleurs, la d_{001} augmente et vaut désormais 13,9 Å pour les deux organoargiles. Cet accroissement de la distance basale indique l'insertion des composés dans l'espace interlamellaire. Cependant, l'accroissement de la d_{001} seulement de l'ordre de 2,5 Å, indique que ces molécules adopteraient préférentiellement une orientation plane entre les feuillets de Sg. Toutefois, les réflexions basales aux angles plus élevés ne subissent aucun changement à l'issue de l'intercalation des modifiants. Ceci est la preuve que l'intercalation ne provoque qu'un éloignement des feuillets les uns des autres.

Si l'intercalation a été confirmée par la DRX, aucune information n'est donnée sur la nature du modifiant qui se trouve dans l'espace interfoliaire.

III.1.2. Analyses par spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF a permis de caractériser les différents matériaux en identifiant les groupes fonctionnels qui les constituent.

III.1.2.1. Spectre IRTF du matériau modifié par la dodécylamine

La Figure 28 présente les spectres du matériau Sg avant et après fonctionnalisation à l'aide de la dodécylamine.

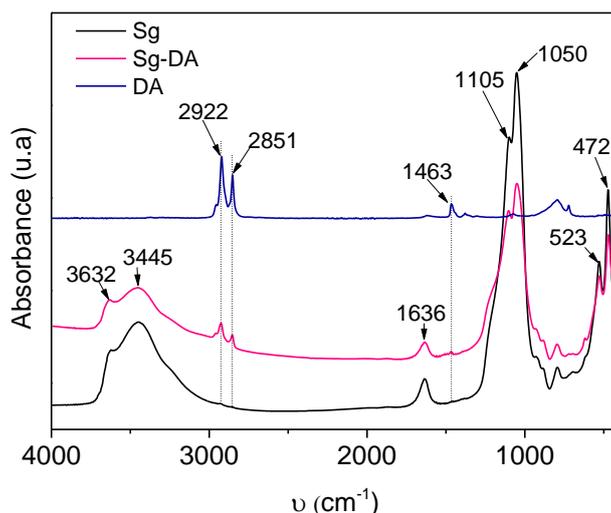


Figure 28 : Spectres IRTF de Sg, DA et Sg-DA

Le spectre de Sg présente les bandes caractéristiques des smectites : une bande de vibration d'élongation des O-H structuraux à 3632 cm^{-1} , des bandes de vibration d'élongation des Si-O à 1105 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} . La bande large et intense à 3445 cm^{-1} et celle à 1636 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des molécules d'eau adsorbées en surface ou présentes dans l'espace interfoliaire [102, 106, 134, 135].

Ces bandes se retrouvent aux mêmes positions après intercalation de DA dans l'espace interfoliaire (Sg-DA). Ce résultat était attendu, car l'intercalation ne modifie pas sensiblement les liaisons chimiques existant au sein des smectites. On note cependant la présence de nouvelles bandes intenses entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} , attribuables aux vibrations d'élongation des C-H aliphatiques de la chaîne carbonée de DA. De nouvelles bandes sont également visibles entre 1600 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} , notamment celle à 1463 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation de la liaison C-N présente au sein de DA.

En comparant ces bandes de vibrations à celles enregistrées sur le spectre de DA, le domaine compris entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} présente des bandes parfaitement superposables. Les bandes comprises entre 1600 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} révèlent d'importantes différences. Afin de clarifier ce phénomène, le spectre IR de la dodécylamine protonée (DAH^+) présent majoritairement lors de la modification de Sg (le milieu étant acidifié), a été enregistré et superposé aux spectres de DA et Sg-DA (Figure 29). Ce composé a été préparé en mélangeant des quantités équimolaires de DA et de HCl

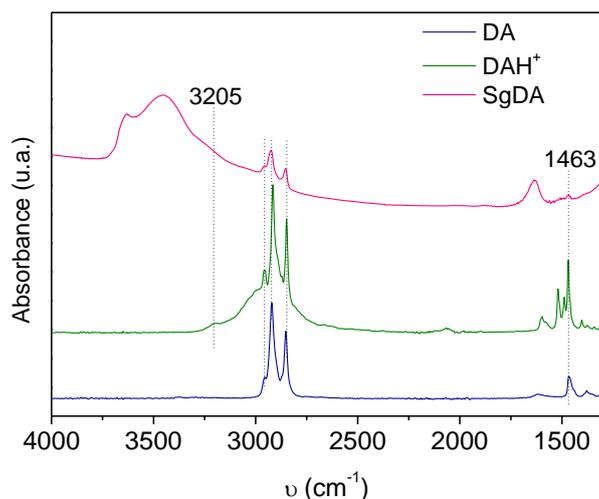


Figure 29 : Spectres IRTF de DA, du dodécylammonium chlorure (DAH^+, Cl^-) et Sg-DA

Le spectre du dodécylammonium chlorure présente quelques similitudes avec celui de la dodécylamine. Toutefois, ce spectre fait ressortir plusieurs bandes d'absorption autour de 1465 cm^{-1} qui sont absentes sur le spectre de DA. Ces bandes seraient dues aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons N-H. Le fait qu'elles soient plus prononcées sur DAH^+ montre que l'environnement chimique de ces liaisons est fortement influencé par la protonation du groupe $-NH_2$. Ceci est également traduit par l'apparition de la bande à 3205 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison N-H. Toutes les bandes d'absorption présentes sur le spectre de DAH^+, Cl^- se superposent à celles du spectre Sg-DA, ce qui montre qu'effectivement la dodécylamine s'est intercalée dans l'espace interfoliaire de la smectite sous forme d'ions dodécylammonium.

III.1.2.2. Spectre IRTF du matériau modifié par le butylimidazole

La Figure 30 présente les spectres IRTF du minéral argileux avant et après modification par le Bim.

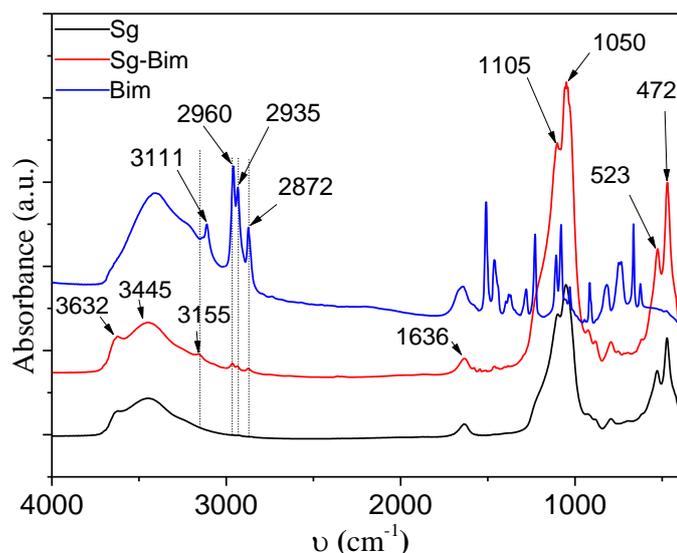


Figure 30 : Spectre IRTF de Sg, Sg-Bim et Bim.

Le matériau Sg-Bim présente en plus des bandes caractéristiques de Sg, trois bandes à 2960 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} et 2872 cm^{-1} associées aux vibrations d'élongation des C-H du groupe butyle du butylimidazole. On note également la présence d'une bande à 3155 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation de N-H du noyau imidazole. Les bandes de vibration des C-H aliphatiques présentent des nombres d'ondes équivalents à ceux du Bim pur. Dans le cas particulier de N-H du cycle imidazole, cette bande se déplace de 44 cm^{-1} une fois adsorbée sur le minéral argileux (elle passe de 3111 cm^{-1} sur Bim à 3155 cm^{-1} sur Sg-Bim). D'importantes différences sont également observées dans le domaine compris entre 1600 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Ces différences peuvent s'expliquer par des interactions fortes entre ces groupes et les fonctionnalités du minéral argileux conduisant à la modification de la fréquence de vibration de la liaison N-H du cycle imidazole. La protonation du butylimidazole peut également expliquer ce phénomène. Pour vérifier cette hypothèse, le spectre IRTF du butylimidazolium chlorure ($\text{BimH}^+, \text{Cl}^-$) a été enregistré.

La Figure 31 présente la superposition des spectres de Sg-Bim, Bim et $\text{BimH}^+, \text{Cl}^-$ dans le domaine compris entre 3200 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} .

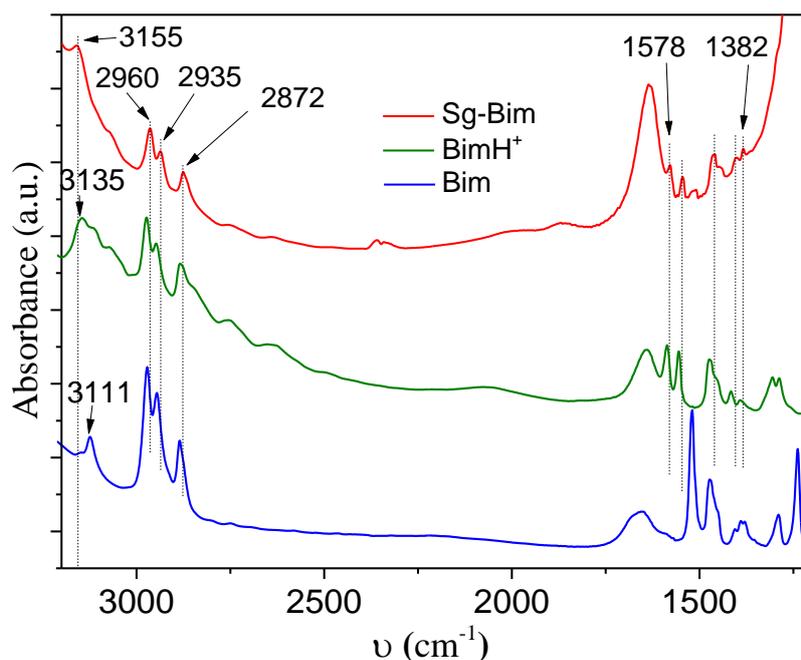


Figure 31 : Spectres IRTF de Sg-Bim, Bim et BimH⁺, Cl⁻ entre 3200 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹.

À l'exception des bandes de vibrations comprises entre 2960 cm⁻¹ et 2872 cm⁻¹, Bim et BimH⁺ présentent des spectres très différents. Ceci est la preuve que la protonation du noyau imidazole modifie fortement les fréquences de vibration des liaisons directement impliquées dans ce cycle (C=C, C=N et C-H). Plus remarquable encore, le spectre de Sg-Bim présente dans le domaine 1600 cm⁻¹ à 1200 cm⁻¹, de nouvelles bandes de vibration qui se superposent parfaitement à celles de BimH⁺. Ceci est la preuve que Bim s'intercale au sein de Sg essentiellement sous forme protonée (BimH⁺). Par ailleurs, la bande de vibration associée au N-H du noyau imidazole se déplace sur BimH⁺ (de 3111 cm⁻¹ à 3135 cm⁻¹). Ce déplacement demeure cependant moins important que celui observé sur Sg-Bim (3155 cm⁻¹), preuve que ce mode de vibration est affecté à la fois par la protonation et les interactions entre le minéral argileux et le cycle imidazole.

III.1.3. Analyse thermogravimétrique

La Figure 32 présente les thermogrammes et les courbes dérivées de la smectite et des matériaux modifiés.

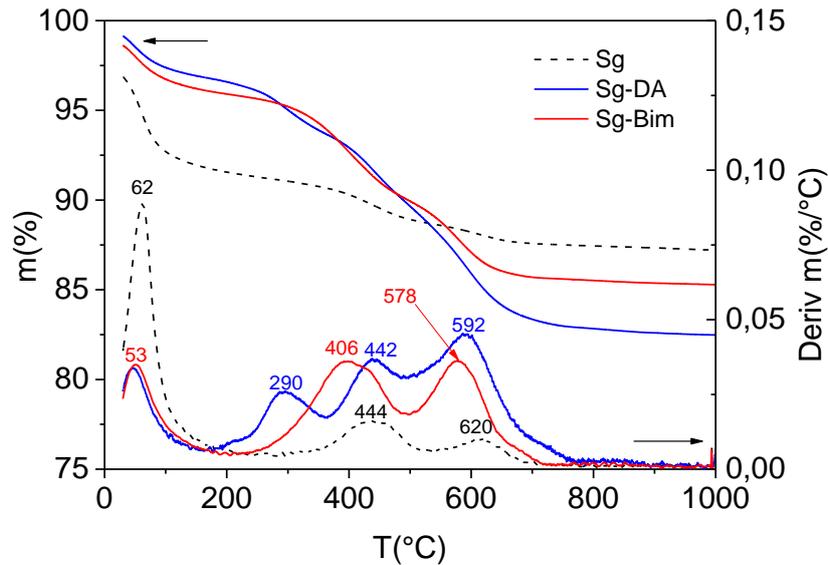


Figure 32 : Variations des pertes de masses en fonction de la température et courbes dérivées des matériaux Sg ; Sg-DA et Sg-Bim

Le matériau Sg présente trois pertes de masse. La première à 62 °C (8,4 %) correspond à la perte des molécules d'eau de surface et intercalées. Cette perte de masse très importante, traduit le fort caractère hydrophile des smectites. Cette valeur de la perte de masse due aux molécules d'eau physisorbées plus élevée que celles habituellement rapportées dans la littérature est certainement liée à l'important degré d'humidité de l'environnement lors des analyses. Ce résultat est parfaitement en accord avec la d_{001} plus élevée que les valeurs habituelles enregistrées lors de la caractérisation par DRX. Les deux pertes de masse successives à 444 °C et 620 °C sont dues à la déhydroxylation du minéral argileux. Cette déhydroxylation en deux étapes est une caractéristique propre aux smectites anormales (dont fait partie Sg) qui présentent deux types de sites octaédriques (cis et trans), nécessitant des quantités de chaleur différentes pour leur déhydroxylation [136, 137].

Sg-DA et Sg-Bim présentent quatre et trois pertes de masse respectivement. Le premier évènement autour de 50 °C est associé à la perte d'eau physisorbée. Les valeurs des pertes de masse enregistrées (4,1% pour Sg-Bim et 3,7% pour Sg-DA) sont nettement moins importantes que celles obtenues sur Sg. Ceci traduirait une diminution de l'hydrophilie du matériau après modification. Ce résultat pourrait également s'expliquer par l'intercalation des ions DA^+ et $BimH^+$ dans l'espace interfeuillelet par substitution des ions Na^+ hydratés. Par conséquent, l'intercalation se produirait non seulement avec perte de cations interfoliaires, mais également de la majeure partie des molécules d'eau les entourant.

La perte de masse à 290 °C enregistrée sur Sg-DA est associée au départ de la dodécylamine. Les évènements thermiques à 442 °C et 592 °C correspondent à la déhydroxylation en deux étapes de la smectite. Dans le cas de Sg-Bim, la perte du butylimidazole est confondue à la première déhydroxylation.

De manière générale, les pertes de masses en DA et Bim se produisent à des températures supérieures à leurs températures d'ébullition respectives (249 °C pour DA et 244,8 °C pour Bim). Une telle stabilité thermique est due aux interactions fortes entre ces composés et le minéral argileux. De tels comportements sont fréquents après intercalation de composés organiques dans l'espace interfoliaire de minéraux argileux phylliteux [138, 139].

L'analyse thermogravimétrique peut être utilisée avec une précision acceptable pour la quantification du modifiant [118, 140]. La dodécylamine et le butylimidazole étant susceptibles de se dégrader totalement lors de la carbonisation, il est possible à partir de la masse résiduelle obtenue en fin d'analyse (obtenue après combustion complète à 1000 °C), de déterminer le pourcentage de modifiant initialement présent dans l'échantillon (m) à partir de l'Équation 3.1 :

$$m = \frac{m_{200} \times m_{Sg(1000)}}{m_{Sg(200)}} - m_{1000} \quad \text{Équation 3.1}$$

m représente le pourcentage de modifiant initialement présent dans l'échantillon ; m_{200} et $m_{Sg(200)}$ représentent les pourcentages de matériau modifié et non modifié (Sg) respectivement après la perte de l'eau physisorbée (estimation à 200 °C). m_{1000} et $m_{Sg(1000)}$ représentent les pourcentages de matériau modifié et non modifié (Sg) respectivement à la fin de l'analyse thermogravimétrique (carbonisation complète à 1000 °C).

Il ressort de cette estimation que Sg-DA contient en masse 9,15% de dodécylamine et Sg-Bim 6,1% de butylimidazole. Cette différence de masse de composés intercalés est surtout due à la masse molaire plus importante de DA (185,36 g mol⁻¹ au lieu de 124,18 g mol⁻¹ pour Bim). En effet, en rapportant ces pourcentages massiques en unité de pourcentages molaires, il ressort de ces pourcentages que les deux composés sont intercalés en quantités équivalentes (49,11 mmol/100g pour Bim et 49,10 mmol/100g pour DA).

Les caractérisations physicochimiques montrent sans ambiguïté que les deux composés organiques s'intercalent dans l'espace interfoliaire du minéral argileux par remplacement des cations hydratés comme présenté de manière schématique à la Figure 33.

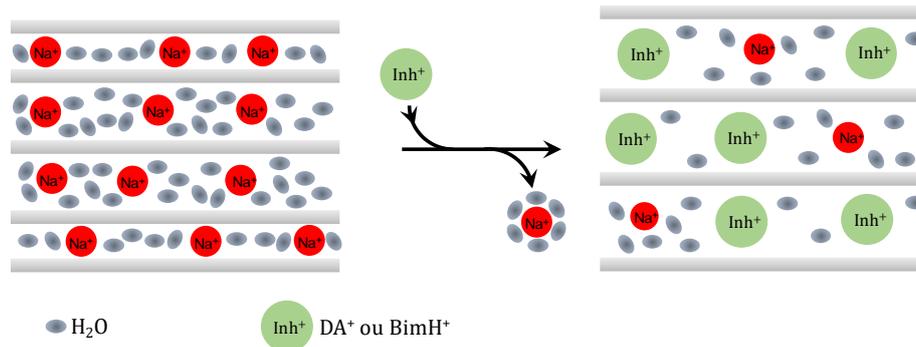


Figure 33 : Schéma de l'intercalation du butylimidazole et de la dodécylamine au sein d'une smectite par un mécanisme de type déplacement hôte-invité.

Ces résultats indiquent également que la smectite de Sabga peut servir de réservoir pour l'encapsulation de ces composés aminés dotés de propriétés anticorrosives. Pour la suite des travaux, ces matériaux ont été appliqués comme inhibiteur pour la protection du cuivre contre les ravages de la corrosion. Deux milieux corrosifs (acide nitrique et sodium sulfate) concentrés ont été choisis pour ces applications. Des tests préliminaires ont montré que Sg-Bim est moins indiqué pour une application dans l'acide nitrique à cause d'une libération quasi instantanée du composé aminé dans ce milieu. Des résultats intéressants sont cependant enregistrés en milieu sodium sulfate. Dans le cas de Sg-DA, la libération de l'inhibiteur est extrêmement lente en milieu sodium sulfate alors qu'un comportement prometteur est observé en milieu acide. Pour toutes ces raisons, Sg-DA a été utilisé comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu HNO₃ 0,1 M et Sg-Bim en milieu Na₂SO₄.

III.2. Utilisation de l'argile modifiée par la dodécylamine comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique

En prélude à l'utilisation de Sg-DA comme inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu HNO₃, l'effet de la dodécylamine seule a été étudié. Ces travaux préliminaires ont servi de base pour l'interprétation des résultats obtenus. Les processus électrochimiques liés à la corrosion ont été suivis en utilisant des méthodes stationnaires (suivi de l'évolution du potentiel libre, tracé des courbes de polarisations) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

III.2.1. Utilisation de la dodécylamine comme inhibiteur de corrosion

La Figure 34 présente les courbes de polarisation enregistrées sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de HNO₃ 0,1 M en présence de quantités variables de DA.

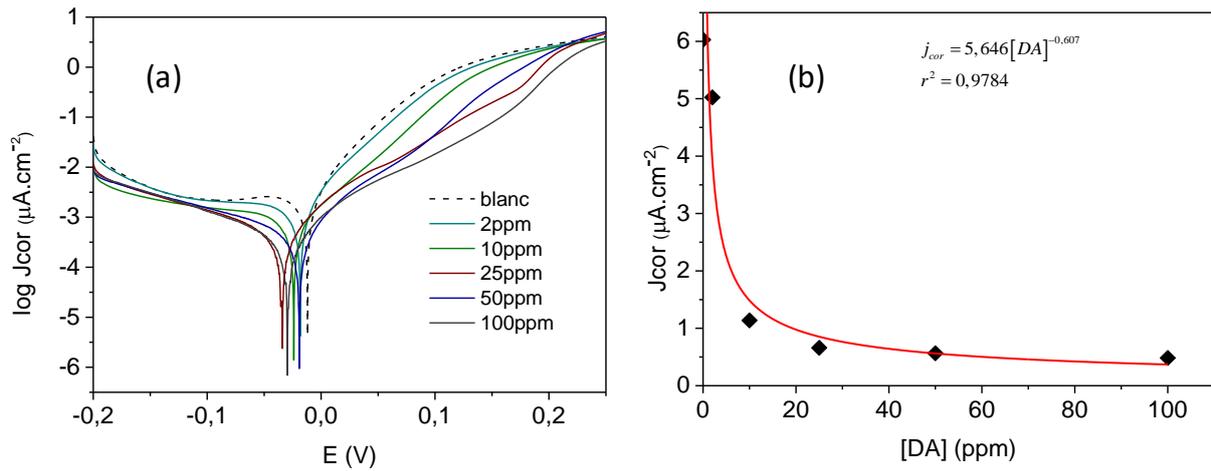


Figure 34 : (a) Courbes de polarisation du cuivre à 25 °C dans HNO_3 0,1 M en absence et en présence de DA ; (b) variation du courant de corrosion en fonction de la concentration de DA.

En l'absence de DA, la courbe de polarisation est marquée par des branches cathodique et anodique bien définies. La branche cathodique résulte des réactions de réductions des ions nitrates et du dioxygène dissous suivant les équations 3.2 et 3.3 [141-143].



Les courants de la branche anodique résultent de l'oxydation du cuivre (Équation 3.4).



L'absence d'irrégularités marquées sur cette branche indique la non-formation de couches passives stables sur le cuivre au cours de l'oxydation. La forte acidité de la solution empêcherait la formation de couches protectrices stables à la surface du métal comme c'est le cas du fer en milieu acide sulfurique concentré [19, 144, 145]. La corrosion rapide du cuivre en milieu acide nitrique concentrée a été confirmée par la valeur importante de la densité de courant de corrosion ($6,029 \mu A \cdot cm^{-2}$) présentée au Tableau IX. Ce Tableau présente également une résistance de polarisation (R_p) peu élevée ($4,33 \text{ k}\Omega \cdot cm^2$) traduisant un transfert d'électrons rapide lors de l'oxydation du cuivre.

Tableau IX : Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation du cuivre dans HNO₃ 0,1 M, en présence de la dodécylamine à différentes concentrations.

| [DA] (ppm) | 0 | 2 | 10 | 25 | 50 | 100 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $-E_{Cor} (mV)$ | 11,96 | 18,07 | 24,29 | 34,67 | 19,83 | 28,30 |
| $R_p (k\Omega cm^2)$ | 4,33 | 5,39 | 25,48 | 39,84 | 49,79 | 62,89 |
| $\eta_{Rp} (\%)$ | | 19,75 | 83,02 | 89,14 | 91,31 | 93,12 |
| $\beta_a (mV dec^{-1})$ | 67,0 | 64,3 | 40,8 | 42,6 | 37,0 | 36,2 |
| $-\beta_c (mV dec^{-1})$ | 103,1 | 112,4 | 116,7 | 125,3 | 119,8 | 127,6 |
| $J_{cor} (\mu A cm^{-2})$ | 6,029 | 5,024 | 1,037 | 0,661 | 0,565 | 0,484 |
| $\eta_{J_{cor}} (\%)$ | | 16,69 | 82,79 | 89,03 | 90,62 | 91,97 |

En présence de quantités croissantes de DA dans la solution électrolytique, la branche cathodique est peu affectée, tandis que des modifications plus marquées sont observées sur la branche anodique de la courbe de polarisation (Figure 34 (a)). Les courants anodiques diminuent en intensité à mesure que la concentration en DA est augmentée en solution. Ceci est la preuve que ce composé limite la vitesse d'oxydation du cuivre dans l'acide nitrique. Pour des concentrations élevées en DA, une augmentation brusque du courant de la branche anodique est observée à partir de 0,18 V. Un tel phénomène est habituellement associé à la formation d'une couche protectrice à la surface du métal et qui ralentit le processus de corrosion. L'augmentation brusque du courant anodique est ainsi associée à la rupture de ce film protecteur. Les amines utilisées comme inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieux acides produisent généralement des comportements similaires [21, 146, 147].

Les données extraites de ces courbes par la méthode des pentes de Tafel et regroupées au sein du Tableau IX révèlent quelques informations notables :

- une diminution de la densité de courant de corrosion lorsque la concentration en DA augmente en solution. Cette décroissance correspondant à une fonction puissance ($R^2 = 0,98$) est très rapide aux faibles concentrations en inhibiteur, comme l'indique le tracé de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en DA (Figure 34 (b)).

- un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs plus négatives à mesure que la concentration en DA augmente ;

- un accroissement notable de la résistance de polarisation avec la concentration en DA. Elle passe de 4,33 k Ω cm² en l'absence de DA à 62,89 k Ω cm² en présence de 100 ppm de composé aminé ;

- une augmentation des pourcentages de corrosion déterminés à partir des courants de corrosion ou des résistances de polarisation avec des valeurs maximales supérieures à 90% lorsque la concentration en DA atteint 100 ppm.

Les tendances suivies par ces grandeurs sont la preuve que la dodécylamine est capable d'inhiber efficacement la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 concentrée.

Les essais effectués pour évaluer la capacité du minéral argileux seul à protéger le cuivre contre la corrosion se sont révélés infructueux, ceci même en présence de 500 ppm de Sg. Pour la suite des travaux, le minéral argileux modifié par DA a été utilisé comme inhibiteur de la corrosion du cuivre. La dodécylamine étant le principe actif au sein de ce matériau hybride, l'effet du temps de libération de l'amine a été dans un premier temps étudié.

III.2.2. Étude de l'influence du temps de relargage de DA sur la protection du cuivre

Plusieurs techniques ont été utilisées pour suivre l'effet du temps de relargage du composé aminé intercalé sur la capacité du matériau à inhiber la corrosion du cuivre en milieu acide. Il s'agit du suivi du potentiel à circuit ouvert, du tracé des courbes de polarisations et de la SIE. La concentration en Sg-DA utilisée dans cette série d'expériences a été fixée à 300 ppm.

III.2.2.1. Potentiel à circuit ouvert

Le potentiel à circuit ouvert de l'électrode de cuivre plongée dans une solution de HNO_3 0,1 M contenant le DA libéré, a été suivi en continu pendant 1 heure. Après environ 45 minutes, le potentiel de l'électrode est plus ou moins stable et a été considéré comme le potentiel à circuit ouvert. La Figure 35 présente l'évolution du potentiel pris par l'électrode de cuivre après 1 heure d'immersion, en fonction du temps de relargage de DA en solution.

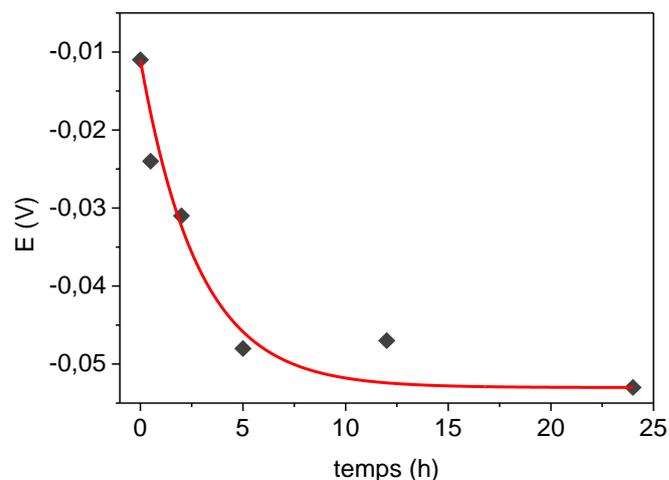


Figure 35 : Évolution du potentiel de corrosion du cuivre dans l'acide nitrique 0,1 M en fonction du temps de relargage de Sg-DA 300 ppm.

Il ressort de l'analyse de cette Figure que le potentiel de corrosion diminue avec l'augmentation du temps de relargage imposé avant les mesures électrochimiques. Cette variation du potentiel de corrosion avec le temps de relargage suggère que durant cette étape, l'amine intercalée est effectivement libérée et se dissout dans la solution corrosive. Par ailleurs, cette décroissance du potentiel de corrosion devient de plus en plus marquée à mesure que le temps de relargage augmente. La quantité d'amine dé-intercalée augmenterait avec le temps de relargage. Ceci serait dû à l'échange cationique entre les protons en solution et l'amine cationique intercalée.

Pour la suite des travaux, ces potentiels de corrosion à circuit ouvert ont servi de base pour le tracé des courbes de polarisation et l'enregistrement des spectres d'impédance électrochimique.

III.2.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisations ont été tracées à 25 °C sur électrode de cuivre plongeant dans une solution de HNO₃ 0,1 M après différents temps de relargage (Figure 36). La concentration en Sg-DA est fixée à 300 ppm et les temps de libération de DA compris entre 0,5 h et 24 h.

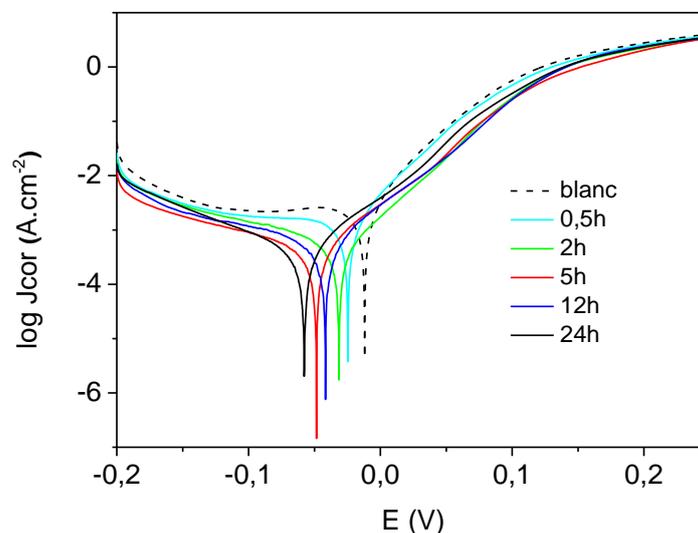


Figure 36 : Courbes de polarisation du cuivre à 25 °C dans l'acide nitrique 0,1 M sans inhibiteur et en présence de quantités variables de DA. La quantité de DA en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans une solution d'acide nitrique 0,1 M.

Après un temps de relargage de 0,5 h, la courbe de polarisation est quasiment superposable à celle enregistrée en l'absence d'inhibiteur dans le domaine anodique. Dans le domaine cathodique par contre, une diminution des courants est observée, surtout à proximité

du potentiel de corrosion. Ceci est la preuve que ce faible temps de relargage est suffisant pour provoquer une libération de DA conséquente pour occasionner une inhibition appréciable. La valeur de la diminution de la densité de courant de corrosion (de 6,029 à 2,726 $\mu\text{A cm}^{-2}$) présentée au Tableau X est en accord avec ce constat.

Tableau X : Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation et efficacités inhibitrices de la corrosion du cuivre dans une solution de HNO_3 0,1 M en l'absence et en présence de DA libéré par Sg-DA 300 ppm, dispersé dans HNO_3 0,1 M.

| | <i>Blanc</i> | <i>0,5h</i> | <i>2h</i> | <i>5h</i> | <i>12h</i> | <i>24h</i> |
|--------------------------|--------------|-------------|-----------|-----------|------------|------------|
| $-E_{Cor}(mV)$ | 11,96 | 24,40 | 31,39 | 48,51 | 41,97 | 58,05 |
| $J_{cor}(\mu A cm^{-2})$ | 6,029 | 2,726 | 1,360 | 1,021 | 0,838 | 0,823 |
| $\eta_{J_{cor}} (\%)$ | //// | 54,78 | 77,44 | 83,06 | 86,10 | 86,34 |
| $\beta_a(mV dec^{-1})$ | 67 | 55,8 | 60,6 | 48 | 48 | 47,5 |
| $-\beta_c(mV dec^{-1})$ | 103,1 | 105,9 | 114,8 | 111,3 | 126,9 | 130,8 |
| $R_p (\Omega cm^2)$ | 4327 | 9119 | 20952 | 23873 | 31117 | 33712 |
| $\eta_{R_p} (\%)$ | //// | 52,55 | 79,34 | 81,87 | 86,09 | 87,16 |
| $[DA] (ppm)$ | //// | 3,32 | 10,44 | 16,75 | 23,19 | 23,89 |

Par la suite, l'augmentation du temps de relargage s'accompagne de modifications de plus en plus marquées sur la branche anodique. Il s'agit notamment de l'apparition d'un processus de désorption indiquant la formation d'une couche protectrice plus ou moins stable pour des temps de relargage élevés. Toutefois, ce phénomène de désorption est moins prononcé en comparaison de ce qui a été observé en présence de DA directement ajouté en solution (Section III.2.1).

Ces résultats indiquent que la quantité de DA présente en solution augmenterait avec le temps de relargage. Les valeurs décroissantes des courants de corrosions obtenus par la méthode de Tafel (Tableau X) et qui indiquent une amélioration de la protection du métal confirment d'ailleurs cette hypothèse. Afin de mieux visualiser cette tendance, les courants de corrosions ont été tracés en fonction du temps de relargage à la Figure 37.

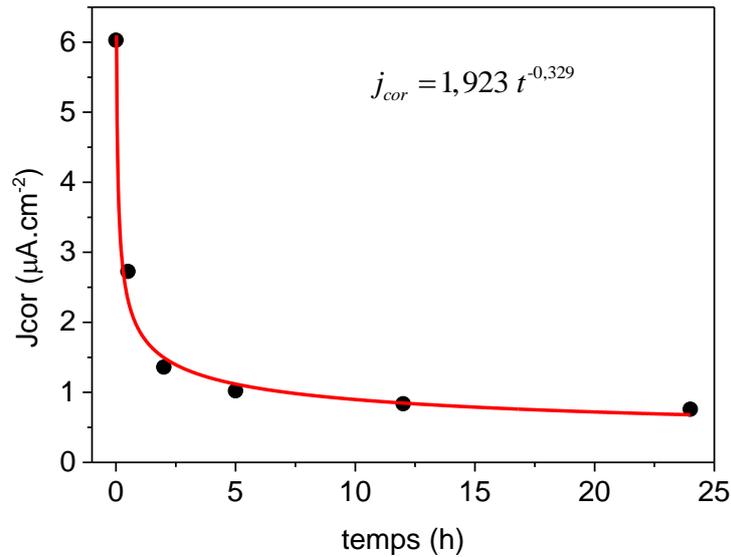


Figure 37 : Variation de la densité de courant de corrosion du cuivre obtenue par la méthode de Tafel en fonction du temps de relargage de DA contenu dans Sg-DA 300 ppm en présence d'acide nitrique 0,1 M.

Tout comme dans le cas de l'utilisation de DA comme inhibiteur de corrosion, la courbe correspond à une décroissance décrite par une fonction puissance ($R^2 > 0,99$) (équation 3.5).

$$J_{cor} = 1,923 t^{-0,329} \quad \text{Équation 3.5}$$

Cette fonction est du même type que celle décrivant l'inhibition de la corrosion du cuivre lorsque DA est directement ajouté au sein de la solution corrosive (section III.2.1). Par conséquent, les temps de relargages peuvent être raisonnablement assimilés à des quantités de DA ajoutées en solution. Ainsi, en utilisant la courbe obtenue en présence de DA comme courbe standard, les quantités de DA relarguées en solution en fonction du temps ont été déterminées (Tableau X). Ces données ont permis par la suite d'étudier de manière précise le processus de libération (dé-intercalation) du DA de l'espace interfoliaire du minéral argileux. Cet aspect sera développé avec plus de détails dans la section III.2.7).

Le Tableau X indique également un déplacement cathodique du potentiel de corrosion obtenu en présence d'inhibiteur, lorsque le temps de relargage devient important. Un tel phénomène traduit un impact important de l'inhibiteur sur les sites cathodiques, sièges des processus de réduction des ions nitrates et du dioxygène (équations 3.2 et 3.3) [11, 142].

Les pentes des droites de Tafel anodiques restent comprises entre 67 et 47 mV dec⁻¹. Ainsi, bien que la DA ralentisse la dissolution du cuivre, elle ne semble pas modifier de manière

significative le mécanisme mis en jeu dans le domaine anodique. Dans le domaine cathodique, on observe également une diminution de la pente de Tafel avec le temps de relargage, avec des valeurs beaucoup plus importantes (en valeur absolue) que celles enregistrées dans le domaine anodique. Ces résultats confirment une fois de plus l'effet cathodique de DA sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique.

Les résistances de polarisation (R_p) ont également été déterminées en fonction du temps de relargage appliqué. Cette grandeur beaucoup plus facile à obtenir permet d'apprécier rapidement l'effet d'un composé sur le processus de corrosion d'un métal dans un milieu agressif. Comme attendu, la R_p augmente rapidement avec le temps de relargage pour atteindre des valeurs environ 9 fois plus importantes après 24 h de relargage. Les taux d'inhibition calculés sur la base de ces résistances de polarisation (comprises entre 52% et 87%) sont en accord avec ceux obtenus à partir des densités de courant de corrosion obtenues par la méthode de Tafel. La convergence des résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes (Figure 38) confirme la précision des données enregistrées et surtout le rôle capital joué par le processus de relargage pour générer l'inhibiteur au sein de la solution corrosive.

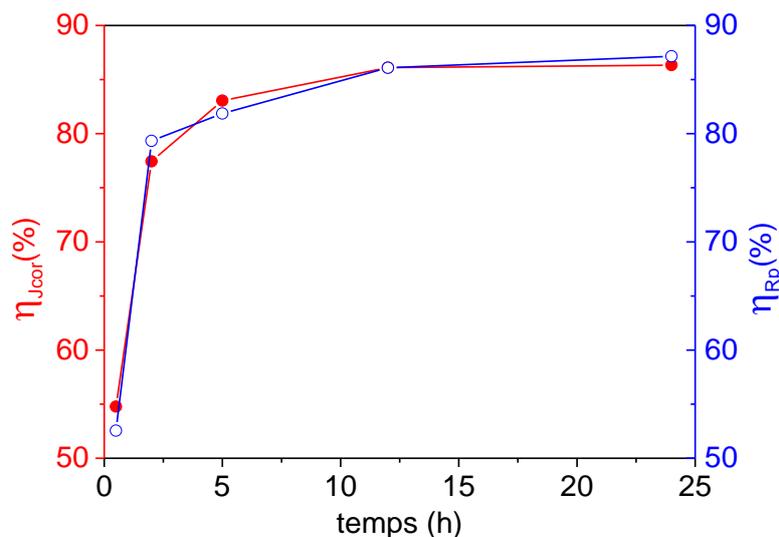


Figure 38 : Variation des pourcentages d'inhibition obtenus à partir des densités de courant de corrosion ($\eta_{j_{cor}}$) et des résistances de polarisation (η_{Rp}) en fonction du temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans l'acide nitrique 0,1 M.

L'utilisation des courbes de polarisation a permis d'évaluer la corrosion du cuivre à travers plusieurs paramètres (résistance de polarisation, densité de courant de corrosion, pentes de Tafel). Cependant, cette méthode stationnaire reste limitée pour caractériser des mécanismes complexes. La spectroscopie d'impédance électrochimique a par conséquent été sollicitée pour

apporter plus d'éléments nécessaires à la compréhension des processus se déroulant à l'interface métal-solution.

III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.2.2.3.1. Comportement du Cuivre dans l'acide nitrique

Les données enregistrées par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été analysées en se servant du diagramme de Nyquist et de la représentation Bode.

(i)- Diagramme de Nyquist

La Figure 39 présente le diagramme de Nyquist enregistré à 25°C sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de HNO₃ 0,1 M sans inhibiteur (blanc).

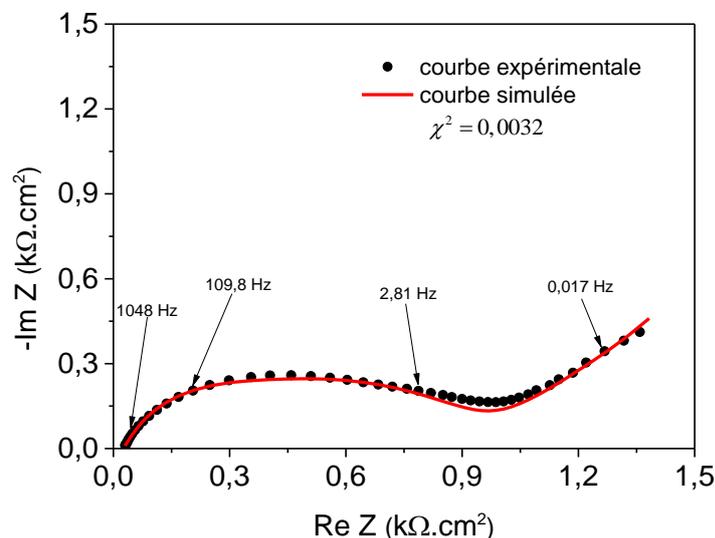


Figure 39 : Diagramme de Nyquist enregistré à 25°C sur une électrode de cuivre plongeant dans l'acide nitrique 0,1 M.

Ce diagramme de Nyquist présente l'allure enregistrée pour divers métaux plongeant dans un milieu très corrosif [148, 149]. Il est caractérisé par une boucle à hautes fréquences, prolongée par un segment de droite à basses fréquences. La boucle est caractéristique de la résistance de transfert de charge à l'interface métal-solution lorsque le processus de corrosion se produit. Le segment de droite par contre est la conséquence du processus de diffusion participant au mécanisme de la corrosion. Cette diffusion dans ce cas serait celle des produits de corrosion du cuivre de la surface du métal vers la solution.

Ainsi, en milieu acide nitrique 0,1 M, le mécanisme de dissolution du cuivre procède par un de transfert de charge au cours duquel le métal est oxydé en des formes solubles qui diffusent par la suite sous l'effet d'un gradient de concentration. Afin de mieux cerner ce

mécanisme, ces processus ont été modélisés à l'aide d'un circuit électrique capable de rendre compte des différentes transformations électrochimiques mises en jeu (Figure 40).

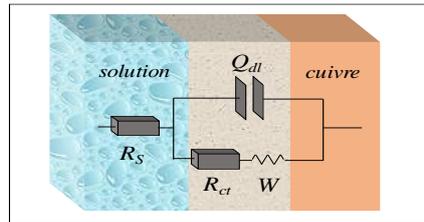


Figure 40 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la simulation des processus électrochimiques accompagnant la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique 0,1 M.

L'application de ce circuit électrique a permis d'obtenir une bonne corrélation ($\chi^2 = 0,0032$) comme en témoigne la courbe simulée de la Figure 39. Les résultats de cette simulation ont permis de déterminer les valeurs des différents éléments de circuit :

- la résistance de la solution (R_s) d'une valeur de $24,06 \Omega \text{ cm}^2$ est liée à la conductivité électrique de la solution. Cet élément de circuit indépendant des processus de corrosion est naturellement en série avec les autres éléments ;
- la résistance de transfert de charge ($R_{ct} = 866 \Omega \text{ cm}^2$) très faible (inférieure à $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) traduit la corrosion rapide du cuivre dans l'acide nitrique ;
- l'impédance de Warburg ($W = 127,3 \Omega \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1/2}$) associée à la diffusion des produits de corrosion hydrosolubles du voisinage de l'électrode vers le sein de la solution est montée en série avec la résistance de transfert de charge.
- l'élément de phase constant ($Q_{dl} (s^{\alpha_{dl}} \Omega^{-1} \text{ cm}^2)$) est un autre élément de circuit très important et monté en parallèle de R_{ct} et W . Il décrit la réponse capacitive non idéale de l'interface électrode/solution. Q_{dl} permet de prendre en considération le caractère non homogène de la surface du métal durant la corrosion. La connaissance de Q_{dl} permet également de déterminer la capacité de double couche ($C_{dl} (\mu\text{F cm}^2)$) à travers l'équation 3.6 :

$$C_{dl} = (Q_{dl} R_{ct}^{1-\alpha_{dl}})^{1/\alpha_{dl}} \quad \text{Équation 3.6}$$

Où R_{ct} (Ω) est la résistance de transfert de charge et α_{dl} le paramètre d'homogénéité.

Les valeurs de Q_{dl} ($27,99 \text{ s}^{\alpha_{dl}} \Omega^{-1} \text{ cm}^2$) et de α_{dl} (0,7248) ont ainsi permis de déduire C_{dl} ($6,817 \mu\text{F cm}^2$).

Afin de déterminer avec exactitude le nombre de constantes de temps qui entrent en jeu lors du processus de corrosion du cuivre dans l'acide nitrique, les logarithmes du module de

l'impédance et du déphasage en fonction du logarithme de la fréquence ont été représentés (représentation de Bode).

(ii)- Représentation de Bode

La Figure 41 est une représentation de Bode des données expérimentales obtenues par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution d'acide nitrique 0,1 M à 25 °C.

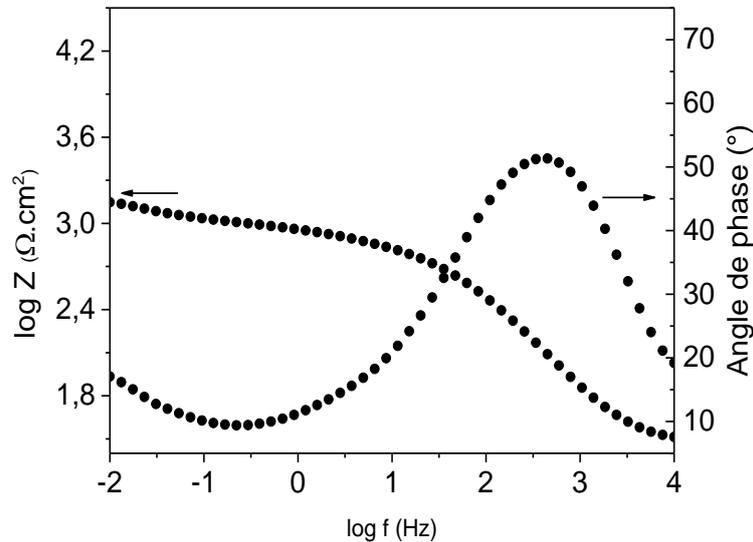


Figure 41 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à 25 °C par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution d'acide nitrique 0,1 M.

La variation du module de l'impédance est caractérisée par un point d'inflexion dans le domaine de fréquence compris entre 10 Hz et 10 kHz, preuve de l'existence d'une constante de temps à l'interface métal-solution. Le tracé de la variation de l'angle de phase en fonction de la fréquence permet une meilleure visualisation de cette constante de temps à travers la présence d'un pic bien défini centré autour de 1 kHz. La légère décroissance de l'angle de phase entre 10 mHz et 100 mHz rend compte du processus de diffusion des produits de corrosion du cuivre vers la solution d'acide nitrique.

III.2.2.3.2. Comportement du Cuivre dans l'acide nitrique en présence de DA

(i)- Diagramme de Nyquist

La Figure 42 regroupe les diagrammes de Nyquist enregistrés à 25°C, sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de HNO₃ 0,1 M en l'absence et après relargage de DA.

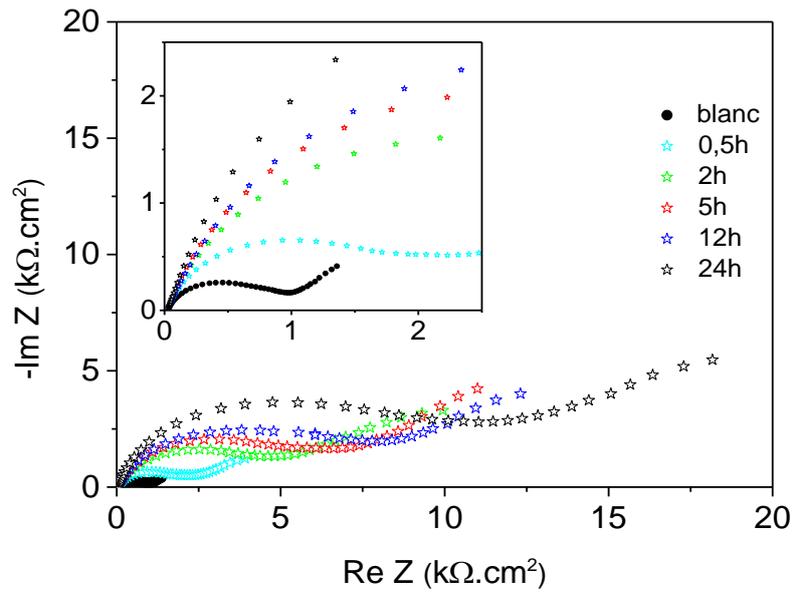


Figure 42 : Diagramme de Nyquist enregistré à 25°C sur une électrode de cuivre plongeant dans l'acide nitrique 0,1 M. en l'absence et en présence de quantités variables de DA. La quantité de DA en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans une solution d'acide nitrique 0,1 M.

Une première analyse permet de constater que le diamètre de la boucle capacitive augmente graduellement lorsque le temps de relargage devient important. Par ailleurs, les allures des diagrammes montrent d'importantes similarités, preuve que la présence de l'inhibiteur affecte très peu le mécanisme de la corrosion. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus des courbes de polarisation. Par conséquent, les données expérimentales ont été systématiquement simulées à l'aide du modèle électrique de la Figure 40 et les valeurs associées aux différents éléments de circuit regroupées au sein du Tableau XI.

Tableau XI : Paramètres électrochimiques obtenus des diagrammes de Nyquist et efficacités inhibitrices de la corrosion du cuivre dans une solution de HNO₃ 0,1 M en l'absence et en présence de DA libéré par Sg-DA 300 ppm pour chaque temps de relargage.

| | <i>Blanc</i> | <i>0,5h</i> | <i>2h</i> | <i>5h</i> | <i>12h</i> | <i>24h</i> |
|---|--------------|-------------|-----------|-----------|------------|------------|
| R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | 24,06 | 24,57 | 25,35 | 26,21 | 26,16 | 26,83 |
| $Q_{dl} \times 10^{-6} \text{ s}^{adl} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 27,99 | 13,02 | 7,98 | 7,34 | 7,27 | 5,00 |
| α_{dl} | 0,725 | 0,784 | 0,789 | 0,813 | 0,783 | 0,828 |
| C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | 6,82 | 4,77 | 3,32 | 3,54 | 3,21 | 2,69 |
| W ($\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ S}^{-1/2}$) | 127,3 | 48,0 | 32,9 | 29,3 | 24,8 | 23,6 |
| R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$) | 866 | 2023 | 4688 | 5777 | 7191 | 10116 |
| η_{Rtc} (%) | //// | 57,19 | 81,52 | 85,01 | 87,96 | 91,44 |

Il ressort de l'analyse de ce Tableau que la valeur de α_{dl} augmente globalement lorsque la concentration en DA (temps de relargage) augmente. Ce résultat atteste de la diminution du caractère non homogène de la surface du cuivre [127, 150]. La capacité de double couche (C_{dl}) diminue en présence de DA et avec le temps de relargage. Une telle diminution est liée à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique qui rend difficile l'échange électronique entre le métal et la solution. Ce transfert de charge difficile entre la surface du métal et les agents corrosifs en solution explique parfaitement l'accroissement considérable de la résistance de transfert de charge. Elle passe de $866 \Omega \text{ cm}^2$ en l'absence d'inhibiteur à $10,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ après 24 h de relargage de Sg-DA.

Les efficacités inhibitrices ont été déterminées à partir de ces résistances de transfert de charge pour une meilleure appréciation de l'effet du temps de relargage. Lorsque le temps de relargage augmente, l'efficacité inhibitrice devient importante, passant de 57% après seulement 0,5 h à 91% après 24 h. Ces résultats confirment une fois de plus le relargage progressif du DA dans la solution acide et sa contribution pour le renforcement de la couche protectrice qui ralentit considérablement la corrosion du cuivre.

(ii)- Représentation de Bode

La Figure 43 donne une représentation de Bode des données expérimentales de la SIE obtenues sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de HNO_3 0,1 M en l'absence et après relargage de DA.

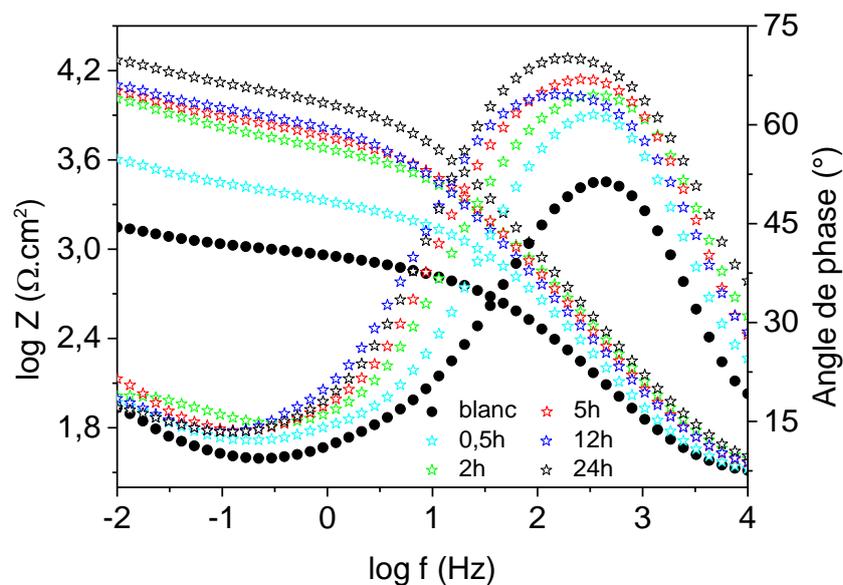


Figure 43 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à 25 °C par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans l'acide nitrique 0,1 M. en l'absence et en présence de quantités variables de DA. La quantité de DA en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-DA 300 ppm dans une solution d'acide nitrique 0,1 M.

Dans l'ensemble, les courbes présentent une allure similaire à celle enregistrée en l'absence d'inhibiteur, preuve une fois de plus que la présence de DA ne modifie pas sensiblement le mécanisme de corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. Cependant, à fréquences équivalentes, les valeurs de $\log|Z|$ et de l'angle de phase augmentent avec le temps de relargage. Ces tendances confirment l'accroissement de la résistance de transfert de charge en fonction du temps de relargage déjà observé sur les représentations de Nyquist. Par ailleurs, le phénomène de diffusion à basse fréquence devient de moins en moins marqué pour des temps relargage importants (diminution de la valeur de W de $127,3 \Omega \text{ cm}^{-2} \text{ S}^{-1/2}$ en l'absence de DA à $23,6 \Omega \text{ cm}^{-2} \text{ S}^{-1/2}$ après 24 h de relargage). Ainsi, la couche protectrice formée au voisinage de la surface du métal par l'inhibiteur, diminue la vitesse d'oxydation du cuivre. Il s'en suit une diminution de la quantité de produits de corrosion susceptibles de diffuser de la surface du métal vers le sein de la solution.

Pour la suite, des investigations ont été menées sur l'influence de quelques paramètres expérimentaux (concentration de Sg-DA et température du milieu corrosif) afin de déterminer les conditions optimales de protection du cuivre en milieu acide nitrique concentré. Le temps de relargage a été fixé à 24 h pour cette série d'expérimentations.

III.2.3. Influence de la concentration en Sg-DA sur la corrosion du cuivre

L'effet de la concentration en Sg-DA sur la corrosion du cuivre a été apprécié quantitativement à travers le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes de Nyquist.

III.2.3.1. Courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure 44 présente les courbes de polarisation enregistrées sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de HNO_3 0,1 M après 24 h de relargage de Sg-DA, à des concentrations comprises entre 50 ppm et 500 ppm.

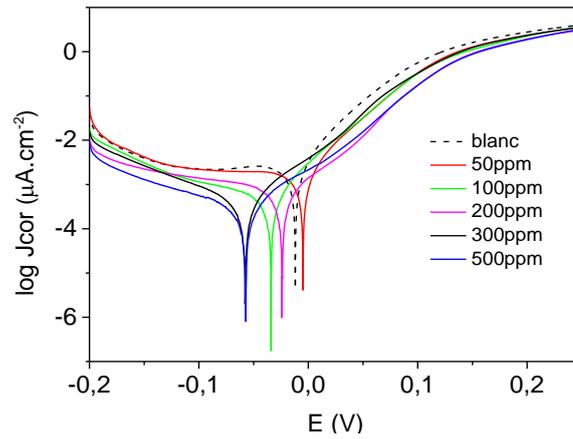


Figure 44 : Courbes de polarisation du cuivre à 25°C dans HNO₃ 0,1 M contenant diverses concentrations de DA relarguées pendant 24 h à partir de concentrations de Sg-DA.

Il ressort de l'analyse de cette Figure que l'augmentation de la concentration de Sg-DA en solution provoque une diminution des courants anodiques et cathodiques. La présence de l'argile modifiée provoque également un déplacement cathodique du potentiel de corrosion et un accroissement de la résistance de polarisation de 4,3 kΩ cm² en l'absence d'inhibiteur à 41,4 kΩ cm² en présence de de Sg-DA 500 ppm (Tableau XII). La méthode de Tafel a également permis de déterminer les courants de corrosion à partir de ces courbes de polarisation. Dans l'ensemble, la présence de quantités de plus en plus importantes de Sg-DA provoque une diminution du courant de corrosion. Ainsi, l'accroissement de la concentration de Sg-DA dans la solution provoque une diminution de la densité de courant de corrosion comme le montrent les données regroupées au sein du Tableau XII.

Tableau XII : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du cuivre à 25 °C sur l'influence de la masse de Sg-DA pour un temps de relargage de 24 heures.

| | <i>Blanc</i> | <i>50ppm</i> | <i>100ppm</i> | <i>200ppm</i> | <i>300ppm</i> | <i>500ppm</i> |
|--|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <i>-E_{Cor} (mV)</i> | 11,96 | 5,41 | 34,765 | 24,299 | 58,05 | 58,612 |
| <i>R_p (Ω cm²)</i> | 4327 | 8923 | 19611 | 30321 | 33712 | 41402 |
| <i>η_{Rp} (%)</i> | ---- | 51,51 | 77,93 | 85,73 | 87,16 | 89,54 |
| <i>θ</i> | ---- | 0,5151 | 0,7793 | 0,8573 | 0,8716 | 0,8954 |
| <i>J_{cor} (µA cm⁻²)</i> | 6,029 | 2,889 | 1,286 | 0,948 | 0,823 | 0,643 |
| <i>η_{Jcor} (%)</i> | ---- | 52,08 | 78,67 | 84,27 | 86,34 | 89,33 |
| <i>R_{tc} (Ω cm²)</i> | 866 | 1895 | 4190 | 8471 | 10116 | 11270 |
| <i>η_{Rtc} (%)</i> | ---- | 54,30 | 79,33 | 89,77 | 91,44 | 92,32 |

Les diagrammes de Nyquist (Figure 45) révèlent également un accroissement du diamètre de la boucle capacitive avec la concentration en Sg-DA. La simulation de ces

diagrammes à l'aide du modèle électrique de la Figure 40 a permis d'obtenir les valeurs des R_{ct} du Tableau XII. La R_{ct} augmente avec la concentration en Sg-DA ajoutée.

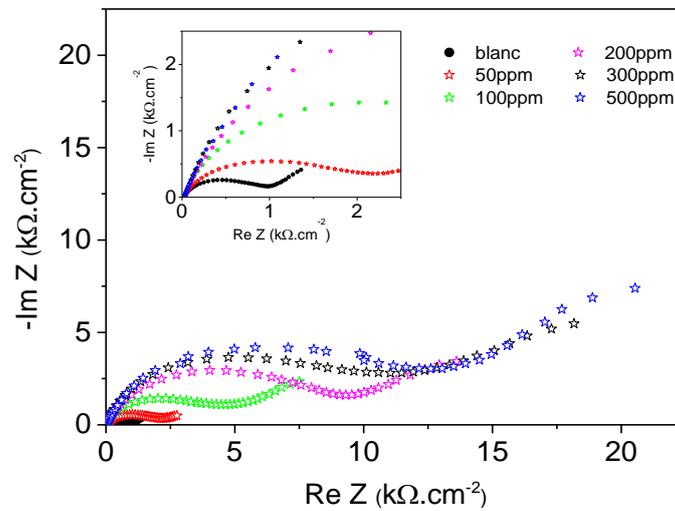


Figure 45 : Diagrammes de Nyquist du cuivre obtenus après 1 h d'immersion dans l'acide nitrique 0,1 M pour des concentrations massiques variant de 50 ppm à 500 ppm de Sg-DA pour un temps de relargage de 24 h.

L'effet de la concentration en Sg-DA donne des résultats semblables à ceux obtenus lors de l'étude de l'influence du temps de relargage. L'étude de l'influence des deux paramètres semble se résumer à l'étude de l'influence de la quantité de DA en solution. Cette tendance est raisonnable si l'on considère que c'est le DA relargué en solution qui est responsable de l'inhibition de la corrosion du cuivre. Par ailleurs, comme l'indique la Figure 46, si le processus d'inhibition est fortement influencé par la concentration de l'inhibiteur aux faibles concentrations (entre 0 et 200 ppm), à partir de 200 ppm, cet effet s'amenuise et devient même quasi insignifiant à partir de 300 ppm.

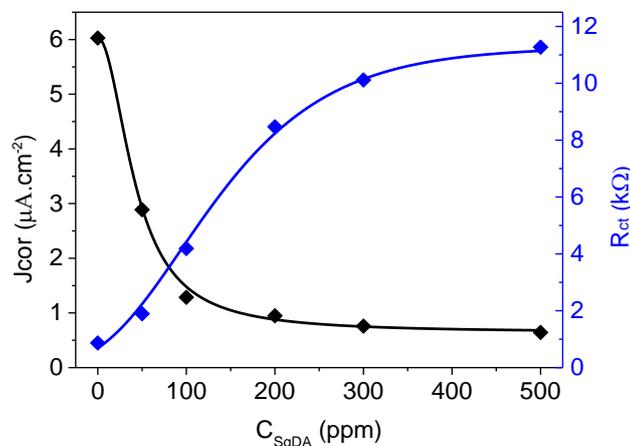


Figure 46 : Influence de la concentration massique de Sg-DA sur la densité de courant et la résistance de transfert de charge du cuivre à 25 °C.

Un tel comportement est en général associé à un mécanisme impliquant l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Pour cette raison, le mécanisme d'adsorption du DA à la surface du cuivre au cours des expérimentations a été étudié.

III.2.3.2. Étude du processus d'adsorption de DA à la surface du cuivre

L'étude du processus d'adsorption du DA à la surface du cuivre à 25 °C a été réalisée en déterminant les taux de recouvrement (θ) (équation 2.11) à partir des résistances de polarisations obtenues pour différentes concentrations en Sg-DA utilisée.

Ces données expérimentales ont été ensuite simulées à l'aide des modèles de Langmuir, de Frumkin et de Temkin. La Figure 47 présente les tracés des transformés linéaires de ces isothermes en utilisant les données expérimentales de la Figure 44.

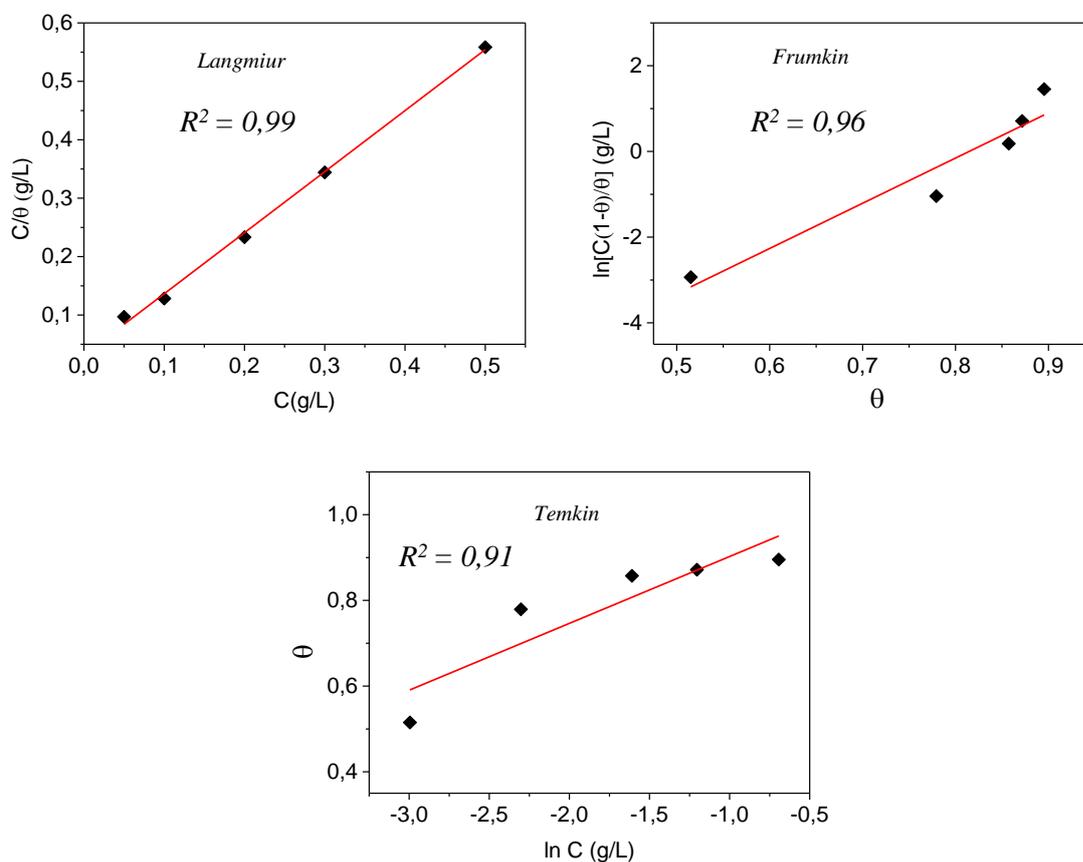


Figure 47 : Tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin à partir des données expérimentales obtenues lors de l'étude de la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique 0,1 M en présence de différentes concentrations en Sg-DA à 25 °C.

L'isotherme de Langmuir présente la meilleure corrélation avec les données expérimentales ($R^2 > 0,99$) contrairement aux isothermes de Frumkin ($R^2 = 0,96$) et Temkin

($R^2 = 0,91$). Ainsi, dans l'acide nitrique 0,1 M, l'adsorption du DA est monocouche sur une surface présentant des sites caractérisés par une énergie équivalente [78, 130].

La connaissance de l'énergie libre standard (ΔG^0) permet de déterminer le type d'adsorption des espèces à la surface d'un métal dans un milieu considéré. Cette énergie est liée à la constante d'adsorption K de l'Équation de Langmuir par l'équation 3.7 [151]:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad \text{Équation 3.7}$$

Où est R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits, T (K) la température et $55,5$ (mol L^{-1}) la concentration molaire de l'eau dans la solution. K est obtenue de l'équation 2.21.

La valeur négative de ΔG^0 ($-31,43 \text{ kJ mol}^{-1}$) est typique des interactions spontanées entre les molécules inhibitrices et la surface métallique [152]. Habituellement, les valeurs de $|\Delta G^0|$ voisines ou inférieures à 20 kJ mol^{-1} , sont associées à des physisorptions. Celles proches ou supérieures à 40 kJ mol^{-1} sont plutôt associées à une chimisorption [144, 153]. La valeur intermédiaire obtenue dans cette étude, semble indiquer un processus d'adsorption mixte combinant à la fois chimisorption et physisorption. Pour une meilleure clarification, d'autres grandeurs thermodynamiques ont été déterminées en étudiant l'influence de la température sur le processus de corrosion.

III.2.4. Influence de la température du milieu d'étude

L'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques dans différents milieux corrosifs a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature. Ce paramètre a en effet un rôle prépondérant sur le comportement d'un métal dans un milieu corrosif, les processus mis en jeu étant essentiellement surfaciques [154]. En effet, la variation de la température peut modifier le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu corrosif et affecter la dissolution des couches protectrices ou des complexes formés à la surface du métal. L'étude de l'influence de la température permet également d'élucider le mode d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Dans le cadre de ce travail, le domaine de température investigué est compris entre $15 \text{ }^\circ\text{C}$ et $45 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figure 48 présente les courbes de polarisation obtenus en présence et en absence d'inhibiteur pour les températures extrêmes de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ et $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

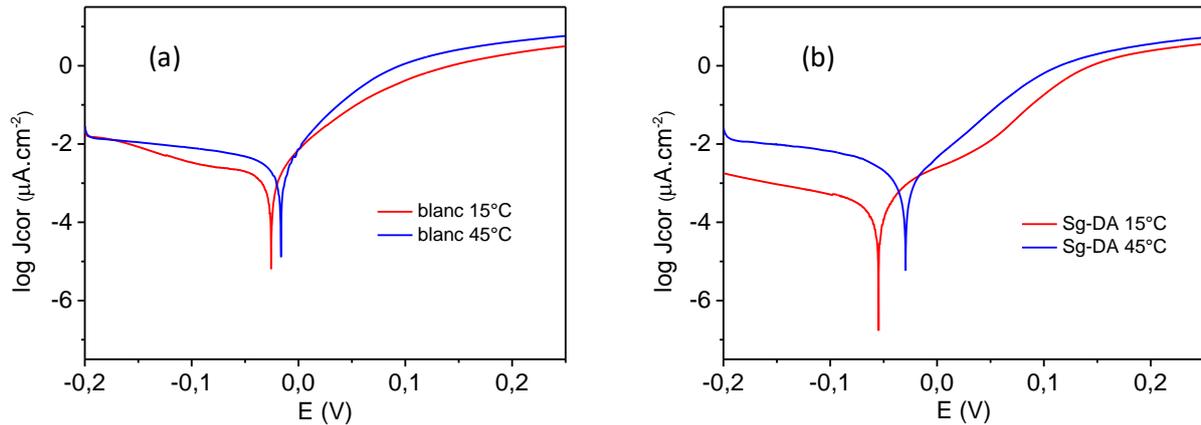


Figure 48 : Courbes de polarisation du cuivre enregistré dans HNO₃ 0,1 M à 15 °C et à 45 °C en l'absence de DA (a) et en présence de DA après 24 h de relargage de Sg-DA 300 ppm (b).

En l'absence d'inhibiteur, une accélération de la corrosion du cuivre avec l'augmentation de la température est observée. Cet accroissement est marqué par des courants cathodiques et anodiques plus importants à 45 °C. En présence d'inhibiteur, la même tendance est observée, avec toutefois des augmentations de courant plus importantes. Dans le domaine anodique, la couche protectrice bien marquée sur la courbe enregistrée à 15 °C (Figure 48 (b)), caractérisée par l'augmentation brusque du courant à partir de 0,15 V, est absente à 45 °C.

L'application de la méthode de Tafel aux données expérimentales a permis de déterminer les courants de corrosion à diverses températures (Tableau XIII). De manière générale, que ce soit en l'absence ou en présence d'inhibiteur, le courant de corrosion augmente avec la température. Ce résultat indique que les fortes températures affectent négativement la corrosion du cuivre en milieu HNO₃. Pour mieux appréhender cela, l'évolution des densités de courant en fonction de la température a été tracée (Figure 49).

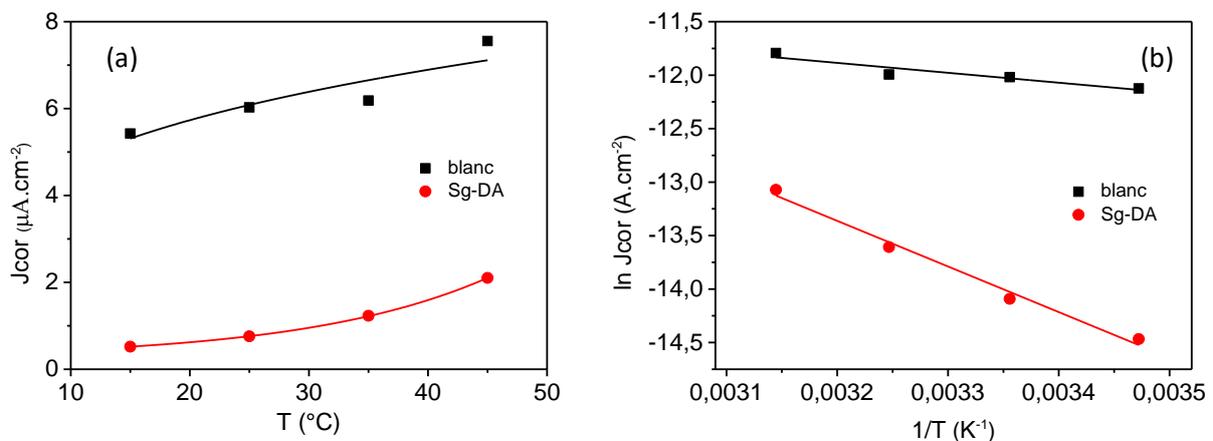


Figure 49 : Évolution de la densité de courant de corrosion du cuivre enregistré dans HNO₃ 0,1 M entre 15°C et à 45°C en l'absence et en présence de DA après 24 h de relargage de Sg-DA 300 ppm (a) et courbes d'Arrhenius (b).

Il ressort de la Figure 49 (a) que pour des conditions expérimentales équivalentes, les courants de corrosion sont moins importants en présence de Sg-DA, preuve que ce composé demeure efficace à températures élevées. L'effet de la température pourrait s'expliquer par la déstabilisation de la couche protectrice (formée du mélange de produits de corrosion et d'espèces chimiques présents en solution) qui se forme à la surface du métal une fois en contact avec la solution acide. Ainsi, lorsque la température du milieu d'étude augmente, la vitesse de destruction de la couche protectrice devient supérieure à sa vitesse de formation. Un tel comportement est en général associé à une couche formée faisant suite à une adsorption physique (physisorption) [155].

Tableau XIII : Valeurs des densités de courant en fonction de la température.

| <i>Température (°C)</i> | <i>J_{cor} (μA.cm⁻²)</i> | | <i>η_{J_{cor}} (%)</i> |
|-------------------------|---|--------------|--|
| | <i>blanc</i> | <i>Sg-DA</i> | |
| <i>15</i> | <i>5,426</i> | <i>0,521</i> | <i>90,39</i> |
| <i>25</i> | <i>6,029</i> | <i>0,823</i> | <i>86,34</i> |
| <i>35</i> | <i>6,184</i> | <i>1,231</i> | <i>80,09</i> |
| <i>45</i> | <i>7,556</i> | <i>2,104</i> | <i>72,16</i> |

Les données expérimentales obtenues lors de l'étude de l'influence de la température ont été analysées à l'aide de la relation d'Arrhénius (Équation 3.8). Cette Équation met en relation la densité de courant de corrosion et l'énergie d'activation (E_a (J mol⁻¹)) dont la valeur permet de déterminer le mode d'adsorption de la couche protectrice à la surface du métal [156, 157]:

$$J_{cor} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 3.8}$$

où A est la constante d'Arrhénius préexponentielle.

Le tracé de la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue ($\ln J_{cor} = f(1/T)$) permet d'obtenir des droites dont les pentes sont associées à l'énergie d'activation (Figure 49 (b)).

L'énergie d'activation obtenue en présence de Sg-DA (35,30 kJ mol⁻¹) est environ 5 fois plus importante que celle enregistrée en l'absence d'inhibiteur (7,71 kJ mol⁻¹). Une telle augmentation après ajout d'un inhibiteur de corrosion traduit un processus de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [61].

Les données expérimentales enregistrées lors de l'étude de l'influence de la température ont également été utilisées pour déterminer les variations d'enthalpie (ΔH_a (kJ mol⁻¹)) et d'entropie (ΔS_a (J mol⁻¹ K⁻¹)) associées au processus de corrosion du cuivre en milieu HNO₃ en l'absence et en présence de Sg-DA. Ces paramètres thermodynamiques permettent d'obtenir des données complémentaires pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition. Dans ce cas, l'équation des états de transition (Équation 3.9) a été appliquée [19, 72] :

$$J_{cor} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 3.9}$$

Où N (mol⁻¹) est la constante d'Avogadro et h (J s) la constante de Planck.

Le tracé de $\ln(J_{cor}/T)$ en fonction de $(1/T)$ (Figure 50), permet d'obtenir graphiquement les valeurs de ΔH_a et ΔS_a regroupées au sein du Tableau XIV.

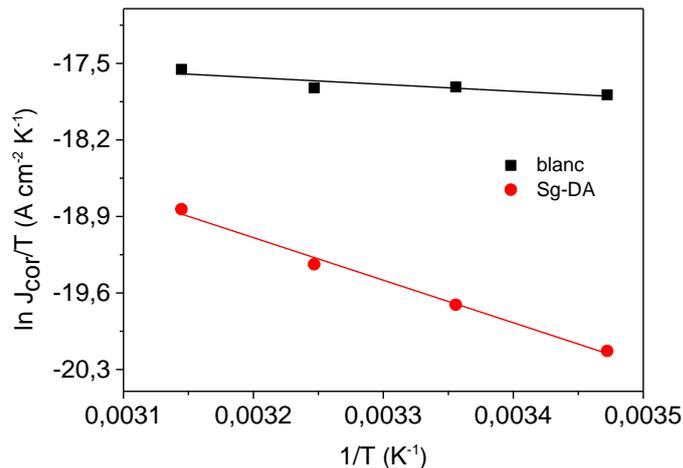


Figure 50 : Tracé de $\ln(J_{cor}/T)$ en fonction de $1/T$ du cuivre du cuivre enregistré dans HNO₃ 0,1 M entre 15°C et à 45°C en l'absence et en présence de DA après 24 h de relargage de Sg-DA 300 ppm.

Tableau XIV : Paramètres thermodynamiques obtenus de la relation d'Arrhenius.

| Solution | E_a (kJ mol ⁻¹) | ΔH_a (kJ mol ⁻¹) | ΔS_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|---|
| HNO ₃ 0,1 M | 7,71 | 5,19 | - 327,71 |
| HNO ₃ 0,1 M + Sg-DA (300 ppm) | 35,30 | 32,36 | - 252,57 |

Les valeurs de ΔH_a sont positives, preuve que le processus est endothermique. Tout comme avec l'énergie d'activation, en présence de l'inhibiteur, la valeur de ΔH_a est plus élevée (32,36 kJ mol⁻¹ au lieu de 5,19 kJ mol⁻¹ en l'absence d'inhibiteur). Ce qui indique une adsorption plus forte du film protecteur en présence d'inhibiteur.

La variation d'entropie augmente en présence d'inhibiteur ($-252,57 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ au lieu de $-327,71 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), traduisant l'accroissement du désordre en présence de l'inhibiteur. Ce résultat peut s'interpréter par le fait que l'inhibiteur participe à la formation du film protecteur à la surface du cuivre en interagissant avec les produits de corrosion du cuivre initialement formés. Ces interactions contribuent à la formation des complexes et autres sels impliquant le Cu(II), le Cu(I) et les molécules de DA. Il en résulte un accroissement du nombre d'espèces chimiques et d'interactions au sein de ce film, contribuant par conséquent à l'augmentation de l'entropie.

Le suivi de la corrosion par électrochimie donne des informations essentielles sur la cinétique et les mécanismes liés au processus. Une mesure concrète telle que la gravimétrie permet une appréciation plus directe des processus de corrosion et d'inhibition.

III.2.5. Suivi du processus de corrosion par gravimétrie

Le Tableau XV regroupe les pertes de masse de pièces de cuivre en fonction du temps d'immersion dans une solution de HNO_3 0,1 M contenant ou non DA. Pour toutes les expériences, la concentration en Sg-DA est fixée à 300 ppm et le temps de relargage 24 h.

Tableau XV : Pertes de masse obtenues en présence et en absence de l'inhibiteur

| <i>temps</i> | <i>1 jour</i> | | <i>2 jours</i> | | <i>4 jours</i> | | <i>7 jours</i> | | <i>14 jours</i> | | <i>28 jours</i> | |
|----------------------------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|
| | <i>HNO₃</i> | <i>+DA</i> |
| <i>Δm (mg)</i> | 0,63 | 0,10 | 1,40 | 0,33 | 2,70 | 0,73 | 2,93 | 0,83 | 4,00 | 1,30 | 6,27 | 2,03 |
| <i>Δm/S (mg cm⁻²)</i> | 0,72 | 0,12 | 1,55 | 0,39 | 2,99 | 0,85 | 3,20 | 0,91 | 4,49 | 1,46 | 6,93 | 2,31 |

Dans l'ensemble, les pertes de masse sont plus importantes en l'absence d'inhibiteur et pour des temps d'immersions élevés. Les pertes de masse par unité de surface suivent cette même tendance. Pour une meilleure visualisation des données expérimentales, ces pertes de masse par unité de surface ont été représentées en fonction du temps de séjour de la pièce de cuivre dans le milieu corrosif (Figure 51).

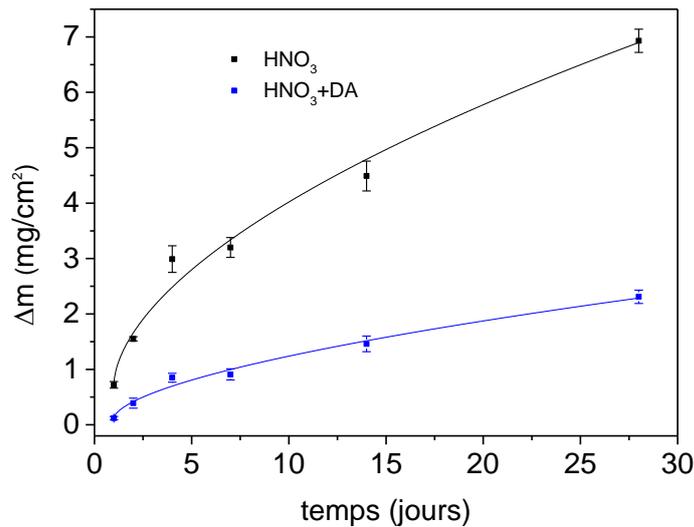


Figure 51 : Variation de la perte de masse moyenne du cuivre avec le temps d'immersion dans l'acide nitrique 0,1 M avec et sans inhibiteur.

En l'absence d'inhibiteur, la perte de masse moyenne du cuivre dans l'acide nitrique augmente rapidement avec le temps d'immersion pour atteindre une valeur de $6,93 \text{ mg cm}^{-2}$ après 28 jours, soit une augmentation d'environ 90%. L'allure de la courbe laisse présager un accroissement de la vitesse de corrosion encore plus important avec le temps d'immersion. En présence d'inhibiteur, la vitesse de corrosion augmente, mais faiblement. Elle passe de $0,12 \text{ mg cm}^{-2}$ après 1 jour à seulement $2,31 \text{ mg cm}^{-2}$ après 28 jours avec un pourcentage d'inhibition de 67%. Ainsi, la présence du DA ralentit notablement la corrosion du cuivre, ce qui confirme les résultats obtenus à partir des méthodes électrochimiques. Cependant, le fait que la perte de masse augmente tout de même avec le temps en présence de DA est la preuve que la couche de protection formée en présence de molécules inhibitrices demeure poreuse bien que cette porosité soit de loin moins importante que celle enregistrée en l'absence de DA.

III.2.6. Élaboration du mécanisme d'action de la DA sur la protection du cuivre dans l'acide nitrique

Sur la base des résultats enregistrés, l'action de la dodécylamine sur la protection du cuivre dans l'acide nitrique a été schématisée à la Figure 52.

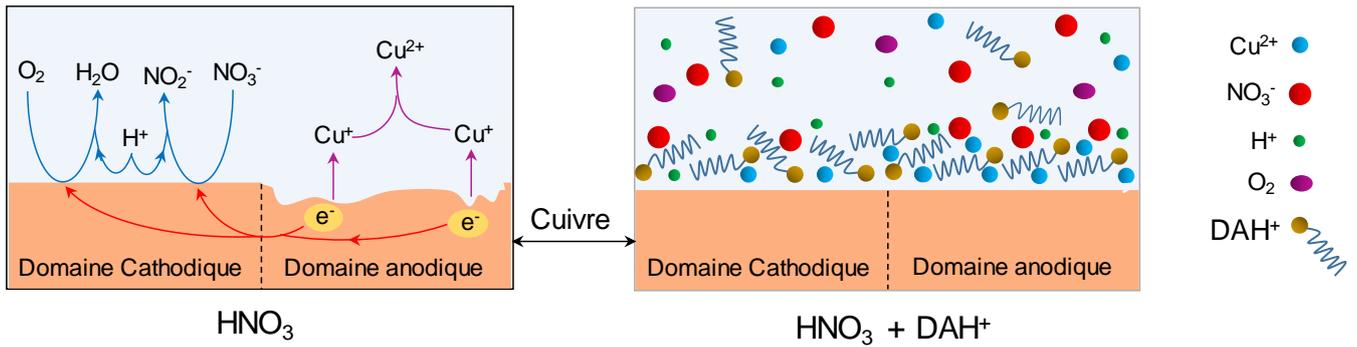


Figure 52 : Processus chimiques à la surface du cuivre en milieu HNO_3 0,1 M en l'absence (a) et en présence de DA libéré par Sg-DA(b).

Dans l'acide nitrique et en présence du dioxygène dissous (Figure 52(a)), les ions nitrates et le dioxygène entrent en compétition pour les sites d'adsorption de la surface du cuivre. Par la suite, le dioxygène adsorbé oxyde la surface en ions cuivreux (Cu^+) qui restent adsorbés à la surface du cuivre (équation 3.10).



Le $\text{Cu}(\text{I})$ adsorbé rend la surface du cuivre chargée positivement. En effet, la détermination de la charge surfacique d'un métal en solution passe par la connaissance de son potentiel de corrosion (E_{cor}) en absence d'inhibiteur et de son potentiel de charge nulle ($E_{q=0}$). Si $E_{\text{cor}} < E_{q=0}$, le métal est chargé négativement et si $E_{\text{cor}} > E_{q=0}$ alors le métal possède une charge positive et d'après les données de la littérature, le potentiel de charge nulle du cuivre est égal à -154 mV [13]. Ce potentiel est inférieur au potentiel de corrosion du cuivre sans inhibiteur obtenu dans ce travail ($-11,96$ mV), ce qui confirme l'idée selon laquelle les ions cuivreux adsorbés créent une charge positive à la surface du cuivre dans la solution d'acide nitrique.

Par attraction électrostatique, les ions nitrates (NO_3^-) s'adsorbent à leur tour sur la couche formée par le $\text{Cu}(\text{I})$. Après cette adsorption, le $\text{Cu}(\text{I})$ réduit ensuite NO_3^- en NO_2^- tout en étant oxydé en $\text{Cu}(\text{II})$ (Équation 3.11). Cette réaction est favorisée par les protons de la solution.



Les ions nitrites et les ions cuivriques générés diffusent ensuite en solution.

Lorsque les ions dodécylammonium sont présents en solution (Figure 52(b)), ils s'adsorbent par attraction électrostatique sur la couche formée par les ions nitrates. En effet,

l'ion dodécylammonium se lie à la surface par sa tête hydrophile ($-NH_3^+$), alors que sa partie non polaire et hydrophobe (chaîne carbonée) bloque la surface active et empêche l'adsorption du dioxygène et des protons. De plus, contrairement aux protons, ces cations organiques sont plus volumineux et également non électroactifs. Ils ne peuvent donc pas participer à la réduction des nitrates et la conséquence directe est la limitation de l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) et donc la diminution de la vitesse de dissolution du cuivre. L'inhibiteur agit ainsi principalement sur la réduction cathodique des nitrates, ce qui justifie le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs cathodiques.

III.2.7. Cinétique de relargage de DA

Les quantités de DA en solution déterminées grâce aux courbes de polarisation et confinées au Tableau X ont été utilisées pour l'étude de la cinétique du relargage de l'amine au sein de la solution d'acide nitrique. La Figure 53 présente l'évolution de la concentration en DA au sein de la solution électrolytique en fonction du temps de relargage pour une concentration massique en Sg-DA de 300 ppm.

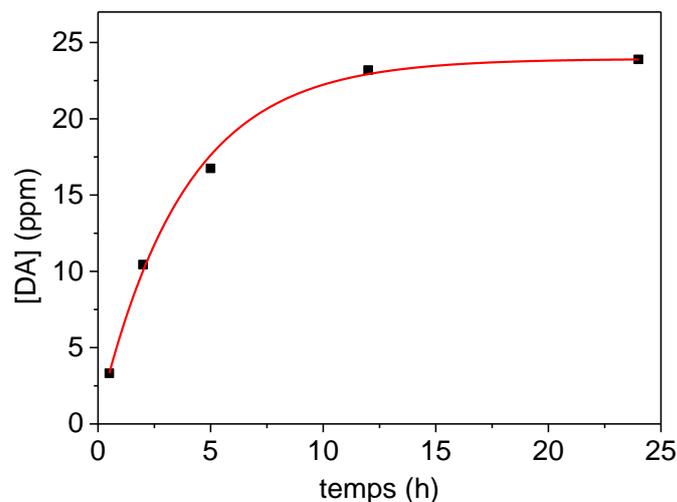


Figure 53 : Évolution de la concentration en DA en fonction du temps de relargage de Sg-DA dans l'acide nitrique 0,1 M.

L'analyse de cette courbe indique une augmentation considérable de la quantité de DA libérée lorsque le temps de relargage augmente. À partir de 12 heures, la quantité de DA en solution devient quasiment constante. Ce résultat indique une fois de plus une libération effective de l'amine intercalée. Pour confirmer ce résultat, les spectres IRTF de Sg-DA après 24 heures de relargage dans l'acide nitrique ont été enregistrés (Figure 54).

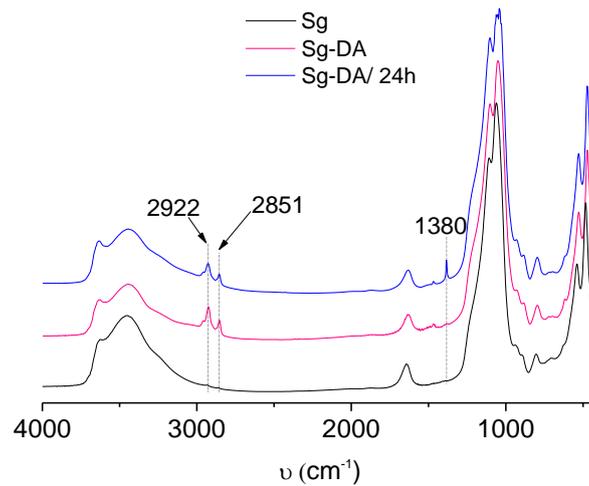


Figure 54 : Spectres IRTF de Sg et de Sg-DA avant et après 24 heures de relargage dans HNO_3 0,1 M.

À l'exception de la bande à 1380 cm^{-1} présente sur Sg-DA/24h correspondant à l'élongation symétrique des nitrates issus de l'acide nitrique, les spectres IRTF de Sg-DA et Sg-DA/24h sont quasiment superposables. Les bandes caractéristiques des liaisons C-H de la chaîne carbonée du cation dodécylammonium (autour de 2800 cm^{-1}) sont encore présentes, mais moins prononcées sur le spectre du matériau après relargage. Ce résultat laisse penser que malgré la libération de l'amine durant le relargage, une quantité non négligeable demeure encore associée au minéral argileux.

La formation d'un palier à partir de 12 heures de relargage (Figure 53) montre qu'au-delà de ce temps, la cinétique n'est plus dynamique. C'est pour cette raison que 12 h a été considéré comme temps d'équilibre pour l'étude de la cinétique de relargage.

Plusieurs modèles d'étude de diffusion d'une espèce à travers une membrane ou une matrice sont proposés dans la littérature. Les modèles retenus dans cette étude sont ceux de Korsmeyer-Peppas et d'Higuchi dont les expressions mathématiques sont données respectivement par les Équations 3.12 et 3.13 [158-160] :

$$\frac{C_t}{C_{eq}} = k t^n \quad \text{Équation 3.12}$$

$$C_t = k t^{0,5} \quad \text{Équation 3.13}$$

C_t et C_{eq} (mg L^{-1}) sont les concentrations de DA respectivement libérées à un temps t en (h) et à l'équilibre. k (en h^{-n} et $\text{h}^{-0,5}$) est la constante de libération et n est le coefficient de diffusion.

Les données cinétiques expérimentales ont été simulées à l'aide de ces modèles (Figure 55).

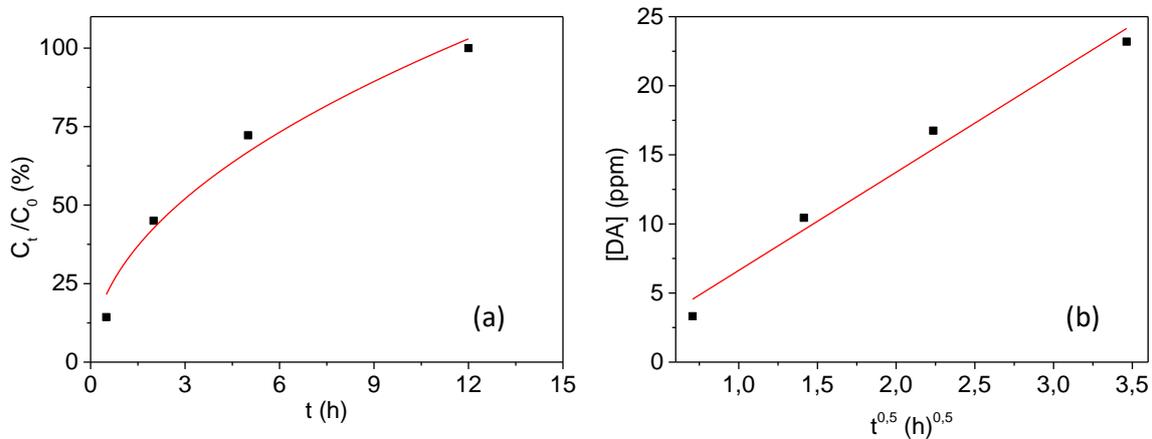


Figure 55 : Cinétique de relargage de DA selon les modèles de Korsmeyer-Peppas (a) et d'Higuchi (b).

Dans l'ensemble, les deux modèles cinétiques sont efficaces pour l'interprétation des données expérimentales comme en témoignent les valeurs de R^2 (0,99 pour le modèle d'Higuchi et 0,971 pour le modèle de Korsmeyer-Peppas). Le coefficient de diffusion obtenu d'après le modèle de Korsmeyer-Peppas vaut $n = 0,49$. Cette valeur proche de 0,5 est caractéristique d'une cinétique de libération de la DA contrôlée par la diffusion. Ce contrôle du processus de relargage par la diffusion est également confirmé par la bonne corrélation obtenue avec le modèle d'Higuchi (valeur de R^2 proche de 1).

III.3. Utilisation de l'argile modifiée par le butylimidazole comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu sodium sulfate

Des expériences préliminaires ont été réalisées afin d'apprécier l'efficacité du butylimidazole (Bim) comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 .

III.3.1. Utilisation du butylimidazole comme inhibiteur de corrosion du cuivre

La Figure 56 présente la variation de la densité de courant en fonction de la concentration en Bim ajoutée dans une solution de Na_2SO_4 dans laquelle plonge une électrode de cuivre.

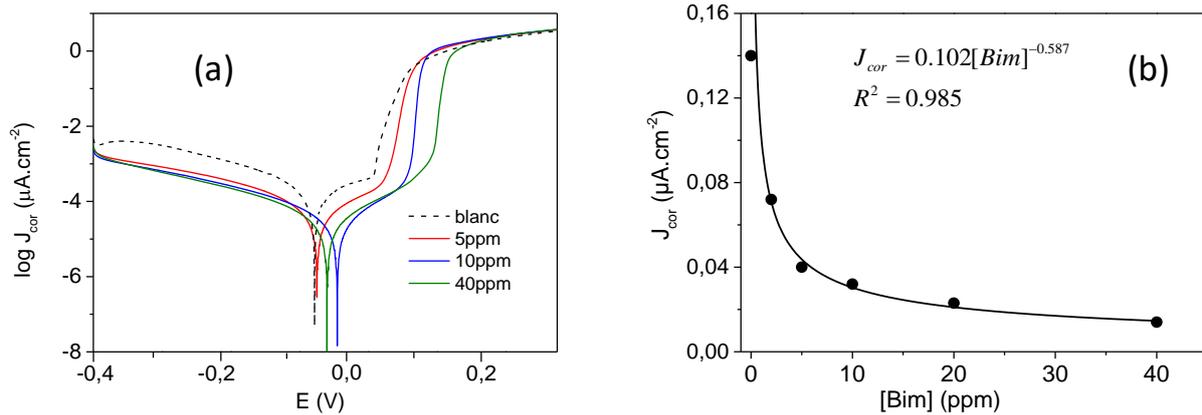


Figure 56 : Courbes de polarisation du cuivre à 25 °C dans Na₂SO₄ 0,1 M en absence et en présence de Bim (a); Variation de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration de Bim (b).

La courbe de polarisation du cuivre dans la solution de sodium sulfate 0,1 M sans inhibiteur (blanc) est subdivisée en trois domaines bien distincts [54, 61, 161] :

(i) La branche cathodique (entre -0,4 V et -0,07 V) associée à la réduction de l’oxygène dissous à la surface de l’électrode suivant l’équation 3.14.



(ii) Le premier palier de la branche anodique (entre -0,07 V et 0,05 V) est associée à l’oxydation du cuivre en Cu(I) d’après l’équation 3.15 :



Ces deux étapes se résument en réalité à la formation du cuivre (I) oxyde (Cu₂O) par oxydation du métal par l’oxygène (équation 3.16) :



(iii) L’oxydation rapide qui suit la formation du premier palier de la branche anodique (entre 0,05 V et 0,1 V) est associée à l’oxydation du Cu₂O en CuO suivant l’équation générale :



Le milieu étant riche en sulfates, l’oxydation du Cu(I) s’accompagne également de la formation de la brochantite Cu₂(OH)₃(SO₄)_{0,5} et de l’antlérite Cu₃(OH)₄(SO₄) [62]. Le deuxième palier qui se forme par la suite (à partir de 0,1 V) est un palier de diffusion limitée par la formation constante des formes du Cu(II).

Ainsi, en milieu sulfate 0,1 M, on assiste d’abord à la formation d’une couche passive de Cu₂O à la surface qui protège le reste du métal d’une éventuelle dégradation. Toutefois cette

couche est fragile face à l'agressivité des ions sulfates dont la concentration dans le milieu est importante. Cette affirmation est d'ailleurs confortée par la rupture de la passivité qui intervient à environ +80 mV du potentiel de corrosion. La rupture de la couche passive expose la surface métallique à une corrosion plus importante.

En présence de Bim, une diminution des courants cathodique et anodique est observée, Bim peut donc être considéré comme un inhibiteur mixte (inhibiteur anodique et cathodique) [161, 162]. Cependant, les branches cathodiques en présence du Bim sont toutes parallèles à celle du blanc dans la zone prétafélienne, ce qui montre qu'en réalité le Bim ne modifie pas le mécanisme des processus cathodiques [163]. La diminution du courant anodique est due à la formation d'un film protecteur résistant qui limite l'accès du dioxygène à la surface du métal. La présence de Bim en solution stabilise donc le film de Cu_2O , beaucoup plus efficace que le CuO pour la protection du métal. L'effet positif du Bim sur la protection est encore confirmé par la surtension nécessaire pour oxyder le Cu_2O en présence d'inhibiteur. Ces phénomènes deviennent de plus en plus marqués au fur et à mesure que la concentration du Bim devient importante, confirmant une fois de plus que c'est ce composé qui est responsable de l'inhibition de la corrosion du cuivre.

Les densités de courant de corrosion déterminées par la méthode de Tafel ont été représentées en fonction de la concentration en Bim (Figure 56 (b)). La courbe présente une décroissance rapide pour des concentrations inférieures à 10 ppm. Par la suite, il se forme progressivement un plateau, preuve que l'effet de l'inhibiteur semble moins marqué.

Dans la suite des travaux, les molécules de Bim intercalées au sein de l'argile de Sabga ont été libérées en milieu corrosif pour inhiber la corrosion du cuivre. Le processus de corrosion a été suivi par électrochimie (mesure du potentiel à circuit ouvert, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) en variant quelques paramètres expérimentaux (temps de relargage, masse de Sg-Bim et température d'étude).

III.3.2. Étude de l'influence du temps de relargage de Bim sur la protection du cuivre

III.3.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

L'évolution du potentiel de corrosion du cuivre en fonction du temps d'immersion a été mesurée en temps réel pour des temps de relargage fixés entre 0 et 24 h pour une concentration de Sg-Bim de 200 ppm. La Figure 57 présente l'allure des courbes de chronopotentiométrie à circuit ouvert enregistrées.

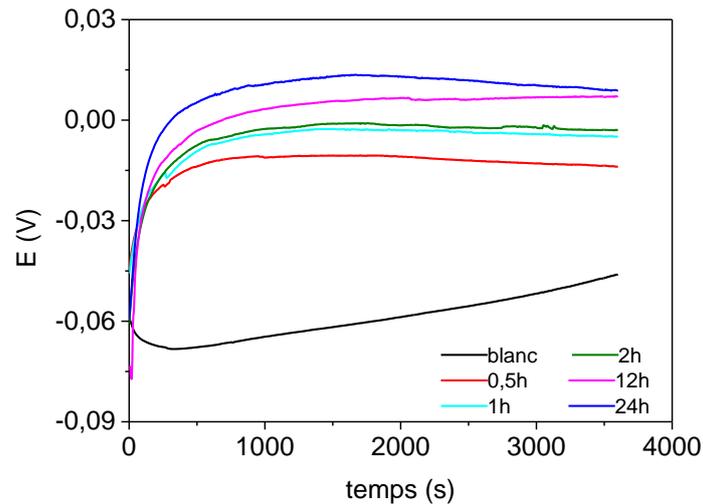


Figure 57 : Variation du potentiel de corrosion du cuivre dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M sans inhibiteur et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixée par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M.

L'allure de la courbe obtenue en l'absence d'inhibiteur montre une décroissance du potentiel durant les 180 premières secondes. Par la suite ce potentiel augmente avec le temps d'immersion pour atteindre une valeur de $-0,046$ V au bout de 3600 s.

Les courbes obtenues en présence de Bim présentent toutes une allure similaire, mais différente de celle du blanc. Une rapide augmentation du potentiel est observée pendant les 900 premières secondes traduisant la formation d'une couche protectrice à la surface du cuivre. Un état quasi stationnaire s'établit après 900 secondes, preuve que la vitesse de dissolution du cuivre devient constante (système en équilibre). Dans ces conditions, le potentiel enregistré correspond au potentiel de corrosion. D'une manière générale, en présence d'inhibiteur, ce potentiel de corrosion augmente avec le temps de libération et atteint une valeur extrême de 0,009 V après 24 h de relargage. Cette augmentation traduit l'anoblissement (protection du métal contre la corrosion) croissant du métal avec le temps de relargage. Ces observations semblent indiquer un accroissement de la quantité de Bim en solution en fonction du temps de relargage.

III.3.2.2. Courbes de polarisation

La Figure 58 présente les courbes de polarisation du cuivre dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur pour différents temps de relargage.

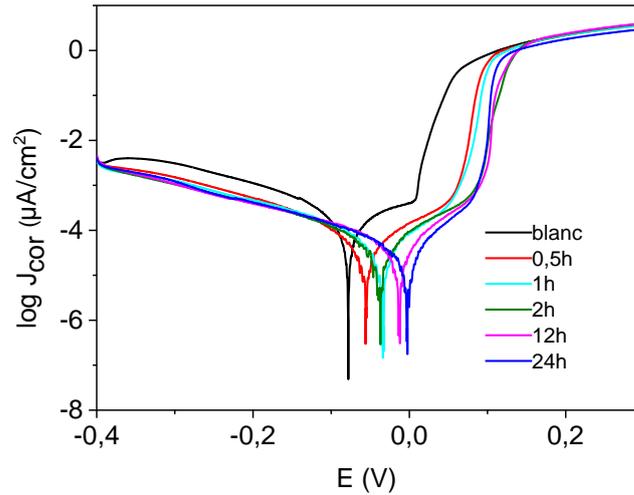


Figure 58 : Courbes de polarisation du cuivre à 25 °C dans Na₂SO₄ 0,1 M sans inhibiteur et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixées par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de Na₂SO₄ 0,1 M.

Les courbes de polarisation pour les différents temps de relargage présentent la même allure que celle du blanc. Toutefois, on note une diminution perceptible des courants cathodiques et anodiques avec l’augmentation du temps de relargage. Ce constat avait déjà été fait lors de la variation de la concentration du Bim seul dans le milieu corrosif. Ce qui montre clairement que la concentration de Bim dans le milieu est liée au temps de relargage.

Pour une analyse quantitative de ces courbes, certains paramètres (courants de corrosion (J_{cor})), pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) et résistance de polarisation (R_p)) ont été extraits après simulation et regroupés dans le Tableau XVI.

Tableau XVI : Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation pour différents temps de relargage.

| | E_{cor} (mV) | J_{cor} ($\mu A cm^{-2}$) | β_a (mV dec ⁻¹) | $-\beta_c$ (mV dec ⁻¹) | $R_p \times 10^5$ (Ωcm^2) | [Bim] (ppm) | $\eta_{J_{corr}}$ (%) | η_{R_p} (%) |
|--------------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|----------------|--------------------------|---------------------|
| blanc | -46 | 0,140 | 160,3 | 111,0 | 1,42 | ---- | ---- | ---- |
| 0,5h | -14 | 0,039 | 100,9 | 104,9 | 4,20 | 6,19 | 72,14 | 66,19 |
| 1h | -5 | 0,034 | 86,0 | 103,3 | 4,34 | 8,04 | 75,71 | 67,28 |
| 2h | -3 | 0,032 | 71,0 | 113,0 | 4,70 | 9,02 | 77,14 | 69,78 |
| 12h | 7 | 0,028 | 75,3 | 113,2 | 5,35 | 11,45 | 80,00 | 73,46 |
| 24h | 9 | 0,027 | 87,2 | 109,1 | 5,45 | 11,62 | 80,70 | 73,94 |

Après seulement 30 min de relargage, le courant de corrosion est 3,5 fois moins important (ce qui correspond à un pourcentage d'inhibition de 72,1%). Ceci est la preuve que la quantité de Bim relarguée en solution au bout de ce temps est assez importante pour protéger le cuivre de la corrosion. Ce courant de corrosion diminue progressivement avec le temps de relargage (Figure 59). Après 12h de relargage, le courant tend vers une valeur limite, ce qui justifie la faible augmentation du pourcentage d'inhibition entre 12h et 24h (80,0% et 80,7% respectivement).

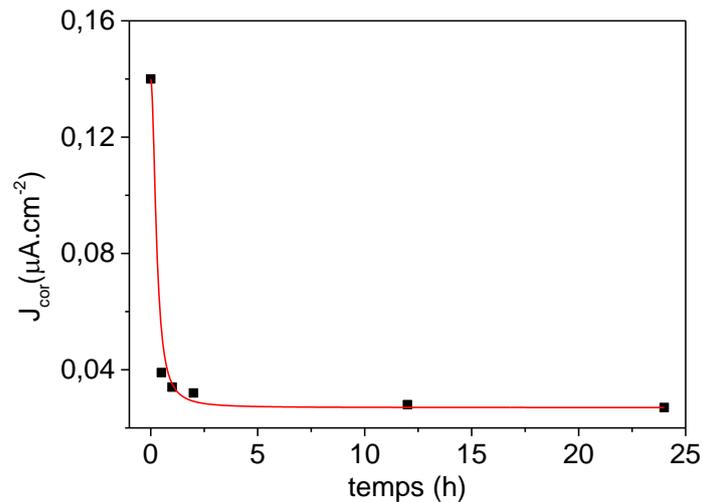


Figure 59 : Variation de la densité de courant de corrosion du cuivre obtenue par la méthode de Tafel en fonction du temps de relargage de Bim contenu dans Sg-Bim 200 ppm en présence de sodium sulfate 0,1 M.

Ce tracé correspond à une décroissance comme dans le cas de l'utilisation du Bim seul comme inhibiteur de corrosion du cuivre. En se référant à cette observation, il est possible de conclure (tout comme avec DA) que les temps de relargage sont assimilables aux concentrations de Bim en solution. La courbe de la densité de courant en fonction de la concentration de Bim (Figure 56 (b)) a par conséquent été utilisée comme courbe standard pour évaluer les quantités de Bim libérées en solution pour chaque temps de relargage (Tableau XVI). Après 24 heures de relargage, la quantité de Bim en solution vaut pratiquement le double de celle présente après 30 minutes. Ce résultat confirme une fois de plus que le relargage de Bim du matériau Sg-Bim est fonction du temps.

Les résistances de polarisation (R_p) mesurées au voisinage du potentiel de corrosion ont été estimées pour différents temps de relargage (Tableau XVI). Comme attendu, cette grandeur augmente avec le temps de relargage (de $1,42 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ à $5,45 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$). Ce résultat serait la preuve directe d'une augmentation de la concentration de Bim en solution qui favoriserait la formation d'un film isolant à la surface du cuivre. Les pourcentages d'inhibition obtenus avec

la R_p suivent la même tendance que ceux obtenus avec les densités de courant de corrosion, bien que les valeurs enregistrées soient généralement plus faibles (Figure 60). Ce type de résultats (variation d'une grandeur expérimentale suivant la technique utilisée) très courant dans le domaine de la corrosion s'explique par le fait que les résultats obtenus sont très souvent liés à la méthode utilisée.

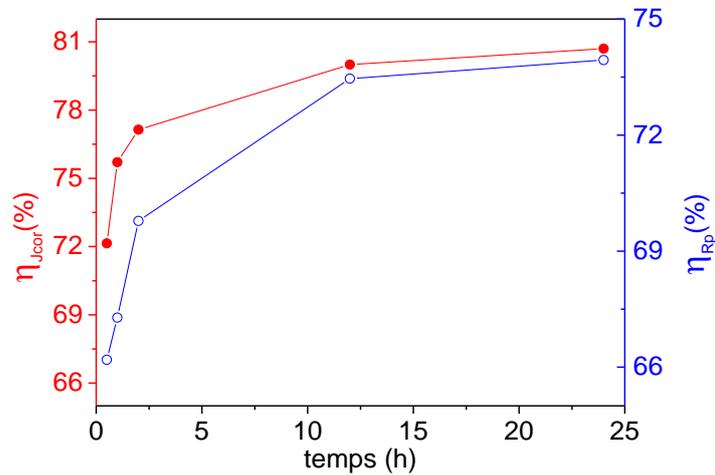


Figure 60 : Variation des pourcentages d'inhibition obtenus à partir des densités de courant de corrosion (η_{jcor}) et des résistances de polarisation (η_{Rp}) en fonction du temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans le sodium sulfate 0,1 M.

Les valeurs des pentes anodiques des courbes de polarisation (β_a) diminuent en présence de l'inhibiteur alors que celles cathodiques (β_c) varient très peu. Ce qui montre que les molécules de butylimidazole ont un effet plus marqué sur l'oxydation du cuivre que sur la réduction du dioxygène.

III.3.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.3.2.3.1. Comportement du cuivre dans le sodium sulfate

(i)- Diagramme de Nyquist

La Figure 61 est une représentation du diagramme de Nyquist du cuivre après 1 h d'immersion dans une solution de sodium sulfate 0,1 M sans inhibiteur.

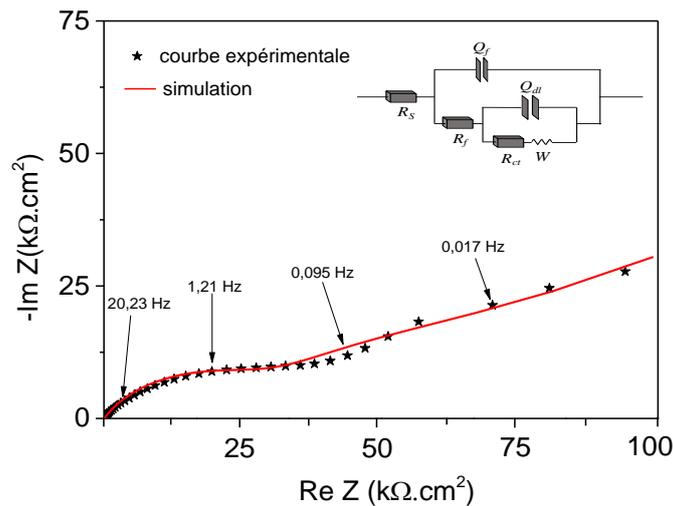


Figure 61 : Diagramme de Nyquist enregistré à 25 °C sur une électrode de cuivre plongeant dans le sodium sulfate 0,1 M.

Comme dans le cas de l'étude de la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique (section III.2.2.3), le diagramme de Nyquist du cuivre dans le sodium sulfate se présente sous la forme d'une boucle à haute fréquence prolongée d'un segment de droite à basse fréquence. La boucle est caractéristique des différents processus de transfert de charge à l'interface cuivre – électrolyte tandis que le segment de droite est associé aux phénomènes de diffusion des produits de corrosion. Ces observations sont en accord avec celles mises en évidence grâce à la courbe de polarisation. En effet, d'après cette technique, le cuivre est oxydé pour former des produits solubles qui naturellement diffusent du voisinage de l'électrode vers la solution.

Il est important de noter que la boucle à haute fréquence présente une forme aplatie, traduisant une surface non homogène du métal étudié [125, 127]. Cette non-homogénéité est très souvent liée à la présence d'un film qui recouvre la surface du métal.

Ce diagramme a été modélisé en utilisant le circuit électrique en *inset* de la Figure 61 afin d'extraire des informations permettant de mieux appréhender les différents phénomènes se déroulant à l'interface métal – électrolyte. Ainsi :

- la résistance de la solution (R_s) vaut $76 \Omega \text{ cm}^2$;
- la résistance de transfert de charge (R_{ct}) d'une valeur de $58,78 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ et l'élément de phase constant lié au film ($Q_f = 8,45 \times 10^{-6} \text{ s}^{\alpha_f} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) montrent que comparé au HNO_3 0,1 M, le processus de corrosion du cuivre est lent en milieu Na_2SO_4 0,1 M.

Pour justifier l'insertion d'un élément de phase constant dans le circuit de simulation, les données de SIE ont été tracées suivant la représentation de Bode.

(ii)- Représentation de Bode

La Figure 62 est une représentation de Bode des données expérimentales de spectroscopie d'impédance électrochimique enregistrée sur une électrode de cuivre plongeant au sein d'une solution de sodium sulfate 0,1 M à 25 °C.

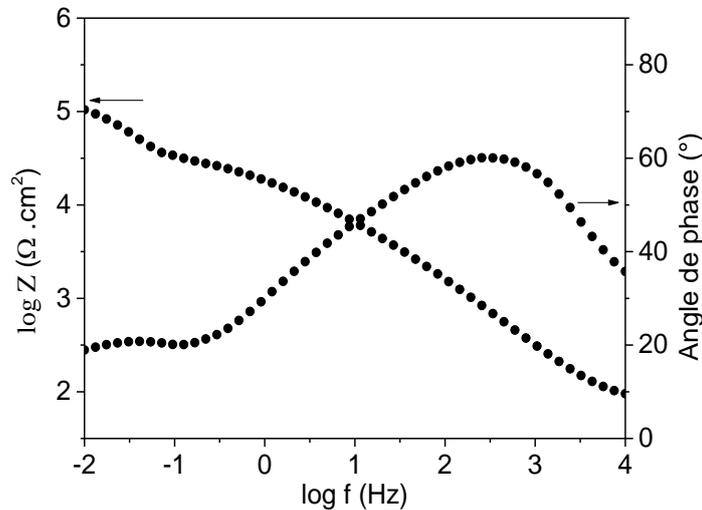


Figure 62 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à 25 °C par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans une solution de sodium sulfate 0,1 M.

Cette Figure présente un pic à haute fréquence (entre 1 Hz et 10^4 Hz) avec une intensité maximale de 60° en angle de phase. Une observation plus précise de ce pic révèle qu'il s'agit en réalité de deux pics qui se chevauchent. Ces pics seraient en réalité associés à deux phénomènes physiques qui se déroulent simultanément à l'interface. Le premier autour de $10^{2,5}$ Hz serait lié à la double couche tandis que le second ($10^{0,5}$ Hz) serait dû au film formé par les oxydes de cuivre. Un pic moins prononcé apparaît dans le domaine des basses fréquences ($10^{-1,5}$ Hz). Ce pic serait associé à la diffusion de certains hydroxydes de cuivre (brochantite, antlérite,...) en solution.

Ces observations sont en accord avec l'allure de la courbe du module de phase ($\log Z$). La courbe représentative du module de Z décroît légèrement entre 10^{-2} Hz et 10^{-1} Hz avec un point d'inflexion centré à $10^{-1,5}$ Hz. Par la suite, elle présente une double décroissance difficilement dissociable de l'ordre de $2,5 \Omega \text{ cm}^2$ en $\log Z$ entre $10^{-1,5}$ Hz et $10^{3,5}$ Hz avec des points d'inflexion respectivement à $10^{0,5}$ et $10^{2,5}$ Hz. Ces points d'inflexion sont situés aux mêmes fréquences que les pics des angles de phase. Ceci confirme une fois de plus la présence de deux constantes de temps dont l'une est liée au film et l'autre à la double couche électrique.

III.3.2.3.2. Comportement du cuivre dans le sodium sulfate en fonction du temps de relargage

(i)- Diagramme de Nyquist

La Figure 63 présente une superposition des diagrammes de Nyquist du cuivre à 25°C pour différents temps de relargage de Bim à partir de Sg-Bim 200 ppm.

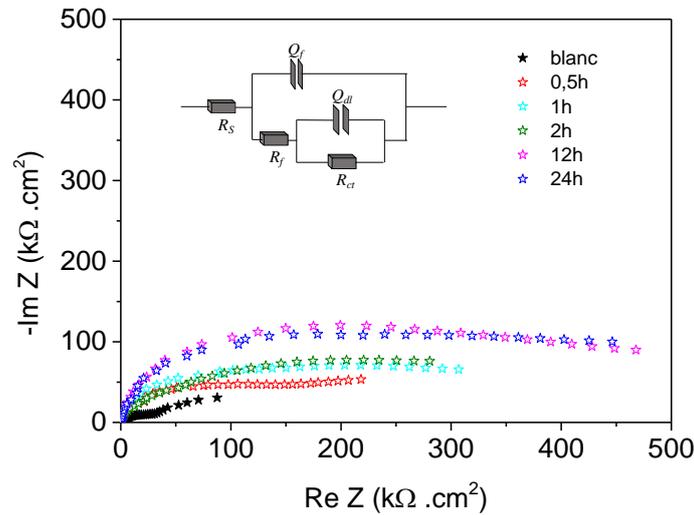


Figure 63 : Diagramme de Nyquist enregistré à 25°C sur une électrode de cuivre plongeant dans le sodium sulfate 0,1 M. en l'absence et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixées par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de sodium sulfate 0,1 M.

De l'analyse de cette Figure, il ressort que le diamètre de la boucle capacitive augmente avec le temps de relargage. Par ailleurs, l'allure des courbes en présence de Bim diffère de celle du blanc. Le segment caractéristique des processus de diffusion devient de moins en moins important et disparaît pour des temps de relargage supérieurs à 2 h. Ce résultat indique une modification du mécanisme global de corrosion du cuivre par le butylimidazole. Les courbes de polarisation conduisaient déjà à cette conclusion, à travers l'augmentation du potentiel de rupture de la couche passive en présence de Bim. Ces observations montrent également que le circuit électrique permettant de décrire le comportement de l'électrode de cuivre en présence de Bim est différent de celui utilisé en son absence. La représentation de Bode a permis de mettre en évidence ces différences et surtout choisir les éléments de circuits appropriés et leurs modes de connexion.

(ii)- Représentation de Bode

La Figure 64 donne une représentation de Bode de l'électrode de cuivre pour des temps de relargage de Sg-Bim compris entre 0,5 h et 24 h.

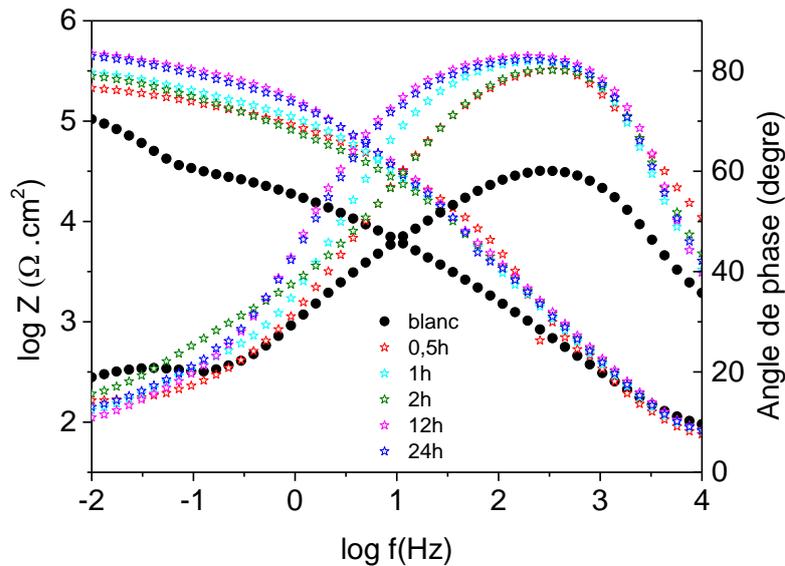


Figure 64 : Représentation de Bode des données expérimentales obtenues à 25 °C par SIE sur une électrode de cuivre plongeant dans le sodium sulfate 0,1 M. en l'absence et en présence de quantités variables de Bim. La quantité de Bim en solution est fixées par le temps de relargage de Sg-Bim 200 ppm dans une solution de sodium sulfate 0,1 M.

Exception faite du pic à basse fréquence observé uniquement sur la courbe traduisant l'évolution de l'angle de phase en fonction de la fréquence en l'absence d'inhibiteur, les courbes présentent des allures semblables. Ceci indique une participation négligeable du processus de diffusion des produits de corrosion vers le sein de la solution en présence de Bim. Par ailleurs, lorsque le temps de relargage croît, l'angle de phase augmente également (passant de 60° pour le blanc à 80° après 24 h de relargage de Bim). Il résulte de cette observation que des quantités importantes de Bim en solution forment une couche moins conductrice à la surface du cuivre. C'est cette couche qui serait à l'origine du déphasage de plus en plus considérable entre la perturbation en potentiel et la réponse enregistrée en courant. Il faut également noter que les deux constantes de temps associées au film et à la double couche électrique sont toujours proches, ce qui justifie le montage en parallèle de ces deux composantes électriques (Q_{dl} et Q_f) dans le circuit électrique de simulation du processus de corrosion (*Inset* de la Figure 63).

Les deux circuits permettant de mieux représenter l'interface cuivre – solution (sans inhibiteur et en présence de Bim) ont permis d'extraire les grandeurs physiques associées aux différents éléments de circuits utilisés (Tableau XVII).

Tableau XVII : Paramètres obtenus des diagrammes simulés pour différents temps de relargage du butylimidazole.

| | R_{ct} ($k\Omega\text{ cm}^2$) | $Q_f \times 10^{-6}$ ($S^{af}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}$) | $Q_{dl} \times 10^{-6}$ ($S^{adl}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}$) | α_{dl} | C_{dl} ($\mu F\text{ cm}^{-2}$) | $\eta_{Rct}(\%)$ |
|--------------|---------------------------------------|--|--|---------------|--|------------------|
| Blanc | 58,78 | 8,45 | 83,67 | 0,58 | 265,17 | ---- |
| 0,5h | 278,41 | 0,73 | 9,57 | 0,64 | 16,60 | 78,9 |
| 1h | 312,93 | 0,58 | 6,15 | 0,73 | 7,84 | 81,2 |
| 2h | 356,10 | 0,51 | 5,86 | 0,77 | 7,30 | 83,5 |
| 12h | 406,52 | 0,47 | 5,81 | 0,82 | 7,02 | 85,5 |
| 24h | 452,61 | 0,52 | 4,83 | 0,81 | 5,80 | 87,0 |

De l'analyse de ce Tableau, il ressort que la R_{ct} augmente avec le temps de relargage (elle passe de 59 $k\Omega\text{ cm}^2$ en l'absence d'inhibiteur à 453 $k\Omega\text{ cm}^2$ après 24 h de relargage). Cette augmentation traduit la protection du cuivre contre l'agressivité de la solution de Na_2SO_4 en présence de Bim. Ainsi, plus la concentration du Bim devient importante en solution, plus la couche d'oxydes protectrice, issus de l'attaque du métal est renforcée, diminuant de manière notable la cinétique de corrosion du cuivre. Cette tendance est confirmée par la diminution des éléments de phase constant liés respectivement au film (Q_f) et à la double couche (Q_{dl}) lorsque le temps de relargage augmente. Par ailleurs, les valeurs de C_{dl} diminuent en présence d'inhibiteurs passant de 265,2 $\mu F\text{ cm}^{-2}$ dans le cas du blanc à 5,8 $\mu F\text{ cm}^{-2}$ après 24 heures de relargage.

Pour la suite des travaux, dans le but d'étudier l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le processus de corrosion du cuivre en présence de Bim, le temps de relargage a été fixé à 24 heures. La concentration de Sg-Bim est le premier paramètre étudié.

III.3.3. Influence de la concentration de Sg-Bim

III.3.3.1. Courbes de polarisation

La Figure 65 (a) présente les courbes de polarisation obtenues lorsque les concentrations en Sg-Bim au sein de la solution de Na_2SO_4 sont comprises entre 50 ppm et 500 ppm.

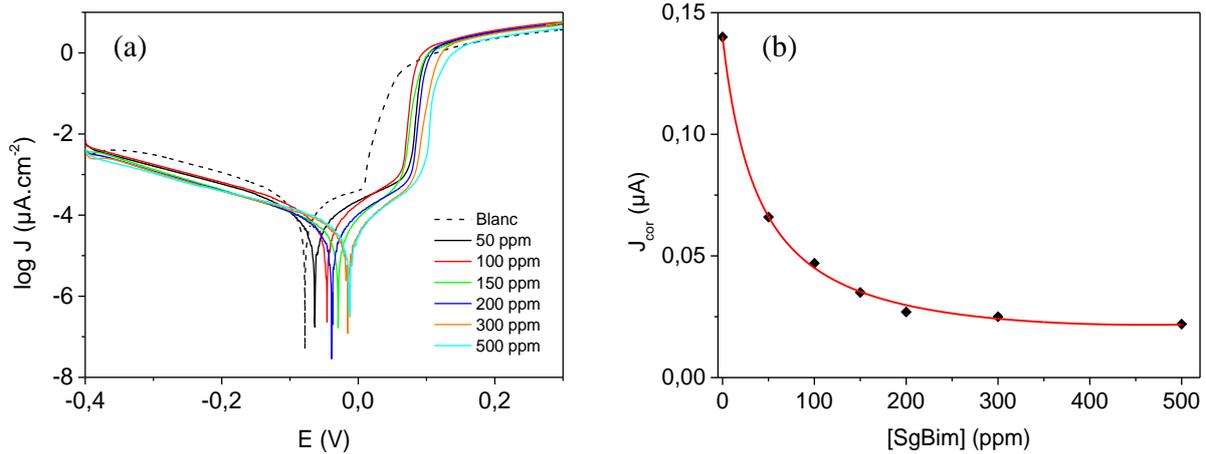


Figure 65 : Courbes de polarisation du cuivre à 25°C dans le sodium sulfate 0,1 M contenant diverses concentrations de Bim relarguées pendant 24 h à partir de concentrations de Sg-Bim comprises entre 50 ppm et 500 ppm.

Le traitement de ces courbes par la méthode de Tafel a permis d’obtenir quelques données rassemblées au sein du Tableau XVIII.

Tableau XVIII : Paramètres potentiodynamiques pour différentes concentrations Sg-Bim

| <i>Sg-Bim</i> (ppm) | $J_{cor}(\mu A cm^{-2})$ | $\beta_a(mV dec^{-1})$ | $\beta_c(mV dec^{-1})$ | θ | $\eta_{J_{cor}}$ (%) |
|---------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------|----------------------|
| 0 | 0,14 | 160,3 | 111 | ---- | ---- |
| 50 | 0,066 | 115,3 | 107,6 | 0,528 | 52,8 |
| 100 | 0,047 | 90,4 | 116,3 | 0,664 | 66,4 |
| 150 | 0,035 | 77,9 | 101,8 | 0,750 | 75,0 |
| 200 | 0,027 | 87,2 | 109,1 | 0,807 | 80,7 |
| 300 | 0,025 | 87,6 | 107,7 | 0,821 | 82,1 |
| 500 | 0,022 | 86,9 | 98,2 | 0,843 | 84,3 |

Dans l’ensemble, les courbes enregistrées en présence d’inhibiteur ont la même allure et présentent des branches anodiques et cathodiques situées en dessous de celles de la courbe enregistrée sans inhibiteur. Ces résultats indiquent d’une part un accroissement de la protection du métal à mesure que la concentration en Sg-Bim est augmentée en solution. D’autre part, le mécanisme de corrosion ne change pas avec la concentration en Bim au sein de la solution.

Par ailleurs, le tracé des courants de corrosion en fonction de la concentration en Sg-Bim (Figure 65 (b)) se présente sous la forme d’une courbe décroissante, preuve que pour un même temps de relargage, une quantité importante de Sg-Bim libère plus de Bim en solution.

Cependant, à partir de 200 ppm, cette diminution devient peu marquée, conséquence d'une protection quasi optimale du métal à partir de cette concentration seuil.

III.3.3.2. Étude du processus d'adsorption du butylimidazole à la surface du cuivre

Les taux de recouvrement de la surface du métal (Tableau XVIII) ont été calculés à partir des densités de courant afin d'étudier le processus d'adsorption de Bim lors de la protection du cuivre contre la corrosion en milieu Na_2SO_4 0,1 M. Ils ont été simulés à l'aide des isothermes Langmuir, Temkin et Frumkin couramment utilisés dans le domaine de la corrosion afin d'identifier le mode d'adsorption du butylimidazole à la surface du cuivre. La Figure 66 regroupe les allures des graphes obtenus lorsque chacune des trois isothermes est utilisée pour la simulation.

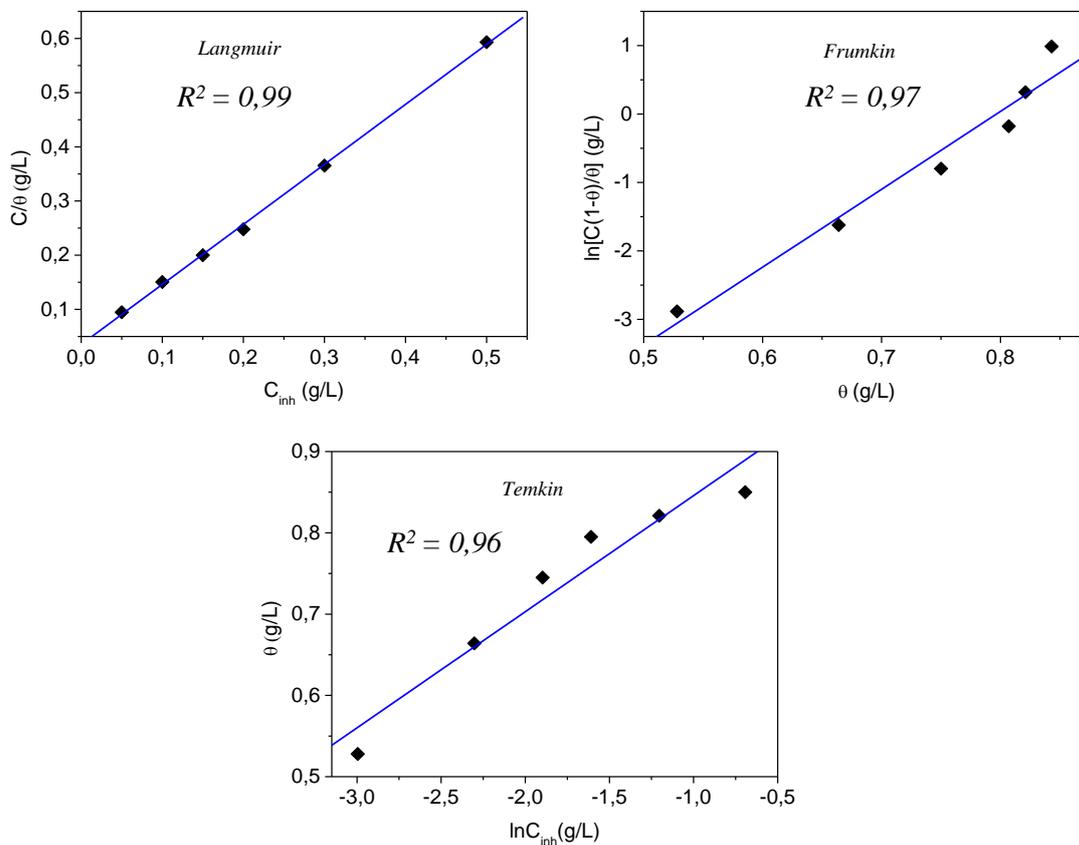


Figure 66 : Tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin à partir des données expérimentales obtenues lors de l'étude de la corrosion du cuivre dans le sodium sulfate 0,1 M en présence de différentes concentrations en Sg-Bim à 25 °C.

D'après les résultats obtenus, l'isotherme de Langmuir présente la meilleure corrélation ($R^2=0,99$) comparée aux isothermes de Frumkin ($R^2=0,97$) et de Temkin ($R^2=0,96$). Ce résultat indique que l'adsorption des molécules inhibitrices de Bim à la surface du cuivre dans ce milieu se fait par un recouvrement monocouche.

À partir de la valeur de la constante d'adsorption de Langmuir obtenue après simulation des données expérimentales ($K=28,34 \text{ g L}^{-1}$), la variation d'énergie libre standard (ΔG^0) a été calculée (suivant l'Équation 3.7 de la section III.2.3.2). Cette énergie dans ce cas vaut $-18,23 \text{ kJ mol}^{-1}$. En valeur absolue, cette grandeur est inférieure à 20 kJ mol^{-1} , preuve que Bim s'adsorbe à la surface du cuivre par physisorption.

III.3.4. Influence de la température du milieu d'étude

L'influence de la température sur le processus de corrosion du cuivre a été évaluée afin de déterminer quelques paramètres thermodynamiques permettant l'élucidation du mode interaction entre Bim et la couche protectrice. Une concentration de 200ppm de Sg-Bim et un temps de relargage de 24 h ont été retenus pour cette étude. Les courbes de polarisation enregistrées à 15 °C et à 45 °C en l'absence et en présence d'inhibiteur sont présentées à la Figure 67 (a et b).

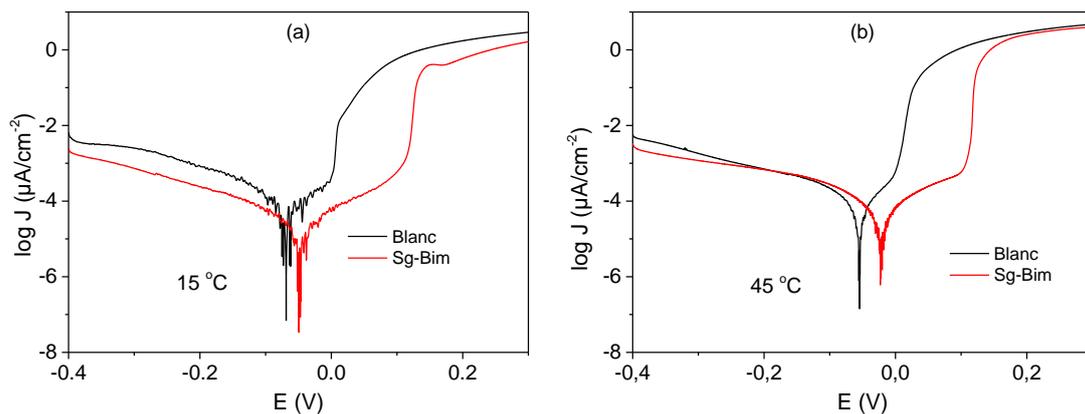


Figure 67 : Courbes de polarisation du cuivre enregistré dans le sodium sulfate $0,1 \text{ M}$ à 15 °C et à 45 °C en l'absence de Bim (a) et en présence de Bim après 24 h de relargage de Sg-Bim 200 ppm (b).

Il ressort de l'analyse des courbes de cette Figure une forte diminution des densités de courant de corrosions cathodiques et anodiques à 15 °C en présence de Bim. À 45 °C , seules les densités de courant anodiques diminuent en présence d'inhibiteur. Ce résultat démontre que la température a plus d'effets dans ce cas dans le domaine anodique. Cette observation est le résultat dans le domaine cathodique, de la réduction du dioxygène combinée à celle des protons. En effet, en milieu neutre lorsque la température augmente, l'activité des ions H^+ devient suffisante pour que leur rôle comme espèce cathodique devienne considérable [164].

À partir des densités de courant de corrosion déterminées par la méthode de Tafel (Tableau XIX), cette grandeur a été représentée en fonction de la température en l'absence et en présence d'inhibiteur (Figure 68 (a)).

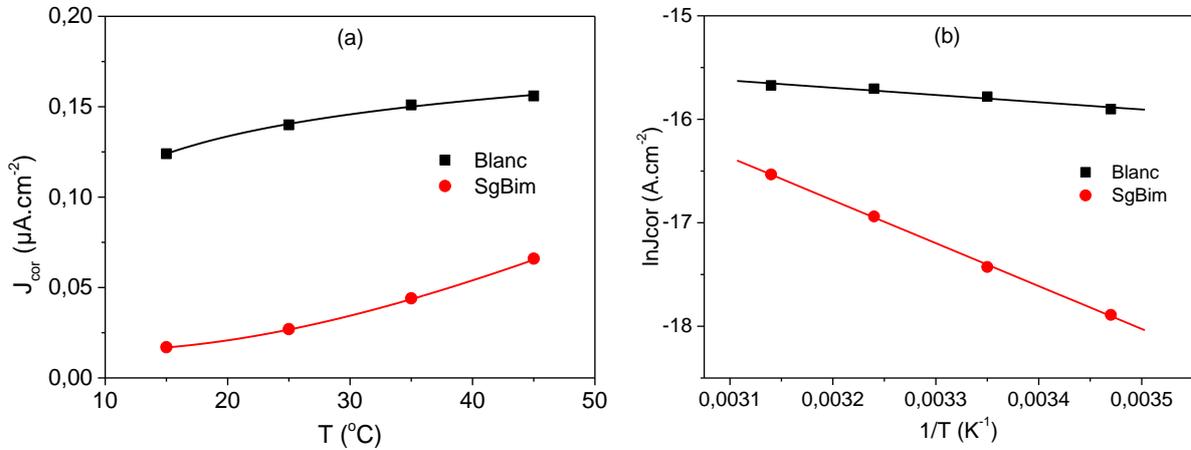


Figure 68 : Évolution de la densité de courant de corrosion du cuivre enregistré dans Na_2SO_4 0,1 M entre $15^{\circ}C$ et à $45^{\circ}C$ en l'absence et en présence de Bim après 24 h de relargage de Sg-Bim 200 ppm (a) et courbes d'Arrhenius (b).

De manière globale, la densité du courant de corrosion augmente avec la température du milieu, quelle que soit la solution corrosive. En l'absence de Bim, l'agitation thermique due à l'augmentation de la température fragilise le film protecteur formé par les oxydes à la surface du métal et en même temps empêche sa formation à une vitesse suffisante pour limiter de manière conséquente la corrosion. La présence de Bim contribue au renforcement de cette couche protectrice comme le montrent les densités de courant de corrosion largement inférieures à ceux enregistrés en l'absence d'inhibiteur.

Tableau XIX : Valeurs des densités de courants de corrosion du cuivre dans le sodium sulfate en fonction de la température.

| Température ($^{\circ}C$) | J_{cor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$) | | Efficacité inhibitrice (%) |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------|----------------------------|
| | Blanc | Sg-Bim (200 ppm) | |
| 15 | 0,124 | 0,017 | 85,7 |
| 25 | 0,140 | 0,027 | 80,7 |
| 35 | 0,151 | 0,044 | 70,8 |
| 45 | 0,156 | 0,066 | 57,6 |

Les efficacités inhibitrices déterminées à partir des densités de courant de corrosion et regroupées au sein du Tableau XIX confirment une diminution considérable du pouvoir

inhibiteur de Bim lorsque la température augmente (de 86% à 15 °C à 58% à 45 °C). Une telle tendance est en général associée à un processus de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Cette physisorption est la conséquence des interactions faibles (de type Van der Waals) entre la surface de la couche d'oxyde du métal et les molécules de butylimidazole [7]. Ces interactions sont très sensibles à une agitation thermique et se rompent dès que celle-ci augmente sous l'effet de la température.

La densité de courant de corrosion peut s'exprimer comme une fonction de l'énergie d'activation (ou de l'enthalpie et de l'entropie) à l'aide des équations d'Arrhenius (équations 3.8 et 3.9) comme présenté dans le cas de l'adsorption des ions dodécylammonium sur le cuivre en milieu acide. Ainsi, l'énergie d'activation (E_a) se détermine facilement en traçant la transformée linéaire de cette Équation (Figure 68 (b)). La valeur de E_a en présence d'inhibiteur ($34,44 \text{ kJ mol}^{-1}$) est environ six fois plus importante que celle obtenue en l'absence d'inhibiteur ($5,82 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ce résultat confirme une fois de plus que la physisorption est le mécanisme d'adsorption du Bim à la surface du cuivre dans cette étude, car la valeur de E_a obtenue sans inhibiteur est inférieure à celle obtenue en présence de Bim [165].

Le tracé de la droite $\ln(J_{cor}/T)$ en fonction de $(1/T)$ (Figure 69) a permis de déterminer les valeurs expérimentales des variations d'enthalpie et d'entropie d'activation associées aux processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

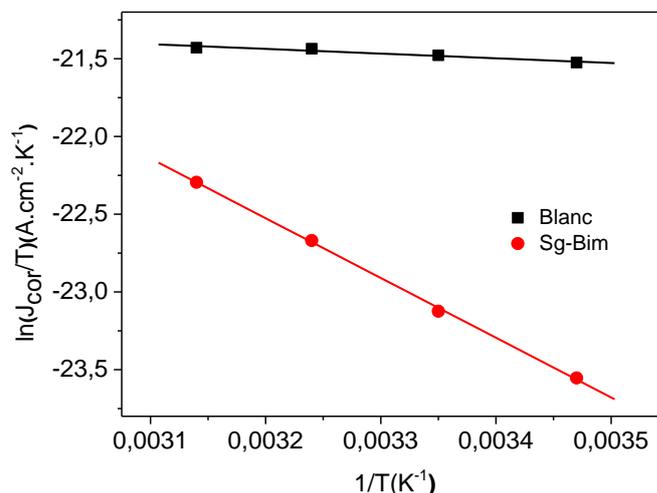


Figure 69 : Tracé de $\ln(J_{cor}/T)$ en fonction de $(1/T)$ du cuivre enregistré dans Na_2SO_4 0,1 M entre 15°C et à 45°C en l'absence et en présence de Bim après 24 h de relargage de Sg-Bim 200 ppm.

La pente et l'ordonnée à l'origine de ces droites permettent de déterminer les valeurs de ΔH_a et ΔS_a consignées dans le Tableau XX.

Tableau XX : Paramètres d'activation du cuivre dans le sodium sulfate 0,1 M en absence et en présence du Bim entre 15°C et 45°C.

| | R^2 | $\Delta H_a (kJ mol^{-1})$ | $\Delta S_a (J mol^{-1} K^{-1})$ |
|----------------------|-------|----------------------------|----------------------------------|
| Blanc | 0,971 | 2,52 | - 367,71 |
| 200ppm Sg-Bim | 0,999 | 31,95 | - 282,59 |

Les valeurs positives de ΔH_a en absence et en présence de Bim reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du cuivre dans le sulfate de sodium. La valeur ΔH_a obtenue en présence de Bim (31,95 kJ mol⁻¹) est 12 fois plus importante que celle obtenue en l'absence d'inhibiteur (2,52 kJ mol⁻¹). Cette augmentation confirme une fois de plus le renforcement de la couche protectrice à la surface du métal par physisorption du Bim. L'augmentation de l'entropie en présence de l'inhibiteur traduit une augmentation du désordre lors du renforcement de la couche d'oxydes par le Bim. Certains auteurs justifient ce désordre par la substitution des molécules d'eau de la couche d'oxydes par celles de l'inhibiteur [22].

III.3.5. Suivi du processus de corrosion par gravimétrie

Le Tableau XXI regroupe les pertes de masse mesurées sur des échantillons de cuivre immergés dans des solutions de sodium sulfate de concentration 0,1 M en l'absence et en présence d'inhibiteur pour différents temps d'immersion dans la solution corrosive. Une concentration en Sg-Bim de 200 ppm a été utilisée pour un temps de relargage de 24 h.

Tableau XXI : Pertes de masse obtenues en présence et en absence de Bim.

| <i>temps</i> | <i>1 jour</i> | | <i>2 jours</i> | | <i>4 jours</i> | | <i>7 jours</i> | | <i>14 jours</i> | | <i>28 jours</i> | |
|---------------------------------|---------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | <i>blanc</i> | <i>Bim</i> | <i>blanc</i> | <i>Bim</i> | <i>blanc</i> | <i>Bim</i> | <i>blanc</i> | <i>Bim</i> | <i>blanc</i> | <i>Bim</i> | <i>blanc</i> | <i>Bim</i> |
| <i>Δm (mg)</i> | 0 | 0 | 0,20 | 0,03 | 0,43 | 0,10 | 0,67 | 0,17 | 1,10 | 0,33 | 1,95 | 0,47 |
| <i>Δm/S (mg/cm²)</i> | 0 | 0 | 0,23 | 0,04 | 0,49 | 0,11 | 0,76 | 0,19 | 1,19 | 0,36 | 2,24 | 0,53 |

Après seulement un jour d'immersion, la perte de masse n'est pas perceptible, quel que soit le milieu. Ceci signifie qu'au bout de ce temps, la couche d'oxyde qui recouvre la surface du cuivre est peu altérée par les ions sulfates. Par conséquent, la perte de masse n'est pas suffisamment significative pour être détectée par la balance d'une précision au 1/10000^{ème} utilisée pour ces expérimentations. Après 2 jours, des pertes de masses sont effectivement

mesurées, particulièrement avec les échantillons immergés dans la solution ne contenant pas d'inhibiteur ($\Delta m = 0,20$ mg). Cette perte de masse est environ dix fois supérieure à celle enregistrée en présence d'inhibiteur ($\Delta m = 0,03$ mg). À mesure que le temps d'immersion augmente, les pertes de masses deviennent importantes. Cette tendance est cependant nettement plus marquée pour les échantillons plongeant dans la solution corrosive en l'absence d'inhibiteur.

Pour une meilleure appréciation de la dégradation du métal, les pertes de masse par unité de surface calculées à partir des pertes de masses et des surfaces exposées des pièces métalliques (Δm) ont été représentées en fonction du temps d'immersion en l'absence et en présence de Bim (Figure 70).

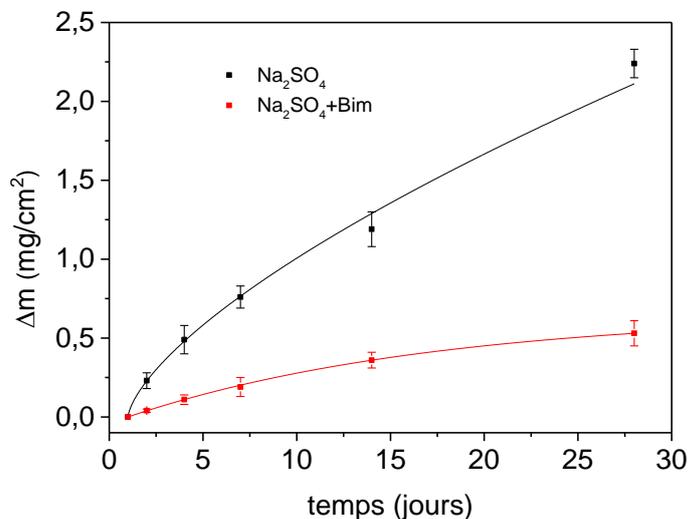


Figure 70 : Variation de la perte de masse moyenne du cuivre avec le temps d'immersion dans le sodium sulfate 0,1 M sans inhibiteur et avec inhibiteur.

Il ressort de cette Figure que la perte de masse moyenne par unité de surface du cuivre dans la solution de sodium sulfate augmente rapidement avec le temps d'immersion. Au bout de 28 jours, une perte de masse de $2,24 \text{ mg cm}^{-2}$ est enregistrée. Lorsque le milieu contient le Bim, bien que des pertes de masses soient enregistrées, elles demeurent faibles et tendent vers une valeur limite au bout de 28 jours ($0,53 \text{ mg cm}^{-2}$). Le pourcentage d'inhibition évalué au bout de ce temps d'immersion est de 76%.

La protection efficace du Bim contre la corrosion du cuivre résulte vraisemblablement du renforcement de la couche d'oxydes de cuivre par les molécules du Bim. Ces résultats sont en accord avec les observations faites lors des mesures électrochimiques.

III.3.6. Mécanisme d'action de Sg-Bim sur la protection du cuivre en milieu sodium sulfate

À partir des observations rassemblées lors de l'étude du processus de corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 , un mécanisme d'action du Sg-Bim en trois étapes a été proposé :

- Durant l'étape de relargage, il y a diffusion des cations butylimidazolium (BimH^+) de l'espace interfoliaire vers la solution par échange cationique avec les ions Na^+ très abondants en solution. La solution étant neutre, ces cations organiques se déprotonent en majorité avec formation de butylimidazole (Bim).
- Après immersion de la pièce de cuivre au sein de la solution corrosive contenant Bim, le métal subit rapidement un processus de corrosion conduisant à la formation d'une couche complexe et instable d'oxydes et d'hydroxydes de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , Cu_2O , ...).
- Les molécules de Bim en solution diffusent vers la surface du métal (sous l'action du gradient de concentration) et s'incorporent à la couche instable et la stabilisent en formant une structure plus compacte et moins perméable aux agents corrosifs présents en solution.

La Figure 71 est une représentation schématique de l'ensemble des processus conduisant à l'inhibition de la corrosion du cuivre dans une solution de Na_2SO_4 .

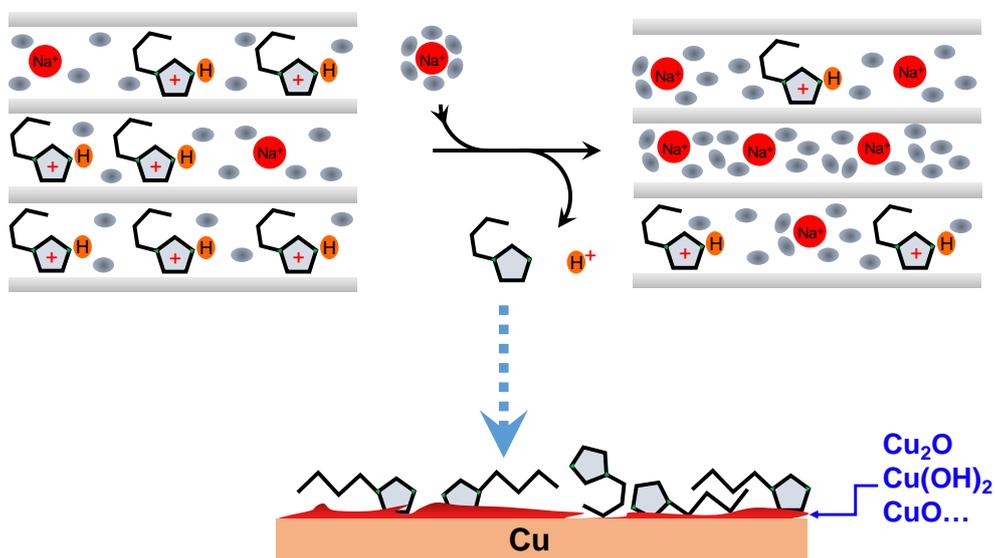


Figure 71 : Illustration du mécanisme de fixation de Bim à la surface des oxydes de cuivre.

L'adsorption efficace du Bim sur la couche d'oxydes et hydroxydes de cuivre peut s'expliquer par des réactions acides/bases entre ces composés. En effet, au pH de la solution de sodium sulfate 0,1 M (environ 6,2), les oxydes et hydroxydes de cuivre se comportent comme des acides comme l'indiquent leurs points isoélectriques (7,6 pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 9,5 pour CuO et

9,4 pour Cu_2O [166]). Par conséquent, les molécules de Bim basiques réagissent avec ces surfaces (réaction acido-basique au sens de Lewis) en formant des liaisons datives (liaisons de complexation) plus ou moins fortes qui contribuent à l'édification d'une couche protectrice compacte et stable qui protège la surface du cuivre de la corrosion.

III.3.7. Cinétique de relargage du Bim

Pour des applications pratiques, il est important de savoir la quantité d'inhibiteur que le minéral argileux modifié est capable de libérer en solution. Mieux encore, la quantité susceptible d'être libérée à un instant donné. Ces informations permettent de prévoir l'efficacité du matériau dans le temps et la quantité nécessaire pour une surface de métal donnée à protéger. Pour acquérir ces informations, l'étude de la cinétique de relargage du Bim intercalé dans l'espace interfoliaire du minéral argileux a été faite. La Figure 72 présente l'évolution de la concentration de Bim libérée dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M en fonction du temps d'agitation. La concentration en Sg-Bim utilisée pour cette étude est de 200 ppm.

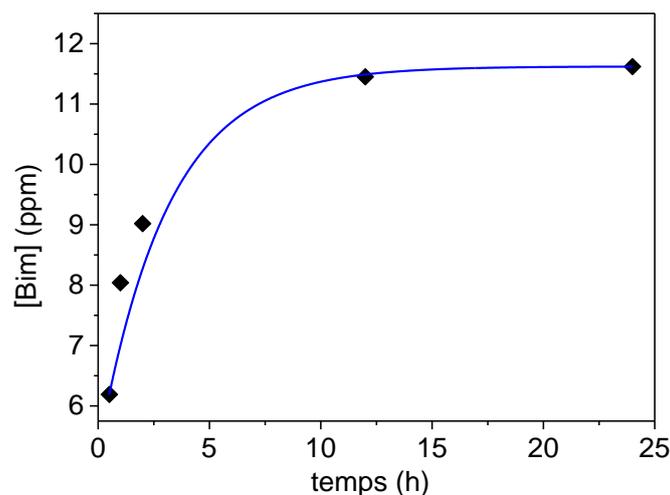


Figure 72 : Evolution de la concentration de Bim en fonction du temps de relargage de Sg-Bim dans le sodium sulfate 0,1 M.

La libération du Bim est rapide durant les dix premières heures. À partir de 12h, la quantité de Bim libérée varie très peu passant de 11,45 ppm à 11,62 ppm au bout de 24 heures. Ce résultat peut être la conséquence d'une libération complète du composé organique après 12h ou encore de l'établissement d'un état d'équilibre entre les diverses espèces en présence.

Pour vérifier ces hypothèses, le spectre IRTF de Sg-Bim après 24 h de libération du principe actif a été enregistré et présenté à la Figure 73.

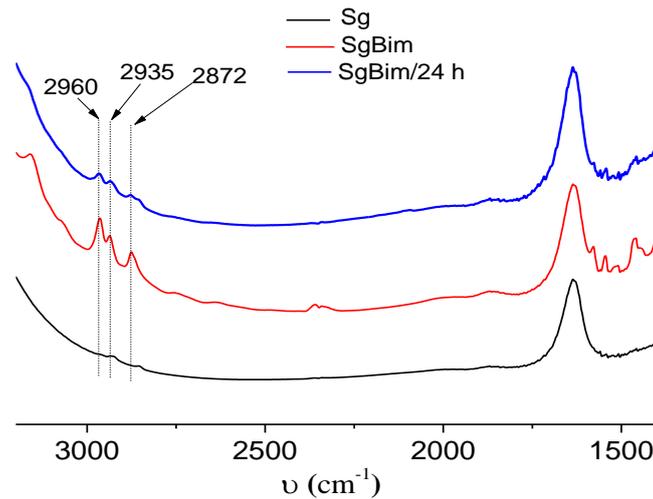


Figure 73 : Spectres IRTF entre 3200 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} de Sg et Sg-Bim avant et après 24 heures de relargage dans $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,1\text{ M}$.

En superposant le spectre de Sg-Bim/24h à celui de Sg-Bim, on note la présence de bandes caractéristiques de BimH^+ , preuve que ce composé demeure toujours présent au sein du minéral argileux après 24 h de libération. Cependant, les intensités de ces bandes ont nettement diminué, conséquence de l'importante proportion de composé organique libérée.

Afin d'identifier la localisation de ces molécules de BimH^+ encore présentes au sein du matériau, une analyse par DRX de Sg-Bim a été réalisée après 24 h de libération (Figure 74).

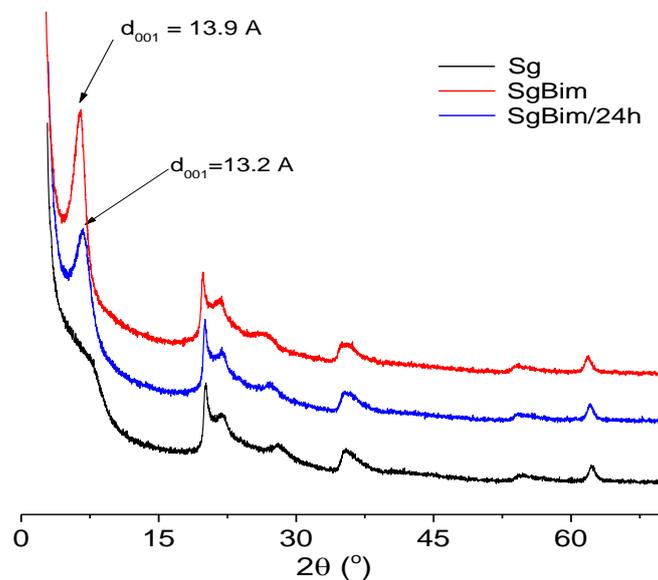


Figure 74 : Diffractogrammes des rayons X de Sg et de Sg-Bim avant et après 24 heures de relargage dans le sodium sulfate.

Le diffractogramme a une allure similaire à celle de Sg-Bim avec cependant un déplacement de la raie d_{001} de 13,9 Å à 13,2 Å. Deux informations essentielles peuvent être tirées de ces observations :

- les molécules de BimH^+ résiduelles sont essentiellement localisées dans l'espace interfoliaire, car la d_{001} de 13,2 Å demeure plus importante que celle de Sg (11,4 Å), confirmant la présence de BimH^+ intercalé ;
- la présence des pics caractéristiques de Sg sur le diffractogramme de Sg-Bim après 24 h de libération est la preuve que le processus de libération n'affecte la structure du minéral argileux qu'à travers le rapprochement des feuillets suite au départ d'une certaine proportion de composé organique.

Les données expérimentales enregistrées lors du suivi de la libération du Bim ont été simulées à l'aide de deux modèles de diffusion représentés à la Figure 75.

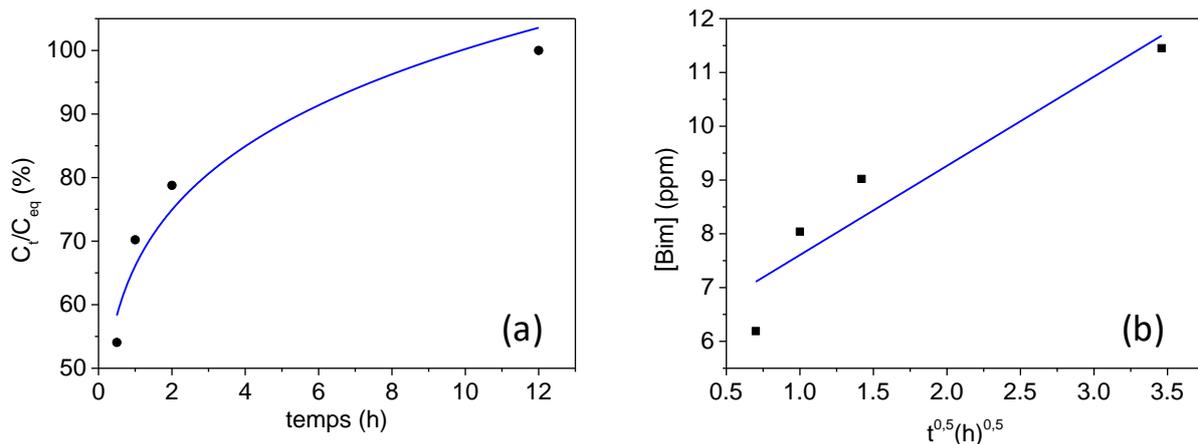


Figure 75 : Cinétique de relargage de Bim selon les modèles de Korsmeyer-Peppas (a) et d'Higuchi (b).

Les données expérimentales présentent une meilleure corrélation avec le modèle de Korsmeyer-Peppas ($R^2 = 0,94$), preuve qu'il est mieux indiqué pour l'interprétation des résultats. Par ailleurs, un coefficient de diffusion égal à 0,27 a été obtenu. Cette valeur inférieure à 0,43 montre d'après la littérature que la libération de Bim en solution par Sg-Bim se ferait suivant un processus de diffusion couplée à un autre phénomène physique. Ce phénomène est vraisemblablement le rapprochement des feuillets observé grâce à la DRX. L'application du modèle d'Higuchi (Figure 75 (b)) donne une corrélation pas suffisamment importante ($R^2 = 0,83$) pour justifier une interprétation raisonnable des données expérimentales.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail visait le développement de stratégies pour l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique et sodium sulfate à travers l'utilisation de matériaux hybrides synthétisés par encapsulation d'inhibiteurs de corrosion au sein d'un minéral argileux obtenu dans une localité camerounaise.

La fraction fine du minéral argileux (smectite) utilisée comme réservoir a été récupérée par sédimentation à partir de l'argile de Sabga. Les deux inhibiteurs de corrosion (dodécylamine (DA) et butylimidazole (Bim)) ont été par la suite intercalés sous forme cationique entre les feuillets de ce minéral argileux (Sg) comme l'ont confirmées les caractérisations par DRX, IRTF et analyse thermogravimétrique des matériaux composites préparés (Sg-DA et Sg-Bim).

Lors de l'utilisation de ces matériaux pour la protection du cuivre contre la corrosion en milieu acide nitrique 0,1 M dans le cas de Sg-DA et sodium sulfate 0,1 M dans le cas de Sg-Bim l'influence de quelques paramètres expérimentaux a été étudiée. L'étude du temps de libération ou de relargage de l'inhibiteur en solution par le matériau Sg-DA entre 0,5 h et 24 h montre que ce dernier libère une quantité maximale de DA au bout de 24 heures d'agitation dans une solution d'acide nitrique 0,1 M. Les pourcentages d'inhibition obtenus avec les courbes de polarisation au bout de 0,5 h et 24 h de libération sont respectivement de 57% et 86%. Une tendance identique est obtenue en spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette augmentation du pourcentage de protection montre une libération progressive de la DA en solution. Cette libération est en effet une diffusion confirmée par les modèles cinétiques de Korsmeyer-Peppas et d'Higuchi. Les ions dodécylammonium diffusent et s'adsorbent à la surface du cuivre sous forme de monocouche (adsorption de Langmuir). L'étude de l'influence de la température du milieu (entre 15 °C et 45 °C) a permis de conclure que cette adsorption est de nature physique. Un cas plus pratique à savoir l'étude gravimétrique a montré en effet que la quantité de DA libéré au bout de 24 heures peut protéger le cuivre pendant une durée au-delà de 28 jours d'immersion.

Le matériau Sg-Bim a montré également une action inhibitrice très intéressante sur le cuivre dans une solution corrosive de sodium sulfate 0,1 M. En effet l'étude du temps de relargage a montré que le cuivre s'anoblit avec le temps, car il y a une augmentation du potentiel de corrosion du métal de + 23 mV entre 0,5 h et 24 h. Ces observations ont été soutenues par la suite par la diminution progressive des densités de courant de corrosion (de 0,039 $\mu\text{A cm}^{-2}$ à 0,027 $\mu\text{A cm}^{-2}$) couplée à l'augmentation de la résistance de transfert de charge (278 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ à

453 k Ω cm²). Ces variations sont le résultat de la formation d'une couche barrière d'épaisseur de plus en plus considérable à la surface du cuivre réduisant de manière significative la dissolution de ce dernier. La formation d'une telle couche a été expliquée par la formation d'une liaison dative entre le doublet de l'atome d'azote du butylimidazole et les certains oxydes et hydroxydes de cuivre. Ces liaisons ne seraient pas assez rigides, car une augmentation de la température provoque une diminution du pourcentage d'inhibition du cuivre par le butylimidazole.

Il est envisagé dans la suite des travaux d'utiliser Sg-DA et Sg-Bim dans des formulations de peinture et autres revêtements pour la protection du cuivre. Des études pourront s'étendre dans l'utilisation de ces organoargiles pour la protection des aciers. Il serait également intéressant d'exploiter la stratégie développée pour encapsuler d'autres types d'inhibiteurs de corrosion dans l'espace interfoliaire des smectites.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer Science & Business Media, New York, 2010.
- [2] E. Ituen, V. Mkpene, E. Ekemini, Corrosion inhibition of X80 steel in simulated acid wash solution using glutathione and its blends: Experimental and theoretical studies, *Colloids Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects*, 578 (2019) 123597.
- [3] B. Popov, Corrosion engineering: principles and solved problems, Elsevier, 2015.
- [4] E. Stansbury, R. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM international, Ohio, 2000.
- [5] E. Durning, Corrosion atlas: A collection of illustrated case histories, Third ed., Elsevier, Netherlands, 2018.
- [6] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study, *NACE international*, 216 (2016) 2-3.
- [7] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, First ed., CRC press, Lausanne, 2007.
- [8] P. Schweitzer, Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties, Marcel Dekker, Inc, New York, 2003.
- [9] R. Francis, The corrosion of copper and its alloys: a practical guide for engineers, NACE International, Texas, 2010.
- [10] G. Kear, B. Barker, F. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corrosion Science*, 46 (2004) 109-135.
- [11] K. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids—A combined experimental and theoretical study, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3225-3234.
- [12] D. Ives, A. Rawson, Copper corrosion : electrochemical theory of general corrosion, *Journal of the Electrochemical Society*, 109 (1962) 458.
- [13] V. Sastri, Green corrosion inhibitors : theory and practice, John Wiley & Sons, New Jersey-USA, 2012.
- [14] M. Kendig, R. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion*, 59 (2003) 379-400.
- [15] M. Iannuzzi, G. Frankel, Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2371-2391.

- [16] X. Li, S. Deng, H. Fu, Sodium molybdate as a corrosion inhibitor for aluminium in H₃PO₄ solution, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2748-2753.
- [17] Y. Kuznetsov, J. Thomas, Organic inhibitors of corrosion of metals, Springer Science & Business Media, New York, 1996.
- [18] M. Quraishi, D. Chauhan, V. Saji, Heterocyclic organic corrosion inhibitors: principles and applications, Elsevier, Netherlands, 2020.
- [19] B. Ngouné, M. Pengou, A. Nouteza, C. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Performances of alkaloid extract from *Rauvolfia macrophylla* Stapf toward corrosion inhibition of C38 steel in acidic media, *ACS Omega*, 4 (2019) 9081-9091.
- [20] O. Wamba-Tchio, M. Pengou, A. Teillout, C. Baumier, I. Mbomekallé, P. De Oliveira, C. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Electrochemical study and experimental simulation of the synergistic effect of a formulation based on *Ficus pumila* Linn. Leaves extract and zinc sulfate on the XC38 steel corrosion inhibition in NaCl solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 919 (2022) 116553.
- [21] A. Fiala, A. Chibani, A. Darchen, A. Boulkamh, K. Djebbar, Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by ketene dithioacetal derivatives, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 9347-9356.
- [22] R. Tchoumene, G. Dedzo, E. Ngameni, Intercalation of 1, 2, 4-triazole in methanol modified-kaolinite: Application for copper corrosion inhibition in concentrated sodium chloride aqueous solution, *Journal of Solid State Chemistry*, 311 (2022) 123103.
- [23] A. Khramov, N. Voevodin, V. Balbyshev, M. Donley, Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Films*, 447 (2004) 549-557.
- [24] A. Aghzzaf, B. Rhouta, J. Steinmetz, E. Rocca, L. Aranda, A. Khalil, J. Yvon, L. Daoudi, Corrosion inhibitors based on chitosan-heptanoate modified beidellite, *Applied Clay Science*, 65 (2012) 173-178.
- [25] J. Falcón, F. Batista, I. Aoki, Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles, *Electrochimica Acta*, 124 (2014) 109-118.
- [26] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A. Mofidabadi, A. Mostafatabar, Benzimidazole loaded β -cyclodextrin as a novel anti-corrosion system; coupled experimental/computational assessments, *Journal of Colloid Interface Science*, 603 (2021) 716-727.
- [27] Y. Wang, D. Zhang, Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn–Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 1963-1968.

- [28] T. Hang, T. Truc, N. Duong, N. Pébère, M. Olivier, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, *Progress in Organic Coatings*, 74 (2012) 343-348.
- [29] E. Abdullayev, Y. Lvov, Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 6681-6687.
- [30] E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole, *ACS applied materials interfaces*, 1 (2009) 1437-1443.
- [31] M. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 438-462.
- [32] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, H. Bhatti, S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: a review, *Journal of Molecular Liquids*, 256 (2018) 395-407.
- [33] K. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, Electrochemical corrosion nomenclature (Recommendations 1988), *Pure Applied Chemistry*, 61 (1989) 19-22.
- [34] P. Marcus, Corrosion mechanisms in theory and practice, Third ed., CRC press, New York, 2011.
- [35] B. Baroux, La corrosion des métaux: passivité et corrosion localisée, Dunod, France, 2014.
- [36] C. Lemaitre, N. Pebere, D. Festy, Bio-deterioration of materials, EDP Sciences, France, 1998.
- [37] W. Hamilton, Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion, *Annual Review of Microbiology*, 39 (1985) 195-217.
- [38] D. Enning, J. Garrelfs, Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: new views of an old problem, *Applied Environmental Microbiology*, 80 (2014) 1226-1236.
- [39] K. Czeslaw, H. Kenichi, Tribocatalysis, Tribochemistry, Tribocorrosion, Jenni Stanford Publishing, Singapore, 2018.
- [40] A. Lopez-Ortega, R. Bayon, J. Arana, Evaluation of protective coatings for offshore applications. Corrosion and tribocorrosion behavior in synthetic seawater, *Surface Coatings Technology*, 349 (2018) 1083-1097.
- [41] P. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods, CRC press, London, 2009.
- [42] H. Uhlig, R. Revie, Corrosion and corrosion control, Fourth ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 1985.

- [43] A. Satapathy, G. Gunasekaran, S. Sahoo, K. Amit, P. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2848-2856.
- [44] M. Fontana, N. Greene, *Advances in corrosion science and technology*, Sixth ed., Springer, New York, 1970.
- [45] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, *Localized corrosion*, Les Editions de Physique, France, 1994.
- [46] R. Baboian, *Corrosion tests and standards: application and interpretation*, Second ed., ASTM international, Ohio, 2005.
- [47] G. Burstein, C. Liu, R. Souto, S. Vines, Origins of pitting corrosion, *Corrosion Engineering, Science Technology*, 39 (2004) 25-30.
- [48] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J. Celis, Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes, *Wear*, 256 (2004) 459-468.
- [49] J. Galvele, S. de De Micheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corrosion Science*, (1970) 795-807.
- [50] N. Saini, R. Kumar, H. Lgaz, R. Salghi, M. Chung, S. Kumar, S. Lata, Minified dose of urispas drug as better corrosion constraint for soft steel in sulphuric acid solution, *Journal of Molecular Liquids*, 269 (2018) 371-380.
- [51] G. Was, P. Ampornrat, G. Gupta, S. Teyseyre, E. West, T. Allen, K. Sridharan, L. Tan, Y. Chen, X. Ren, Corrosion and stress corrosion cracking in supercritical water, *Journal of Nuclear Materials*, 371 (2007) 176-201.
- [52] Y. Cheng, *Stress corrosion cracking of pipelines*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2013.
- [53] D. Féron, *Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater*, CRC Press, New York, 2007.
- [54] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, NACE international, Houston-Texas, 1974.
- [55] H. Strehblow, B. Titze, The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS, *Electrochimica Acta*, 25 (1980) 839-850.
- [56] U. Collisi, H. Strehblow, A photoelectrochemical study of passive copper in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial Electrochemistry*, 210 (1986) 213-227.

- [57] H. Lee, K. Nobe, Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2035.
- [58] C. Deslouis, O. Mattos, M. Musiani, B. Tribollet, Comments on mechanisms of copper electrodisolution in chloride media, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 2781-2783.
- [59] G. Kilinceker, H. Galip, The effects of acetate ions on electrochemical behavior of copper in chloride solutions, *Materials Chemistry Physics*, 110 (2008) 380-386.
- [60] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution : Steady-state investigation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 374-383.
- [61] M. Scendo, Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1584-1592.
- [62] M. Mihajlovic, M. Radovanovic, Z. Tasic, M. Antonijevic, Imidazole based compounds as copper corrosion inhibitors in seawater, *Journal of Molecular Liquids*, 225 (2017) 127-136.
- [63] G. Bech-Nielsen, M. Jaskula, I. Chorkendorff, J. Larsen, The initial behaviour of freshly etched copper in moderately acid, aerated chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 4279-4290.
- [64] J. Turnbull, R. Szukalo, D. Zagidulin, M. Biesinger, D. Shoesmith, The kinetics of copper corrosion in nitric acid, *Materials Corrosion*, 72 (2020) 348-360.
- [65] L. Shreir, G. Burstein, R. Jarman, *Corrosion : corrosion control*, Butterworth-Heinemann, United Kingdom, 1994.
- [66] J. Mandke, Corrosion causes most pipeline failures in Gulf of Mexico, *Oil Gas Journal*, 88 (1990).
- [67] G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza, Corrosion of copper alloys in flowing sea water: mechanism, and possibility of cathodic protection of condenser tubes in power stations, *Corrosion*, 34 (1978) 396-406.
- [68] K. De Baere, H. Verstraelen, P. Rigo, S. Van Passel, S. Lenaerts, G. Potters, Study on alternative approaches to corrosion protection of ballast tanks using an economic model, *Marine Structures*, 32 (2013) 1-17.
- [69] C. Wagner, W. Traud, "On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes," with a Perspective by F. Mansfeld, *Corrosion*, 62 (2006) 843.
- [70] J. Lédion, P. Blériot, *Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau*, Techniques de l'ingénieur, France, 2019.

- [71] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, in, Lyon, 2005, pp. 154.
- [72] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies, *Corrosion Science*, 92 (2015) 287-300.
- [73] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 1076-1084.
- [74] M. Masmoudi, C. Rahal, R. Abdelhedi, M. Khitouni, M. Bouaziz, Inhibitive action of stored olive mill wastewater on the corrosion of copper in a NaCl solution, *Royal Society Chemistry Advances*, 5 (2015) 101768-101775.
- [75] S. Marzorati, L. Verotta, S. Trasatti, Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes, *Molecules*, 24 (2019) 48.
- [76] A. Miralrio, A. Espinoza Vazquez, Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media : a review, *Processes*, 8 (2020) 942.
- [77] S. Alrefaee, K. Rhee, C. Verma, M. Quraishi, E. Ebenso, Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements, *Journal of Molecular Liquids*, 321 (2021) 114666.
- [78] A. Gurten, H. Keles, E. Bayol, F. Kandemirli, The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 27 (2015) 68-78.
- [79] R. Hassan, I. Zaafarany, Kinetics of corrosion inhibition of aluminum in acidic media by water-soluble natural polymeric pectates as anionic polyelectrolyte inhibitors, *Materials*, 6 (2013) 2436-2451.
- [80] Y. Jiang, J. Adams, D. Sun, Benzotriazole adsorption on Cu₂O (111) surfaces: a first-principles study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 12851-12857.
- [81] T. Kosec, I. Milosev, B. Pihlar, Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8863-8873.
- [82] E. Sherif, R. Erasmus, J. Comins, Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol, *Journal of Colloid Interface Science*, 306 (2007) 96-104.
- [83] M. Scendo, M. Hepel, Inhibiting properties of benzimidazole films for Cu (II)/Cu (I) reduction in chloride media studied by RDE and EQCN techniques, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613 (2008) 35-50.

- [84] G. Blustein, A. Di Sarli, J. Jaén, R. Romagnoli, B. Del Amo, Study of iron benzoate as a novel steel corrosion inhibitor pigment for protective paint films, *Corrosion Science*, 49 (2007) 4202-4231.
- [85] C. Dariva, A. Galio, Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications, *Developments in Corrosion Protection*, 16 (2014) 365-378.
- [86] N. Hackerman, Recent advances in understanding of organic inhibitors, *Corrosion*, 18 (1962) 332-337.
- [87] S. Sharma, A. Chaudhary, R. Singh, Gray chemistry verses Green chemistry: challenges and opportunities, *Rasayan Journal of Chemistry*, 1 (2008) 68-92.
- [88] E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, J. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503 (2001) 133-140.
- [89] A. El-Meligi, Corrosion preventive strategies as a crucial need for decreasing environmental pollution and saving economics, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2 (2010).
- [90] S. Haddadi, S. Ramazani, M. Mahdavian, P. Taheri, J. Mol, Fabrication and characterization of graphene-based carbon hollow spheres for encapsulation of organic corrosion inhibitors, *Chemical Engineering Journal*, 352 (2018) 909-922.
- [91] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Designing a novel targeted-release nano-container based on the silanized graphene oxide decorated with cerium acetylacetonate loaded beta-cyclodextrin (β -CD-CeA-MGO) for epoxy anti-corrosion coating, *Chemical Engineering Journal*, 400 (2020) 125860.
- [92] M. Yuan, J. Lu, G. Kong, Effect of SiO_2 : Na_2O molar ratio of sodium silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings, *Surface Coatings Technology*, 204 (2010) 1229-1235.
- [93] S. Guggenheim, R. Martin, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays clay minerals*, 43 (1995) 255-256.
- [94] S. Guggenheim, J. Adams, D. Bain, F. Bergaya, M. Brigatti, V. Drits, M. Formoso, E. Galán, T. Kogure, H. Stanjek, Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006, *Clays Clay minerals*, 54 (2006) 761-772.
- [95] S. Hendricks, Base Exchange of the Clay Mineral Montmorillonite for Organic Cations and its Dependence upon Adsorption due to van der Waals Forces, *The Journal of Physical Chemistry*, 45 (1941) 65-81.

- [96] D. Vinci, B. Dazas, E. Ferrage, M. Lanson, V. Magnin, N. Findling, B. Lanson, Influence of layer charge on hydration properties of synthetic octahedrally-charged Na-saturated trioctahedral swelling phyllosilicates, *Applied Clay Science*, 184 (2020) 105404.
- [97] M. Stadler, P. Schindler, Modeling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on calcium-montmorillonite, *Clays Clay Minerals*, 41 (1993) 288-296.
- [98] R. Pusch, R. Yong, Microstructure of smectite clays and engineering performance, Taylor & Francis, New York, 2006.
- [99] E. Ferrage, B. Lanson, B. Sakharov, V. Drits, Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns : Part I. Montmorillonite hydration properties, *American Mineralogist*, 90 (2005) 1358-1374.
- [100] E. Ferrage, Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives, *Clays Clay Minerals*, 64 (2016) 348-373.
- [101] I. Tonle, E. Ngameni, D. Njopwouo, C. Carteret, A. Walcarius, Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 4951-4961.
- [102] J. Yanké, G. Dedzo, E. Ngameni, Grafting of organophilic silane in the interlayer space of acid-treated smectite: Application to the direct electrochemical detection of glyphosate, *Applied Clay Science*, 188 (2020) 105513.
- [103] A. Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, Grafted palygorskite as containers of heptanoate for corrosion protection of steel in NaCl medium, *Corrosion Science*, 114 (2017) 88-95.
- [104] F. Bergaya, G. Lagaly, Handbook of clay science, Elsevier, United Kingdom, 2013.
- [105] R. Bouwe, I. Tonle, S. Letaief, E. Ngameni, C. Detellier, Structural characterisation of 1, 10-phenanthroline–montmorillonite intercalation compounds and their application as low-cost electrochemical sensors for Pb (II) detection at the sub-nanomolar level, *Applied clay Science*, 52 (2011) 258-265.
- [106] G. Ngassa, I. Tonle, A. Walcarius, E. Ngameni, One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb (II), *Applied clay science*, 99 (2014) 297-305.
- [107] H. Tcheumi, I. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode, *Talanta*, 81 (2010) 972-979.

- [108] T. Truc, T. Hang, V. Oanh, E. Dantras, C. Lacabanne, D. Oquab, N. Pébère, Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel, *Surface Coatings Technology*, 202 (2008) 4945-4951.
- [109] M. Izadi, T. Shahrabi, I. Mohammadi, B. Ramezanzadeh, Synthesis of impregnated Na⁺-montmorillonite as an eco-friendly inhibitive carrier and its subsequent protective effect on silane coated mild steel, *Progress in Organic Coatings*, 135 (2019) 135-147.
- [110] J. Yanke, G. Dedzo, E. Ngameni, Solvent Effect on the Grafting of an Organophilic Silane Onto Smectite-type Clay: Application as Electrode Modifiers for Pesticide Detection, *Electroanalysis*, 29 (2017) 1894-1902.
- [111] P. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded, Third ed., Marcel Dekker, Inc, New York, 2016.
- [112] G. Lagaly, M. Ogawa, I. Dékány, Clay mineral organic interactions, *Developments in Clay Science*, 1 (2006) 309-377.
- [113] A. Mandair, W. McWhinnie, P. Monsef-Mirzai, Charge transfer interactions in smectite clays, *Inorganica Chimica Acta*, 134 (1987) 99-103.
- [114] P. Patnaik, Dean's analytical chemistry handbook, Second ed., McGraw-Hill Education, New York, 2004.
- [115] G. Christian, P. Dasgupta, K. Schug, Analytical chemistry, Seventh ed., John Wiley & Sons, Texas, 2013.
- [116] J. Kenkel, Analytical chemistry for technicians, Third ed., CRC Press, Florida, 2002.
- [117] M. Brown, P. Gallagher, Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications, Elsevier, United Kingdom, 2011.
- [118] J. Geng, Q. Sun, Effects of high temperature treatment on physical-thermal properties of clay, *Thermochimica Acta*, 666 (2018) 148-155.
- [119] Q. Sun, W. Zhang, H. Qian, Effects of high temperature thermal treatment on the physical properties of clay, *Environmental Earth Sciences*, 75 (2016) 1-8.
- [120] C. Cao, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, *Corrosion Science*, 38 (1996) 2073-2082.
- [121] S. Harrington, T. Devine, Relation between the semiconducting properties of a passive film and reduction reaction rates, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) C154.
- [122] M. Stern, A. Geary, Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1957) 56.

- [123] J. Bockris, A. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry : fundamentals of electrochemistry*, Second ed., Kluwer/Plenum, New York, 2000.
- [124] B. Chang, S. Park, Electrochemical impedance spectroscopy, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3 (2010) 207.
- [125] V. Lvvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- [126] F. Ciucci, Modeling electrochemical impedance spectroscopy, *Current Opinion in Electrochemistry*, 13 (2019) 132-139.
- [127] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [128] S. Chung, J. Cheng, S. Chiou, H. Shih, EIS behavior of anodized zinc in chloride environments, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1249-1268.
- [129] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, Springer, New York, 2002.
- [130] E. Ituen, O. Akaranta, A. James, Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models : an overview, *Chemical Science International Journal*, 18 (2017) 1-34.
- [131] E. Ngameni, I. Tonlé, J. Apohkeng, R. Bouwé, A. Jieumboué, A. Walcarius, Permselective and preconcentration properties of a surfactant-intercalated clay modified electrode, *Electroanalysis*, 18 (2006) 2243-2250.
- [132] I. Odom, Smectite clay minerals : properties and uses, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 311 (1984) 391-409.
- [133] M. Ogawa, A. Hagiwara, T. Handa, C. Kato, K. Kuroda, Solid-state ion exchange reactions between homoionic-montmorillonites and organoammonium salts, *Journal of Porous Materials*, 1 (1995) 85-89.
- [134] G. Deffo, R. Temgoua, S. Mbokou, E. Njanja, I. Tonlé, E. Ngameni, A sensitive voltammetric analysis and detection of Alizarin Red S onto a glassy carbon electrode modified by an organosmectite, *Sensors International*, 2 (2021) 100126.
- [135] R. Frost, J. Kloprogge, Z. Ding, Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 58 (2002) 1657-1668.
- [136] F. Wolters, K. Emmerich, Thermal reactions of smectites—Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure, *Thermochimica Acta*, 462 (2007) 80-88.

- [137] Z. Malek, V. Balek, D. Garfinkel-Shweky, S. Yariv, The study of the dehydration and dehydroxylation of smectites by emanation thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis*, 48 (1997) 83-92.
- [138] G. Dedzo, B. Nguelo, I. Kenfack, E. Ngameni, C. Detellier, Molecular control of the functional and spatial interlayer environment of kaolinite by the grafting of selected pyridinium ionic liquids, *Applied Clay Science*, 143 (2017) 445-451.
- [139] G. Ngnie, G. Dedzo, A template approach for the multifunctionalization of the interlayer space of kaolinite, *Applied Clay Science*, 198 (2020) 105858.
- [140] J. Kucerik, M. Demyan, C. Siewert, Practical application of thermogravimetry in soil science, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 123 (2016) 2441-2450.
- [141] H. Ashassi-Sorkhabi, M. Majidi, K. Seyyedi, Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution, *Applied Surface Science*, 225 (2004) 176-185.
- [142] K. Barouni, A. Kassale, A. Albourine, O. Jbara, B. Hammouti, L. Bazzi, Amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid medium: Experimental and theoretical study, *Journal of Materials Environmental Science*, 5 (2014) 456-463.
- [143] K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine, S. El Issami, Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters*, 62 (2008) 3325-3327.
- [144] M. Hegazy, M. Zaky, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1333-1341.
- [145] X. Liu, P. Okafor, B. Jiang, H. Hu, Y. Zheng, Electrochemical Study on the Inhibition Effect of Phenanthroline and Its Cobalt Complex as Corrosion Inhibitors for Mild Steel, *Journal of Materials Engineering Performance*, 24 (2015) 3599-3606.
- [146] S. Abd El Wanees, Amines as inhibitors for corrosion of copper in nitric acid, *Anti-Corrosion Methods Materials*, 41 (1994) 3-7.
- [147] A. Doner, A. Yuce, G. Kardas, Inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on copper corrosion in acidic media, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 9709-9718.
- [148] A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali, F. Bentiss, Inhibitive properties and adsorption of purpald as a corrosion inhibitor for copper in nitric acid medium, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 2560-2568.
- [149] A. Zarrouk, B. Hammouti, S. Al-Deyab, R. Salghi, H. Zarrok, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole for protection of copper in nitric acid solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 5997-6011.

- [150] M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, F. Bentiss, Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 9267-9276.
- [151] S. Ghareba, S. Omanovic, 12-Aminododecanoic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 3890-3898.
- [152] G. Avci, Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry Physics*, 112 (2008) 234-238.
- [153] D. Yadav, D. Chauhan, I. Ahamad, M. Quraishi, Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline, *Royal Society Chemistry Advances*, 3 (2013) 632-646.
- [154] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion science*, 45 (2003) 33-58.
- [155] E. Ebenso, I. Obot, L. Murulana, Quinoline and its derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *International Journal of Electrochemical Science*, 5 (2010) 1574-1586.
- [156] M. Behpour, S. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibitive effect of some bis-N, S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1073-1082.
- [157] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion science*, 87 (2014) 27-39.
- [158] R. Korsmeyer, R. Gurny, E. Doelker, P. Buri, N. Peppas, Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers, *International Journal of Pharmaceutics*, 15 (1983) 25-35.
- [159] T. Higuchi, Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 52 (1963) 1145-1149.
- [160] M. Grassi, G. Grassi, Mathematical modelling and controlled drug delivery : matrix systems, *Current Drug Delivery*, 2 (2005) 97-116.
- [161] E. Hamed, Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy, *Materials Chemistry Physics*, 121 (2010) 70-76.

- [162] Y. Xu, S. Zhang, W. Li, L. Guo, S. Xu, L. Feng, L. Madkour, Experimental and theoretical investigations of some pyrazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on copper in sulfuric acid solution, *Applied Surface Science*, 459 (2018) 612-620.
- [163] P. Durainatarajan, M. Prabakaran, S. Ramesh, V. Periasamy, Surface protection of copper in 3% NaCl solution by using 1-(n-butyl) imidazole self-assembled monolayer, *Materials Today : Proceedings*, 5 (2018) 16226-16236.
- [164] G. Hultquist, M. Graham, P. Szakalos, G. Sproule, A. Rosengren, L. Grasjo, Hydrogen gas production during corrosion of copper by water, *Corrosion Science*, 53 (2011) 310-319.
- [165] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions, *Corrosion Science*, 47 (2005) 2778-2791.
- [166] G. Parks, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems, *Chemical Reviews*, 65 (1965) 177-198.

*COMMUNICATION ET
ARTICLES*

Communication et articles

Communication scientifique :

B. Matangouo, G. Kenne Dedzo, L. Dzene, C. P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Relargage du butylimidazole intercalé dans une smectite pour la protection du cuivre contre la corrosion, Journée de Chimie Analytique, 11^{ème} édition, Yaoundé - Cameroun, 24 – 26 Août 2022.

Articles scientifiques :

B. Matangouo, G. Kenne Dedzo, L. Dzene, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition, *Applied Clay Science*, 213 (2021) 106266.

B. Matangouo, G. Kenne Dedzo, L. Dzene, L. Josien, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Dodecylamine encapsulation in layered smectite clay mineral: Release and application for copper corrosion inhibition in 0.1 M nitric acid solution, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 180 (2023) 111427.



Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition

Baudelaire Matangou^a, Gustave Kenne Dedzo^{a,*}, Liva Dzene^b, Charles Péguy Nanseu-Njiki^a, Emmanuel Ngameni^a

^a Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, B.P. 812, Yaoundé, Cameroon

^b Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS UMR 7361, Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Copper corrosion
Smectite intercalation
Nanocontainer
Butylimidazole
Slow release

ABSTRACT

Butylimidazole (Bim) a well-known copper corrosion inhibitor was encapsulated in its cationic form, in a smectite type clay mineral (Sabga clay mineral (Sg)) by cation exchange of sodium cations located in the interlayer space of the layered clay mineral. Physicochemical characterization (XRD, FT-IR and TGA) revealed that Bim was intercalated (0.48 mmol per gram of hybrid material) in its cationic form. The intercalation was followed by an increase of the layer to layer distance from 11.4 Å to 13.9 Å. The composite material (Sg-Bim) was then applied as copper corrosion inhibitor in concentrated sodium sulphate solution (0.1 M) and experiments monitored electrochemically. For a given concentration of Sg-Bim, the corrosion potential increased as a function of time. The corrosion inhibition percentages obtained both by corrosion current densities (up to 80.7%) and charge transfer resistance (up to 87.0%) were found to increase with the release time. This confirmed that the clay mineral Sg effectively served as a nanocontainer for the encapsulation of Bim. Moreover, the release of Bim occurred gradually when the organoclay was immersed in concentrated saline solution. Investigations on the effect of temperature on the process confirmed that the action of released Bim against copper corrosion consisted in improving the stability of the Cu₂O protecting layer, according to a physisorption mechanism.

1. Introduction

There are several strategies to protect metals against corrosion. One of the most popular methods developed these last years is the use of corrosion inhibitors (Gece, 2008). Corrosion inhibitors are substances capable even at low concentration, to slow down the rate of metals degradation by disrupting the electrochemical mechanisms of corrosion. This is generally achieved by limiting the direct access of the corrosive substance to the metal surface. Inorganic compounds such as chromates were found to be the most effective corrosion inhibitors. Unfortunately, they exhibit high environmental toxicity (Yuan et al., 2010; Winkler et al., 2016; Tchio et al., 2020). Several works demonstrate that some organic compounds can act as corrosion inhibitors (Verma et al., 2020; Damej et al., 2021). When chosen wisely, they are efficient and by far less polluting than inorganic inhibitors. Some of these organic corrosion inhibitors are synthetic compounds whose productions are not eco-friendly. To address this drawback, less polluting plant extracts were successfully applied as corrosion inhibitors (Bidi et al., 2021; Ngouné

et al., 2019). However, their massive use is difficult to implement as significant environmental damages (massive use of fertilizers and pesticides amongst other) associated to the production of plants should be considered. The development of strategies to minimize the amount of organic inhibitors used for metals protection is an interesting alternative to reduce the environmental impact. One promising strategy is the encapsulation of corrosion inhibitors into microreactors. This approach allowed the control of the amount of inhibitor used, by releasing only the quantities necessary for optimal protection of the metal. In addition, it would be possible in very sophisticated systems to trigger the controlled release of the inhibitor according to the need of the system (Wang and Zhang, 2011; Aghzzaf et al., 2012).

While interesting, this approach is limited by the encapsulation devices available. The most common are organic nanovesicles (micelles, polymers, etc.), mesoporous silicas and layered double hydroxides (Truc et al., 2008; Aghzzaf et al., 2012). These reservoirs are synthetic materials and require the use of expensive and polluting chemicals for their synthesis. Nature is full of stable and robust structures that have showed

* Corresponding author.

E-mail address: kennegusto@yahoo.fr (G.K. Dedzo).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106266>

Received 11 May 2021; Received in revised form 7 July 2021; Accepted 18 August 2021

0169-1317/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

interesting results as nanocarriers. These are clay minerals such as halloysite, layered double hydroxide and smectites (Abdullayev and Lvov, 2010; Zhang et al., 2013; Tana et al., 2021). In the particular case of smectites, which are layered clay minerals, it is possible to take advantage of their swelling interlayer spaces to store various chemical species (Aranda et al., 1994; Ruiz-Hitzky and Casal, 1978). Moreover, several studies in the literature have already reported their use for the encapsulation of corrosion inhibitors (Abdullayev and Lvov, 2010; Zhang et al., 2013). Unfortunately, only cationic chemical species can be intercalated in significant amounts, since smectites are cation exchangers (Ngassa et al., 2014; Yanke et al., 2020). However, corrosion inhibitors (especially those used to protect copper) are mainly neutral compounds (Sherif, 2012; Qiang et al., 2017). Moreover, it is difficult to implement a strategy to avoid the fast release of the intercalated inhibitor once the composite material is introduced in the corrosive medium.

In this work, the intercalation of butylimidazole (Bim) (a compound recognized for its anticorrosive properties towards copper) in the interlayer space of a Cameroonian smectite is presented. The ability of the composite material to protect copper against corrosion in a Na₂SO₄ medium is subsequently studied, with emphasis on the controlled release of butylimidazole in the corrosive medium.

The strategy will consist in taking advantage of the basic properties of Bim to prepare butylimidazolium and therefore facilitating its intercalation in the interlayer space of the smectite by cationic exchange mechanism. In a concentrated Na₂SO₄ solution, the release of butylimidazole is expected to be favoured by the cationic exchange with sodium ions but also by the deprotonation of butylimidazolium, due to the acid-base equilibrium. Practically, once the composite material prepared and characterized by XRD, FTIR and TGA, its performance with respect to the protection of copper against corrosion will be evaluated by usual electrochemical methods (Open-circuit chronopotentiometry, polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy).

2. Material and methods

2.1. Chemicals

Butylimidazole (Bim) (98%) was obtained from Sigma Aldrich and anhydrous sodium sulphate (99%) from Acros Organics. All other chemicals were of analytical grade. Aqueous solutions were prepared using deionised water (18.2 MΩ cm).

The Sabga clay mineral used in this study was collected in Sabga deposit (North-West region of Cameroon in Central Africa) and was well-described elsewhere (Tonle et al., 2003). The clay contains mainly smectites and present a cationic exchange capacity of 78 cmol kg⁻¹ and specific surface area of 86 m² g⁻¹. The mineralogical composition showed mainly SiO₂ (63.4%), Al₂O₃ (15.6%), Fe₂O₃ (4.2%), MgO (0.2%), CaO (0.7%), Na₂O (0.4%), K₂O (2.3), TiO₂ (0.2%), (L.I. (13.8%) and trace amounts of P₂O₅ and MnO (Tonle et al., 2003). The copper rod (diameter of 4 mm) used as working electrode was of high purity, and adapted from a Tacussel copper based potentiometric electrode.

2.2. Clay mineral modification

The Na⁺-saturated Sabga clay (Sg) with particle size < 2 μm was obtained according to the procedure previously described in the literature (Yanke et al., 2017). Practically, 1 g of the fine fraction (< 2 μm) collected by sedimentation was dispersed in 100 mL of sodium chloride 1 M and stirred at ambient temperature for 24 h. The solid was separated by centrifugation and free sodium ions removed by successive centrifuge washing using deionised water, followed by dialysis.

In a round bottom flask, 100 mL of Bim 0.2 M and 100 mL of HCl 0.2 M were mixed to obtain 200 mL of BimH⁺ 0.1 M. 3 g of Sg was then dispersed in the solution and the mixture stirred for 3 days. The solid was then recovered by centrifugation (5000 rpm for 5 min) and washed

several times by centrifugation using deionised water. The solid was oven-dried overnight at 80 °C and the resulting material named Sg-Bim stored in a sealed vial for further use.

2.3. Characterization

XRD measurements were performed at room temperature on powder samples with a X'Pert Pro instrument from PANalytical (Malvern, United Kingdom) equipped with a PIXcel real-time multiple strip detector (active length = 3.347° 2θ) over the 2° – 70° (2θ) range, using CuKα radiation (λ = 1.542 Å). A step size of 0.013° (2θ) and a time per step of 218 s were applied for the measurements. The divergence slit, the anti-scatter slit, and the two Soller slits were 0.0625°, 0.125°, and 2.3°, respectively.

TGA analysis were performed on a Mettler – Toledo TGA/DSC1 LF1100 (Switzerland) in the temperature range 30 °C to 1000 °C at a heating rate of 10 °C•min⁻¹ in air flow (100 mL•min⁻¹).

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra (average of 40 consecutive scans) of the clay minerals were recorded on KBr pellets with a resolution of 4 cm⁻¹ on a Bruker Alpha spectrometer in transmission mode.

2.4. Corrosion inhibition experiments

Electrochemical monitoring of copper corrosion was performed in two steps:

- (i) Open circuit release of Bim in the sodium sulphate solution. During this step, a known amount of Sg-Bim was dispersed in 50 mL of a 0.1 M Na₂SO₄ solution and stirred for a set release time. Solid residue was then separated by centrifugation at 5000 rpm.
- (ii) Electrochemical monitoring of copper electrode corrosion. The liquid obtained in the previous step, consisting of 0.1 M Na₂SO₄ and released Bim was then used for corrosion inhibition experiments.

For the electrochemical monitoring of copper electrode corrosion, three types of experiments were performed, using a saturated calomel electrode as reference, a high surface graphite rod as counter electrode and a copper rod (4 mm diameter) as working electrode. The surface of the working electrode was polished with 4000 grade SiC paper and rinsed with deionised water. The unexposed lateral surface was protected from electrolyte infiltration by a Teflon tape. The electrodes were connected to a PGSTAT 12 Autolab, from Eco Chemie, monitored by the GPES software for potentiometric or galvanostatic measurements. The FRA software was used for the EIS experiments.

- Corrosion potential was determined by open circuit chronopotentiometry. The open circuit potential of the copper electrode was continuously measured as a function of the immersion time.
- Polarization curves were recorded after 1 h immersion of the electrode in corrosive solution to obtain a stable corrosion potential. Linear sweep voltammogram was then recorded at 1 mV s⁻¹ in the potential range – 0.4 V to 0.3 V. The corrosion efficiency (η_{J_{cor}}) was obtained from this experiment by using corrosion current densities obtained without or with corrosion inhibitor (J_{cor}⁰ and J_{cor}^{inh} respectively) using Eq. (1) (Harrington and Devine, 2009):

$$\eta_{J_{cor}} = \left(1 - \frac{J_{cor}^{inh}}{J_{cor}^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

- EIS experiments were performed in the frequency range 10 kHz to 10 mHz (with an applied amplitude of 10 mV).

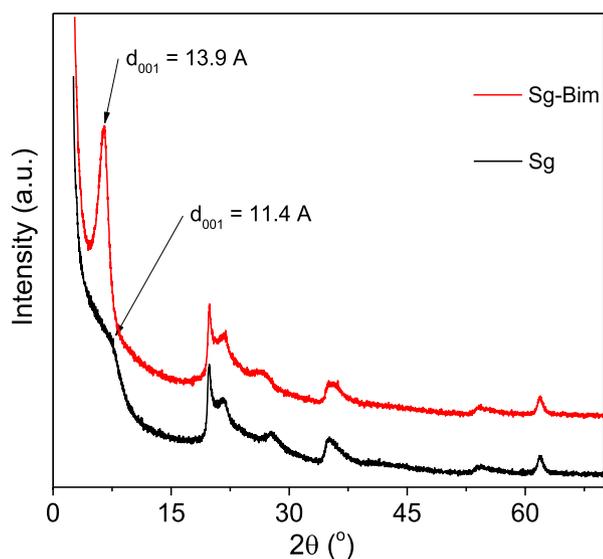


Fig. 1. Powder XRD patterns of Sg and Sg-Bim.

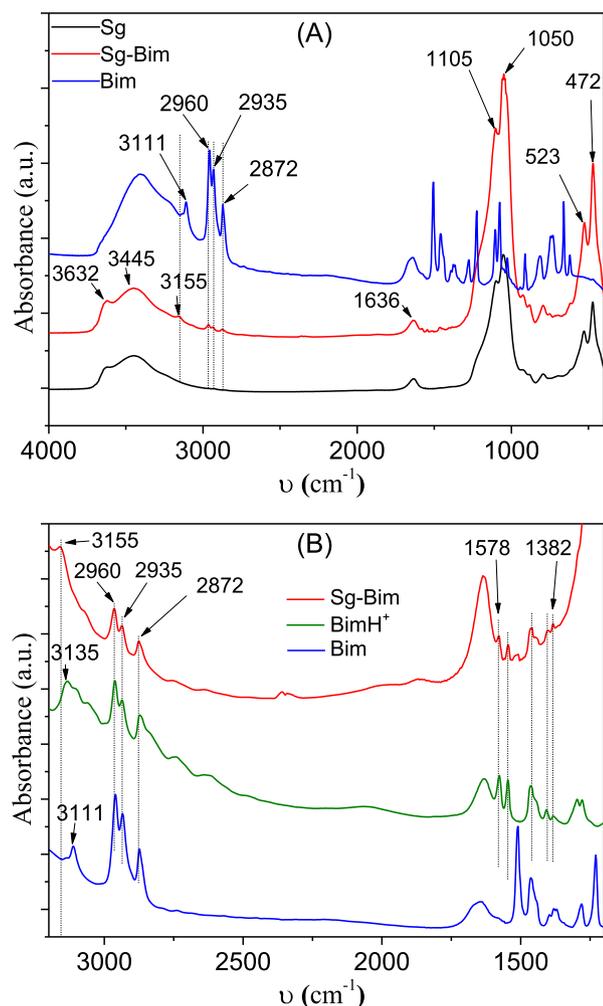


Fig. 2. (A) FTIR spectra of Sg, Sg-Bim and Bim in the range 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} . (B) FTIR spectra of Sg-Bim, BimH^+ and Bim in the range 3200 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} .

3. Results and discussion

3.1. Encapsulation of butylimidazole in the interlayer space of Sabga clay (Sg)

The modification of the clay mineral by butylimidazole (Bim) was followed by XRD, TGA and FTIR spectroscopy.

XRD traces of the Na^+ -exchanged Sabga clay mineral before and after modification by Bim are depicted in Fig. 1.

The XRD traces of Sg displayed a d_{001} -value of 11.4 \AA , characteristic of hydrated sodium ions present in the interlayer space (Ferrage et al., 2005). After reaction with Bim, the peak of the 001 diffraction plane became more intense and much better defined, which characterized a more regular stacking. This phenomenon was due to the organophilic property of Bim, less sensitive to atmospheric humidity changes. These functionalized surfaces subsequently serve as directing agents that promote layers aggregation. In addition, the d_{001} increases substantially (13.9 \AA). This change in the average basal distance indicated the insertion of a compound in the interlayer space. This increase of d_{001} of 2.5 \AA would indicate that Bim preferentially adopts a planar orientation between the layers of Sg.

FTIR spectra of Sg and Sg-Bim are presented in Fig. 2 (A). The spectrum of Sg shows the characteristic bands of smectites: stretching vibration band of structural O—H at 3632 cm^{-1} , vibration bands of Si—O at 1105 cm^{-1} and 1050 cm^{-1} . The broad and intense band at 3450 cm^{-1} and that at 1640 cm^{-1} were assigned to the vibrations (stretching and bending respectively) of water molecules adsorbed on the external surfaces or present in the interlayer space of the clay mineral (Yanke et al., 2017; Yanke et al., 2020). In addition to these characteristic bands, Sg-Bim presents three well-defined bands at 2960 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} and 2872 cm^{-1} due to the stretching vibrations of C—Hs of the butyl group of Bim. The presence of the vibration band of the C—H located on the imidazole ring at 3108 cm^{-1} was also observed. The vibration bands of the aliphatic C—H present wave numbers equivalent to those obtained on pure Bim (Fig. 2 (A)).

In the particular case of the C—Hs of the imidazole ring, a strong displacement of the band (up to 44 cm^{-1}) was observed once adsorbed on the clay mineral (From 3111 cm^{-1} for Bim to 3155 cm^{-1} for Sg-Bim). Significant differences were also observed in the range 1600 cm^{-1} to 400 cm^{-1} . These differences can be explained by the strong interactions between these groups and the functionalities of the clay mineral, leading to the modification of the vibration frequency of the C—H bond of the imidazole ring. The protonation of Bim during the preparation of the material could also explain the phenomenon. To verify the last hypothesis, the FTIR spectrum of “pure” protonated Bim (BimH^+) using an equimolar amount of HCl was recorded (full spectrum presented in Fig. S01). Fig. 2 (B) shows the superposition of the spectra of Sg-Bim,

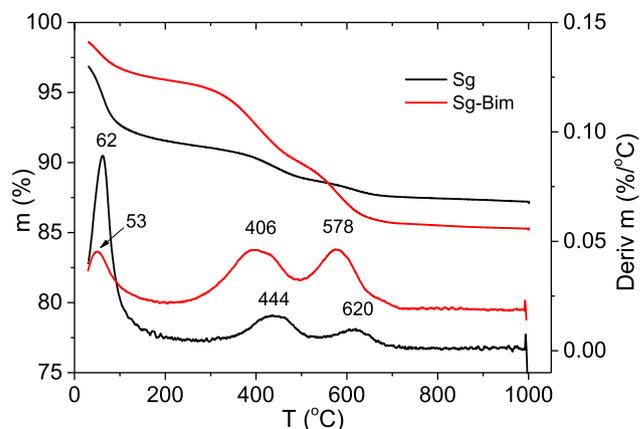
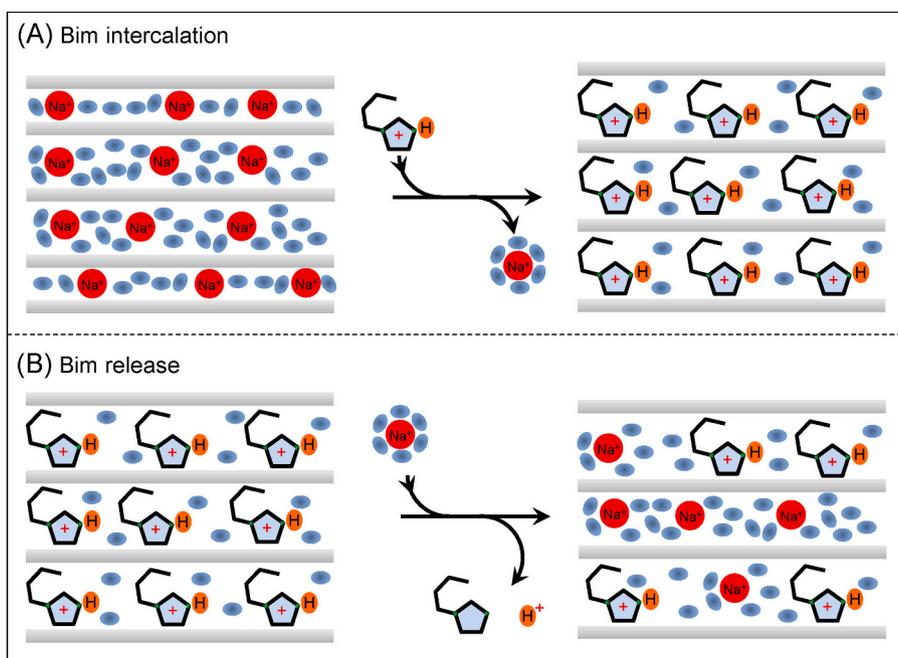


Fig. 3. TGA traces and derivative curves recorded under air of Sg and Sg-Bim.



Scheme 1. (A) BimH⁺ intercalation and (B) BimH⁺ release following a guest-host displacement mechanism.

Bim and BimH⁺ in the range 3200 cm⁻¹ to 1200 cm⁻¹. Surprisingly, regardless of the C—H vibration bands of the aliphatic carbons (between 2960 cm⁻¹ and 2872 cm⁻¹), Bim and BimH⁺ displayed completely different spectra. This is the proof that the protonation of the imidazole ring strongly modifies the vibration frequencies of the bonds directly involved in this cycle (named C=C, C=N and C—H).

On the spectrum of Sg-Bim in the range 1600 cm⁻¹ to 1200 cm⁻¹, new vibration bands appear and were perfectly superimposed on those of BimH⁺. This is the proof that Bim intercalates within Sg layers mainly in its protonated form (BimH⁺). Moreover, the displacement of the vibration band associated to the imidazole ring C—H was observed on BimH⁺ (from 3111 cm⁻¹ to 3135 cm⁻¹). However, this displacement remains less important compared to that observed on Sg-Bim (3155 cm⁻¹). This suggests that the C—H vibration band of the imidazole ring is affected both by protonation and the interactions with the clay mineral functionalities.

The TGA traces (as well as the derived curves) of the clay mineral before and after modification are plotted in Fig. 3. Sg displays three mass losses. The first centered at 62 °C (8.4%) corresponds to the loss of surface and intercalated water molecules. This significant mass loss reflects the strong hydrophilic character of Sg. This higher value compared to those usually reported in the literature is certainly due to the important humidity of the environment during the analyses. This result is in perfect agreement with the important d₀₀₁-value obtained during XRD characterization. The two successive mass losses with maximums at 444 °C and 620 °C are assigned to the dehydroxylation of the clay mineral. This two-step dehydroxylation is a characteristic of smectites which present both cis and trans-vacant configuration in the octahedral sheet (which is the case of Sg). It explains then the different amounts of energy needed to achieve dehydroxylation.

Sg-Bim also presents three mass losses. Dehydration occurs at 53 °C (4.1%). This mass loss two times less important than that recorded on Sg, reflects a decrease of the hydrophilicity of the material after modification. Bim being a very water-soluble compound, this result could also be explained by considering the intercalation of BimH⁺ in the interlayer space of Sg which leads to substitution of hydrated Na⁺ ions. Therefore, intercalation would occur not only with a loss of the interlayer cations, but also a loss of most of the water molecules surrounding these cations.

Scheme 1 (A) illustrates the intercalation process of BimH⁺. The two

other mass loss events (406 °C and 578 °C) shifted to lower temperatures compared to pristine Sg sample. They could be attributed to the intercalation of Bim. The event with maximum at 406 °C comprises the decomposition of Bim. One should note that Bim's mass loss occurs at a temperature largely above its boiling point (244.8 °C). Such thermal stability is due to the strong interactions between this compound and the clay mineral. Such behaviour is frequent after the intercalation of organic compounds in the interlayer space of layered clay minerals (Ngnie and Dedzo, 2020; Dedzo et al., 2017).

TGA analysis can be used for the accurate quantification of some organic modifiers. Since Bim can be completely degraded during carbonization, it is possible from the residual mass obtained at the end of the analysis (obtained after complete combustion at 1000 °C) to determine the amount of modifier initially present in the sample based on Eq. (2).

$$m = \frac{m_{200} \cdot m_{Sg(1000)} - m_{(1000)}}{m_{Sg(200)}} \quad (2)$$

where m (%) represents the mass percentage of Bim, m₂₀₀ (%) and m_{Sg(200)} (%) the mass percentages of Sg-Bim and Sg respectively after the loss of physisorbed water (at 200 °C), m₍₁₀₀₀₎ and m_{Sg(1000)} the mass percentages of Sg-Bim and Sg respectively at the end of thermogravimetric analysis (complete carbonization/dehydroxylation at 1000 °C). As a result, Sg-Bim contains 6.1% of Bim, corresponding to 0.48 mmol/g of initial hybrid material.

3.2. Application for copper corrosion inhibition in concentrated aqueous sodium sulphate solution

The effect of Bim against copper corrosion in a corrosive saline environment is well recognized (Durainatarajan et al., 2018). Preliminary experiments using Bim as copper corrosion inhibitor in a 0.1 M sodium sulphate solution confirmed this efficiency (Fig. S01 shows the variation of the inhibition percentage of the copper electrode as a function of Bim concentration in a 0.1 M Na₂SO₄ solution).

In this work, Bim molecules intercalated in the interlayer space of the Sabga clay were released in a corrosive environment in order to protect a copper rod against corrosion. The corrosion process was followed by electrochemistry. The experimental parameters such as release time,

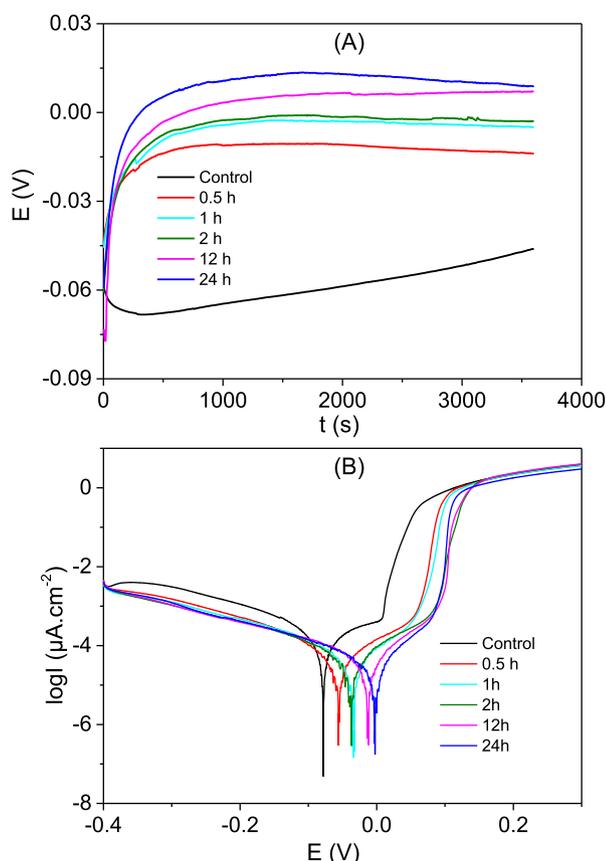


Fig. 4. (A) Variation of the corrosion potential of copper electrode as a function of immersion time for different Bim release times from Sg-Bim. (B) Polarization curves plotted after 1 h of immersion in the electrolytic solution, at a scanning rate of $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ for different Bim release times from Sg-Bim. The release and electrochemical measurements were performed in a $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution.

amount of inhibitor and temperature were varied in order to study the corrosion inhibition process.

3.2.1. Effect of the release time of Bim on copper corrosion inhibition

3.2.1.1. Corrosion potential. The real time measurement of the corrosion potential of copper electrode as a function of immersion time was performed for different Bim release times from Sg-Bim (Fig. 4 (A)).

The fast decrease of the corrosion potential in the absence of Sg-Bim, just after the immersion of the copper electrode, was assigned to the dissolution of the copper oxide layer initially present. The dissolution was the consequence of the action of the sulphate anions present in the corrosive medium (Hamed, 2010). The trends of curves obtained when using Sg-Bim showed different tendencies. During the first 15 min, the potential increase indicated the gradual stabilization of the oxide layer

Table 1

Electrochemical parameters obtained from polarization curves plotted during the study of the effect of Bim release time.

| | J_{cor} | [Bim] | b_a | b_c | R_p | η_{corr} |
|---------|---------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|----------------------|
| | ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | (mg L^{-1}) | (mV/dec) | (mV/dec) | ($\times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$) | (%) |
| Control | 0.140 | – | 160.3 | 111.0 | 1.42 | – |
| 0.5 h | 0.039 | 6.19 | 100.9 | 104.9 | 4.20 | 72.14 |
| 1 h | 0.034 | 8.04 | 86.0 | 103.3 | 4.34 | 75.71 |
| 2 h | 0.032 | 9.02 | 71.0 | 113.0 | 4.70 | 77.14 |
| 12 h | 0.028 | 11.62 | 75.3 | 130.2 | 5.35 | 80.00 |
| 24 h | 0.027 | 12.45 | 87.2 | 109.1 | 5.45 | 80.70 |

initially present. This was followed by an almost stationary state due to the achievement of a constant corrosion rate. The potential at these stationary states represent the corrosion potentials. In the absence of Sg-Bim, after 1 h of immersion in sodium sulphate solution, the open circuit corrosion potential reported was -46 mV . In the presence of Sg-Bim, this potential increased with the release time to reach a maximum value of 9 mV after 24 h. This increase reflected the metal protection against corrosion, due to the presence of Bim released in solution by the hybrid material Sg-Bim. This first result suggested that Bim is effectively released from Sg-Bim when dispersed in the sodium sulfate solution. Furthermore, the amount of Bim in solution increased with the release time.

To confirm this hypothesis, FTIR of the material after 24 h release was recorded (Fig. S02). It was found that the absorption bands of BimH^+ were still present but were by far less intense. This proved that after 24 h, large amounts of Bim were released in solution. Surprisingly, the XRD traces (Fig. S03) of Sg-Bim after 24 h of release (Sg-Bim/24 h) presented a d_{001} -value closed to that of Sg-Bim (13.9 \AA). This suggested that there was a partial removal of intercalated Bim, but not important enough to promote the collapse of adjacent layers. Scheme 1 (B) represents the exchange process during the release and the probable arrangement of BimH^+ in the interlayer space before and after the release.

3.2.1.2. Polarization curves. More accurate and quantitative corrosion parameters were obtained from polarization curves (plotted after 1 h of immersion in a $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution, at a scanning rate of 1 mV s^{-1}) recorded for release times ranging between 0.5 h and 24 h.

All the curves displayed the same trend and were subdivided into four distinct sections (Pourbaix, 1974; Scendo, 2008):

(i) The cathodic branch characterized by oxygen reduction at the electrode surface according to Eq. (3);



(ii) The first plateau of the anodic branch assigned to copper oxidation to yield Cu(I) according to Eq. (4).



The reaction of Cu^+ with HO^- , followed by dehydration yielded Cu_2O . Thus, Eqs. (3) and (4) can be summarized as the formation of Cu_2O following copper oxidation by dissolved oxygen according to Eq. (5);



(iii) The fast oxidation that follows the formation of the first plateau was associated to the oxidation of Cu_2O to CuO by dissolved oxygen according to the general Eq. (6).



(iv) The second plateau formed thereafter is a diffusion plateau limited by the constant formation of CuO .

In the presence of Sg-Bim, both cathodic and anodic currents were less important compared to the signal recorded without the inhibitor. Sg-Bim can thus be considered as a mixed inhibitor (cathodic and mostly anodic inhibitor) (Hamed, 2010; Xu et al., 2018), due to its ability to promote the formation of a strong protective film capable to reduce the rate of copper oxidation and prevent the access of oxygen to the metal surface. One can assume that the presence of Bim in solution stabilizes the Cu_2O film, which is much more effective than CuO for protecting the metal against corrosion. The positive effect of Bim on protection was

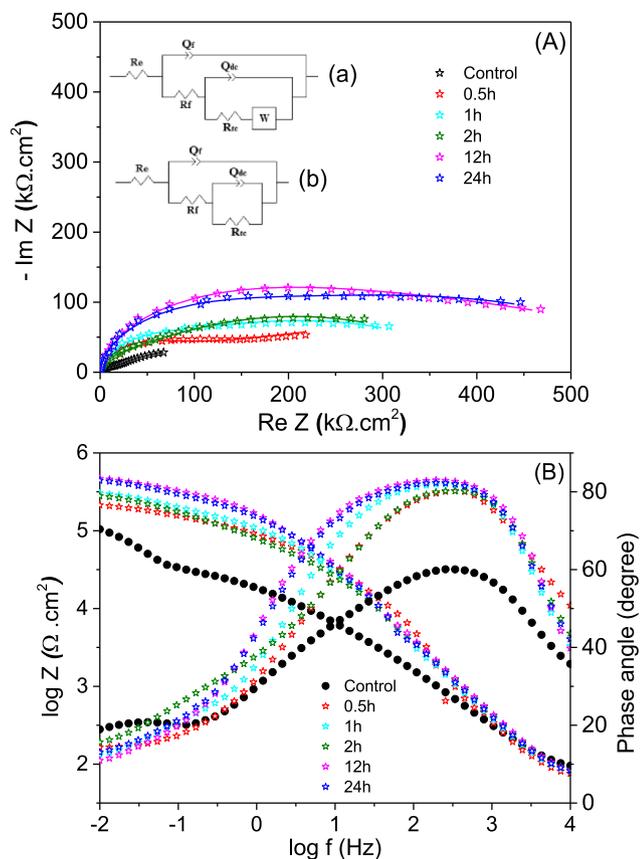


Fig. 5. (A) Nyquist and (B) Bode diagrams plotted in the frequency range 10 kHz to 10 mHz for different Bim release times from Sg-Bim. The release and electrochemical measurements were performed in a 0.1 M Na_2SO_4 solution. The equivalent electrical circuits used for data fitting (plain lines of (A)) in Control (a) and Sg-Bim release (b) experiments are presented as Inset in (A).

further confirmed by the overvoltage required to oxidize Cu_2O to CuO in the presence of inhibitor. Of course, these phenomena become much more important for higher release times (increasingly important amounts of Bim in solution).

For a quantitative analysis of these potentiodynamic curves, a series of parameters (corrosion current densities (j_{cor}), anodic and cathodic Tafel slopes (b_a and b_c) and polarization resistances (R_p)) were extracted and summarized in Table 1.

After 30 min of release, the corrosion current was 3.5 times less important (corresponding to an inhibition percentage of 72.1%). This is a proof that Bim is effectively released in solution and protects copper against corrosion. The corrosion current density thus gradually decreases with the release time, but with slower rate. After 24 h, the inhibition percentage was 80.7%. On the other hand, as expected, the polarization resistance increases (from $1.42 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ to $5.45 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$) with the release time.

Using the corrosion current variation curve obtained when the effect of controlled amounts of Bim was evaluated during corrosion experiments as a standard curve (Equation as inset of Fig. S01), the amounts of Bim released by Sg-Bim as a function of time were determined and presented in Table 1. After only 30 min, the amount of Bim released was equivalent to 6.19 mg L^{-1} . After 24 h, the amount released increases by a factor of 2 (12.45 mg L^{-1}). This result is another direct proof of the release of Bim from Sg-Bim, as a function of time.

3.2.1.3. Electrochemical impedance spectroscopy. Fig. 5 (A) depicts the Nyquist diagrams, recorded after 1 h of immersion in the absence and in the presence of Bim in 0.1 M Na_2SO_4 medium for various release times. The diagrams showed capacitive loops at high frequency and a Warburg

Table 2

Electrochemical parameters obtained from EIS data during the study of the effect of Bim release time.

| | R_{ct} (k Ω) | $Q_f \times 10^{-6}$ ($\text{S}^{\text{ctf}} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | $Q_{dl} \times 10^{-6}$ ($\text{S}^{\text{adl}} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | α_{dl} | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | $\chi^2 \times 10^{-3}$ | η_{Ret} (%) |
|---------|---------------------------|---|--|--------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Control | 58.78 ± 0.03 | 8.454 \pm 0.006 | 83.67 ± 0.02 | 0.58 ± 0.06 | 265 \pm 63 | 3.1 | – |
| 0.5 h | 278.4 ± 0.5 | 0.732 \pm 0.001 | 9.572 ± 0.005 | 0.64 ± 0.03 | 16.6 ± 0.9 | 2.8 | 78.9 ± 0.4 |
| 1 h | 312.9 ± 0.2 | 0.5817 ± 0.0004 | 6.154 ± 0.004 | 0.73 ± 0.06 | 7.8 \pm 0.6 | 6.9 | 81.2 ± 0.2 |
| 2 h | 356.10 ± 0.09 | 0.513 \pm 0.001 | 5.863 ± 0.002 | 0.77 ± 0.04 | 7.3 \pm 0.4 | 3.9 | 83.49 ± 0.04 |
| 12 h | 406.5 ± 0.1 | 0.4721 ± 0.0003 | 5.813 ± 0.003 | 0.82 ± 0.05 | 7.0 \pm 0.4 | 5.2 | 85.54 ± 0.04 |
| 24 h | 452.6 ± 0.1 | 0.5208 ± 0.0002 | 4.831 ± 0.002 | 0.81 ± 0.05 | 5.8 \pm 0.3 | 4.7 | 87.01 ± 0.04 |

impedance at low frequencies (case of the control experiment without Sg-Bim). The loop at high frequency can be attributed to the charge transfer at the metal surface. The diameter of the high frequency loop increases with the amount of Sg-Bim used and the release time applied. This indicates that the protection of the metal against corrosion increases with the release time as indicated by the analysis of the polarization curves. Without inhibitor, the Bode diagram (Fig. 5 (B)) shows the presence of two time constants (the first around 1000 Hz and the second around 0.1 Hz). In the presence of Bim, only the time constant at high frequency (around 1000 Hz) was observed and assigned to a charge transfer.

The non-appearance of the second time constant at low frequency was explained by the poor diffusion of corrosive species through the less porous protective layer (probably a mixture of Cu_2O and Bim) (Zarrouk et al., 2013; Bozorg et al., 2014; Hachelef et al., 2017).

For a more precise interpretation of the observed phenomena without inhibitor, the EIS data were simulated by considering an electrical circuit (circuit (a) of Fig. 5 (A)) describing a charge transfer coupled to a diffusion process (Van Ingelgem et al., 2007). In the presence of Bim, the diffusion process was minimized by removing the Warburg component in the equivalent electrical circuit (circuit (b) of Fig. 5 (A)). The constant obtained from simulation (Fitting curves of Fig. 5 (A)) using these two electrical circuits are presented in Table 2.

These data were used to calculate both the inhibitory efficiency η_{Ret} and the double layer capacity C_{dl} (F.cm^{-2}) from Eqs. (7) and (8) (Harrington and Devine, 2009):

$$\eta_{Ret} = \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}^{inh}}\right) 100 \quad (7)$$

$$C_{dl} = (Q_{dl} R_{ct}^{1-\alpha_{dl}})^{1/\alpha_{dl}} \quad (8)$$

R_{ct}^0 and R_{ct}^{inh} (ohm) represent respectively the charge transfer resistance obtained without inhibitor and in the presence of inhibitor, Q_{dl} ($\text{S}^{\text{adl}} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) and α_{dl} are respectively the constant phase elements and the homogeneity parameter associated to the double layer.

The increase of R_{ct} and decrease of C_{dl} (indicating the increase of the efficiency of the protective layer) in the presence of increasing amounts of Bim, indicate an improvement of the effectiveness of the protection against corrosion.

The values of the inhibitory efficiency obtained from the charge transfer resistances are greater (maximum of 87.0%) compared to that

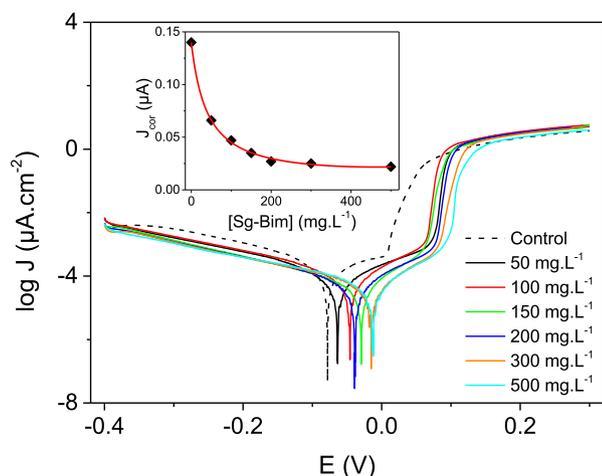


Fig. 6. Polarization curves plotted after 1 h of immersion in the electrolytic solution, at a scanning rate of $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ for different Sg-Bim concentrations. The release and electrochemical measurements were performed in a $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution and the release time set at 24 h. Inset, variation of corrosion current density against Sg-Bim concentration.

determined from the corrosion currents (Maximum of 80.7%). However, the overall trend is similar: significant increase of the inhibitory efficiency as a function of release time for a given amount of Sg-Bim dispersed in solution.

3.2.2. Effect of the amount of Sg-Bim in copper corrosion

The effect of the amount of Sg-Bim used for Cu inhibition in $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution was investigated. The release time was kept constant at 24 h. Fig. 6 shows the polarization curves obtained for Sg-Bim concentrations ranging between 50 mg L^{-1} and 500 mg L^{-1} as well as the variation of corrosion current densities against the concentration of the

organoclay used. Electrochemical parameters obtained from these curves are summarized in Table S01.

Generally, the curves recorded in the presence of inhibitor displayed similar trend and showed anodic and cathodic currents below those of the curve recorded without inhibitor. Furthermore, the corrosion currents decrease sharply with the amount of Sg-Bim used. Above 200 mg L^{-1} , this decrease becomes less important. This indicates an optimal protection of the metal above this concentration for the experimental conditions used. The corrosion current density decreases as the inhibitor concentration increases. This indicates an overall improvement of the protection of the metal against corrosion.

These results confirm once again that Sg-Bim effectively releases the inhibitor in the corrosive solution and that this compound is effective in protecting copper against corrosion in concentrated sulphate medium. On the other hand, for equivalent times, a large mass of Sg-Bim releases more corrosion inhibitor. This is proof that the clay mineral Sg-Bim serves as a reservoir for the encapsulation of Bim.

3.2.3. Effect of temperature on the efficiency of Sg-Bim in copper corrosion

The effect of temperature on the corrosion process was evaluated in order to determine thermodynamic parameters allowing the elucidation of the nature of interactions between Bim and the protective layer (Fig. 7). Electrochemical parameters obtained from these curves are summarized in Table S02. Sg-Bim concentration of 200 mg L^{-1} and a release time of 24 h were set for this study.

Both in the absence and in the presence of Sg-Bim, the corrosion current densities increase with temperature. In the absence of inhibitor, thermal agitation following temperature increase tends to weaken the protective film on the surface of the metal and at the same time prevents its formation at a sufficient rate to protect the copper rod against corrosion.

In the presence of inhibitor, the thermal agitation also renders difficult the adsorption of Bim onto copper oxides present on the metal surface. This reflects the physical nature of the adsorption

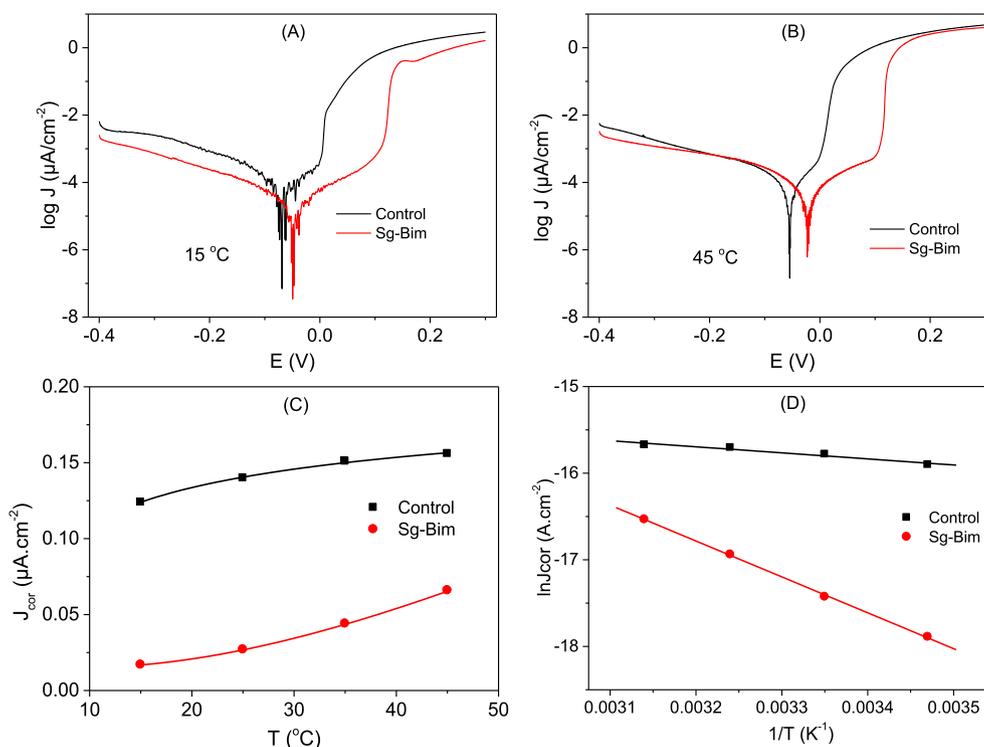


Fig. 7. Comparison of the polarization curves recorded after 1 h of immersion in the electrolytic solution at a scanning rate of $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ without or with Sg-Bim (200 mg L^{-1}) at $15\text{ }^\circ\text{C}$ (A) and $45\text{ }^\circ\text{C}$ (B). The release and electrochemical measurements were performed in a $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution and the release time set at 24 h. (C) Variation of the corrosion current density against temperature. (D) Arrhenius plots without or with Sg-Bim (200 mg L^{-1}).

(physisorption) of Bim on the surface of copper oxides (Hamed, 2010). Indeed, physisorption is a consequence of Van der Waals-type interactions between the surface of the metal oxide layer and the Bim molecules (Landolt, 2007). These interactions are very sensitive to thermal agitation and break down as soon as it increases.

The corrosion current can be expressed as a function of the activation energy using an equation similar to that of Arrhenius (Hamed, 2010; Ngouné et al., 2019) (Eq. (9)).

$$J_{cor} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

where A represents the Arrhenius constant, E_a (J mol^{-1}) the activation energy, R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) the ideal gas constant and T (K) the temperature.

The value of E_a in the presence of inhibitor ($34.44 \text{ kJ mol}^{-1}$) was approximately six times greater than that obtained in the absence of inhibitor (5.82 kJ mol^{-1}). This result confirms once again that physisorption is the mechanism of adsorption of Bim at the surface of copper in this study (Scendo, 2005).

4. Conclusion

Butylimidazole (Bim) was successfully intercalated in the interlayer space of a Cameroonian smectite clay mineral by the guest displacement of exchangeable hydrated sodium ions. The material (Sg-Bim) was successfully applied as a copper corrosion inhibitor in concentrated sodium sulfate medium (0.1 M). Once dispersed in the corrosive medium, butylimidazolium was gradually replaced by the cations of the saline solution (Na^+ in the present case). This exchange was favoured by the large concentration gradient of sodium and butylimidazolium, existing between the solid (Sg-Bim) and the liquid phase (Na_2SO_4 solution). Thus, it was the Bim released in solution that protected the copper against corrosion from sulfate ions. This work offers many possibilities for the use of smectites as nanocontainers for the encapsulation of neutral corrosion inhibitors.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

AUF (Agence Universitaire de la Francophonie) is acknowledged for the grant AUF DRACGL-2017-006 offered to C.P. Nansou-Njiki. The authors also acknowledge the International Science Program (ISP) – Sweden through funding provided to the African Network of Electro-analytical Chemists (ANEC). XRD and TG experiments were performed on the technical platforms of IS2M. The authors are grateful to Laure Michelin and Habiba Nouali for their contributions.

Appendix A. Supplementary data

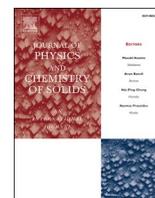
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106266>.

References

- Abdullayev, E., Lvov, Y., 2010. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers. *J. Mater. Chem.* 20, 6681–6687.
- Aghzaf, A.A., Rhouta, B., Steinmetz, J., Rocca, E., Aranda, L., Khalil, A., Yvon, J., Daoudi, L., 2012. Corrosion inhibitors based on chitosan-heptanoate modified beidellite. *Appl. Clay Sci.* 65, 173–178.
- Aranda, P., Casal, B., Fripiat, J.J., Ruiz-Hitzky, E., 1994. Intercalation of macrocyclic compounds (crown ethers and cryptands) into 2:1 phyllosilicates. Stability and calorimetric study. *Langmuir* 10, 1207–1212.

- Bidi, M.A., Azadi, M., Rassouli, M., 2021. An enhancement on corrosion resistance of low carbon steel by a novel bio-inhibitor (leech extract) in the H_2SO_4 solution. *Surf. Interf.* 24, 101159.
- Bozorg, M., Farahani, T.S., Neshati, J., Chaghazardi, Z., Mohammadi, Z.G., 2014. Myrtus communis as green inhibitor of copper corrosion in sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 4295–4303.
- Damej, M., Kaya, S., Ibrahim, B.E., Lee, H., Molhi, A., Serdaroglu, G., Benmessaoud, M., Ali, I., Hajjaji, S.E., Lgaz, H., 2021. The corrosion inhibition and adsorption behavior of mercaptobenzimidazole and bis-mercaptobenzimidazole on carbon steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational insights. *Surf. Interf.* 24, 445–451.
- Dedzo, G.K., Nguelo, B.B., Tonle, I.K., Ngameni, E., Detellier, C., 2017. Molecular control of the functional and spatial interlayer environment of kaolinite by the grafting of selected pyridinium ionic liquids. *Appl. Clay Sci.* 143, 445–451.
- Durainatarajan, P., Prabakaran, M., Ramesh, S., Periasamy, V., 2018. Surface protection of copper in 3% NaCl solution by using 1-(n-butyl) imidazole self-assembled monolayer. *Mater. Today* 5, 16226–16236.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B., Drits, V., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: part I. Montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* 90, 1358–1374.
- Gece, G., 2008. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros. Sci.* 50, 2981–2992.
- Hachelef, H., Benmoussat, A., Khelifa, A., Meziane, M., 2017. Study of the propolis extract as a corrosion inhibitor of copper alloy in ethylene glycol/water 0.1 M NaCl. *J. Fundam. Appl. Sci.* 9, 650–668.
- Hamed, E., 2010. Studies of the corrosion inhibition of copper in Na_2SO_4 solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy. *Mater. Chem. Phys.* 121, 70–76.
- Harrington, S.P., Devine, T.M., 2009. Relation between the semiconducting properties of a passive film and reduction reaction rates. *J. Electrochem. Soc.* 156, C154.
- Landolt, D., 2007. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, first ed. CRC Press, Lausanne.
- Ngassa, G.B., Tonlé, I.K., Walcarius, A., Ngameni, E., 2014. One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb (II). *Appl. Clay Sci.* 99, 297–305.
- Ngnie, G., Dedzo, G.K., 2020. A template approach for the multifunctionalization of the interlayer space of kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 198, 105858.
- Ngouné, B., Pengou, M., Noutteza, A.M., Nansou-Njiki, C.P., Ngameni, E., 2019. Performances of alkaloid extract from Rauvolfia macrophylla Stapf toward corrosion inhibition of C38 steel in acidic media. *ACS Omega* 4, 9081–9091.
- Pourbaix, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, second ed. NACE, Texas.
- Qiang, Y., Zhang, S., Yan, S., Zou, X., Chen, S., 2017. Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution. *Corros. Sci.* 126, 295–304.
- Ruiz-Hitzky, E., Casal, B., 1978. Crown ether intercalations with phyllosilicates. *Nature* 276, 596–597.
- Scendo, M., 2005. Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions. *Corros. Sci.* 47, 2778–2791.
- Scendo, M., 2008. Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors. *Corros. Sci.* 50, 1584–1592.
- Sherif, E., 2012. Electrochemical and gravimetric study on the corrosion and corrosion inhibition of pure copper in sodium chloride solutions by twoazole derivative. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 1482–1495.
- Tana, J.K.E., Balana, P., Birbilis, N., 2021. Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: a corrosion perspective. *Appl. Clay Sci.* 202, 105948.
- Tchio, O.R.W., Pengou, M., Baumier, C., Franger, S., Teillout, A.L., Mbomekallé, I.M., De Oliveira, P., Nansou-Njiki, C.P., Ngameni, E., 2020. Comparison between lacunary and saturated keggin polyoxometalates as steel corrosion inhibitors in chloride solution: contribution of the lacuna in the inhibition mechanism. *ChemistrySelect* 5, 10135–10143.
- Tonle, I.K., Ngameni, E., Njopwouo, D., Carteret, C., Walcarius, A., 2003. Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 4951–4961.
- Truc, T.A., Hang, T.T.X., Oanh, V.K., Dantras, E., Lacabanne, C., Oquab, D., Pèbère, N., 2008. Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel. *Surf. Coat. Technol.* 202, 4945–4951.
- Van Ingelgem, Y., Hubin, A., Vereecken, J., 2007. Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES. *Electrochim. Acta* 52, 7642–7650.
- Verma, C., Quraishi, M., Ebenso, E., 2020. Quinoline and its derivatives as corrosion inhibitors: a review. *Surf. Interf.* 21, 100634.
- Wang, Y., Zhang, D., 2011. Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn–Al layered double hydroxides. *Mater. Res. Bull.* 46, 1963–1968.
- Winkler, D., Breedon, M., White, P., Hughes, A., Sapper, E., Cole, S., 2016. Using high throughput experimental data and in silico models to discover alternatives to toxic chromate corrosion inhibitors. *Corros. Sci.* 106, 229–235.
- Xu, Y., Zhang, S., Li, W., Guo, L., Xu, S., Feng, L., Madkour, L., 2018. Experimental and theoretical investigations of some pyrazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on copper in sulfuric acid solution. *Appl. Surf. Sci.* 459, 612–620.
- Yanke, J.G.M., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2017. Solvent effect on the grafting of an organophilic silane onto smectite-type clay: application as electrode modifiers for pesticide detection. *Electroanalysis* 29, 1894–1902.

- Yanke, J.G.M., Dedzo, G.K., Ngameni, E., 2020. Grafting of organophilic silane in the interlayer space of acid-treated smectite: application to the direct electrochemical detection of glyphosate. *Appl. Clay Sci.* 188, 105513.
- Yuan, M., Lu, J., Kong, G., 2010. Effect of SiO₂: Na₂O molar ratio of sodium silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings. *Surf. Coat. Technol.* 204, 1229–1235.
- Zarrouk, A., Hammouti, B., Dafali, A., Bentiss, F.J.L., 2013. Inhibitive properties and adsorption of purpald as a corrosion inhibitor for copper in nitric acid medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 2560–2568.
- Zhang, Y., Shao, Y., Zhang, T., Meng, G., Wang, F., 2013. High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys. *Prog. Org. Coat.* 76, 804–811.



Dodecylamine encapsulation in layered smectite clay mineral: Release and application for copper corrosion inhibition in 0.1 M nitric acid solution

Baudelaire Matangou^a, Gustave Kenne Dedzo^{a,*}, Liva Dzene^b, Ludovic Josien^b, Charles Péguy Nanseu-Njiki^a, Emmanuel Ngameni^a

^a Laboratoire d'Électrochimie Analytique et Génie des Matériaux, Université de Yaoundé I, B.P. 812, Yaoundé, Cameroun

^b Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS UMR 7361, Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Smectite clay mineral
Copper corrosion inhibition
Dodecylamine intercalation
Slow release
0.1 M nitric Acid

ABSTRACT

The economic and environmental impact associated to the use of corrosion inhibitors for metal protection directs research works towards systems based on the encapsulation of these active principles for a more sustainable approach. Here, dodecylamine (DA) was intercalated in the interlayer space of a smectite and the intercalated amine once released, was used as copper corrosion inhibitor in 0.1 M nitric acid solution. The effective synthesis of the organoclay was confirmed by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The inhibition percentages obtained by electrochemical methods increased with the release time (from 55% after 0.5 h to 90% after 24 h). This result indicates a slow release of intercalated amine present in the organoclay. Gravimetric monitoring of corrosion experiments performed continuously for 28 days confirm the decrease of copper corrosion rate with release time. Based on thermodynamic studies and surface analysis by scanning electron microscopy, the released amine was physisorbed on copper surface, leading to the formation of a film that protect the metal against nitrates and dissolved oxygen, responsible of the cathodic reactions that initiates copper corrosion.

1. Introduction

Metals are essential resource in technologies development and the building of various infrastructures [1,2]. Unfortunately, the production of metals from natural ores is one of the most polluting industrial activities (massive use of chemical reagents and high energy consumption). Moreover, mining resources are not renewable and are becoming increasingly rare because of the strong demand [3,4]. Copper, a metal widely used in electronics and in various other fields, is particularly concerned because it holds a central place in the development of new technologies [5,6]. To control the growth of metal production, many strategies have been developed. These includes the search for substitution materials (such as polymers, wood, composites), the development of recycling strategies and the maintenance of structures to increase the lifespan of the metal parts [7–9].

Protection against corrosion holds an important place among the strategies used to increase the lifespan of metals. It consists in applying various processes to prevent the natural tendency of metals to oxidize

under the action of several environmental factors [10,11]. The use of corrosion inhibitors is one of the most popular processes because of its ease of implementation. Corrosion inhibitors are chemical compounds capable of interacting with metal to slow down the corrosion process [12]. Most of these corrosion inhibitors are unfortunately expensive and harmful to the environment. Recent work shows that it is possible to increase their effectiveness by encapsulation in matrices that provide better contact with metals while significantly reducing the amount needed for efficient protection [13]. These matrices, which can be polymers or mesoporous silicas, have pores within their structures capable to store the active principles [14]. Recently, clay minerals such as halloysite, kaolinite and smectites have been successfully used for this type of application [15–17]. In these particular cases, the interlayer space of these lamellar materials was exploited to store the corrosion inhibitors. The key advantage of smectites is their natural swelling property which facilitates quantitative intercalation in the interlayer space. The anionic nature of smectite layers only favors the intercalation of cationic compounds. Unfortunately, most of the organic corrosion

* Corresponding author.

E-mail address: kennegusto@yahoo.fr (G.K. Dedzo).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111427>

Received 10 March 2023; Received in revised form 21 April 2023; Accepted 5 May 2023

Available online 15 May 2023

0022-3697/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

inhibitors are neutral. A strategy was recently developed to quantitatively intercalate a neutral corrosion inhibitor in the interlayer space of a Cameroonian smectite and applied to the protection of copper against corrosion in a saline environment [18]. Preliminary experiments have shown limited effectiveness of this hybrid material in an acid medium due to the instability of the corrosion inhibitor (almost instantaneous deintercalation) in a medium containing a high concentration of protons. However, the corrosion of several metals such as steel is fast in acidic environments. In the case of copper, nitric acid is particularly harmful. The synthesis of hybrid materials based on this principle and capable of protecting metals in acidic environments could extend the field of application of corrosion inhibitors encapsulated in the interlayer space of smectites.

In this work, dodecylamine (DA) was intercalated into the interlayer space of a smectite using a recently developed strategy for the intercalation of butylimidazole. DA, like most amine compounds, is capable to protect copper against corrosion. Furthermore, the more marked hydrophobic nature of this compound (compared to Butylimidazole) should make the organoclay sufficiently stable in acid medium to allow the slow release of DA, in order to ensure efficient protection of copper in an acidic solution over time.

Practically, the organoclay material was synthesized by mixing the clay mineral with an acidified solution of DA. The resulting hybrid clay mineral was characterized by XRD, FTIR and TGA and further applied to the protection of copper against corrosion in a 0.1 M nitric acid aqueous solution. The release kinetic of DA from the organoclay was studied and corrosion experiments monitored by electrochemical and gravimetric methods.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

Nitric acid (60%) and hydrochloric acid (37%) were obtained from Scharlau and dodecylamine (DA) 98% from Aldrich. Other chemicals were of analytical grade. The solutions are prepared with deionized water (18.2 MΩ cm). The material used in this work is a smectite obtained from the locality of Sabga, located in the North-West region of Cameroon. This material has been the subject of several studies and the chemical composition as well as structural information (presence of montmorillonite at 79%, specific surface area of 86 m² g⁻¹ and cation exchange capacity of 78 meq/100 g) are documented [19]. The copper sample used for corrosion experiments is a copper electrode (Tacussel type Cu12) with a purity of 99.9% and having an active surface with a circular section of 0.0962 cm².

2.2. Modification of the clay mineral

The collection of the fine fraction of the clay mineral (particles with a diameter less than 2 μm) was performed following the experimental protocol described in the literature [20]. The sodium saturation was performed by dispersing 5 g of the fine fraction of the clay mineral in 500 mL of 1 M sodium chloride solution. The mixture was stirred for 24 h and the solid recovered by centrifugation and washed several times with deionized water to remove excess NaCl. The solid was then dried in an oven at 80 °C and the sodium saturated clay mineral (named Sg) stored in a sealed vial.

DA intercalation was performed in batch mode. Practically, in a conical flask containing 200 mL of DA 0.1 M and HCl 0.1 M, 3 g of Sg was dispersed and stirred for 3 days. The solid was recovered by centrifugation, washed several times with deionized water and dried in an oven at 80 °C. The organoclay obtained (Sg-DA) was stored in a sealed vial.

2.3. Characterization methods

An X'Pert Pro instrument from PANalytical (Malvern, United

Kingdom) was used for XRD measurements on powder samples. The instrument operating at room temperature was equipped with a PIXcel real-time multiple strip detector (active length = 3.347° 2θ) over the 2° – 70° (2θ) range, using a CuKα radiation (λ = 1.542 Å). During the measurements, a step size of 0.013° (2θ) and a time per step of 218 s were applied while the divergence slit, the anti-scatter slit, and the two Soller slits were 0.0625°, 0.125°, and 2.3° respectively. Total time for acquisition was 75 min.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra were recorded at room temperature in transmission mode on an Alpha infrared spectrometer from Bruker (Germany). The spectra corresponding to an average of 40 consecutive scans were recorded on KBr pellets with a spectral resolution of 4 cm⁻¹ in the spectral domain ranging between 400 cm⁻¹ and 4000 cm⁻¹.

TGA analysis of samples were performed on a Mettler – Toledo TGA/DSC1 LF1100 (Switzerland) in the temperature range 30 °C–1000 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under air flow (100 mL min⁻¹).

The texture of samples were determined using a JSM-7900F scanning electron microscope from JEOL (Tokyo, Japan).

2.4. Corrosion inhibition experiments

Electrochemical and gravimetric methods were used to monitor copper corrosion in nitric acid aqueous solution. Prior to these experiments, DA was first released in the acidic solution following the experimental procedure described elsewhere [18]. Practically, a known amount of the organoclay (Sg-DA) was dispersed in 50 mL of a 0.1 M nitric acid solution and stirred for a determined release time. The solution recovered by centrifugation (5000 rpm for 10 min) was then used as the corrosive medium for corrosion experiments (Electrochemistry or gravimetry).

Electrochemical experiments (Open-circuit corrosion potential measurement, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy) were performed in a thermostated cell containing three electrodes connected on a PGSTAT 12 Autolab, from Eco Chemie, monitored by the GPES (General Purpose Electrochemical System) software for potentiometric or galvanostatic measurements and FRA (Frequency Response Analyser) software for the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments. A saturated calomel electrode was the reference (All the potential values reported in this study are referred to the saturated calomel electrode), a high surface graphite rod as counter electrode and a copper rod (0.0962 cm² surface) as working electrode. The active surface of the working electrode was polished with P2400 and P4000 grade SiC abrasive paper and rinsed thoroughly with deionized water.

Corrosion potential was determined by recording the open circuit potential as a function of the immersion time. Polarization curves were recorded after immersion of the copper electrode in the corrosive solution for 1 h, to obtain a stable open-circuit corrosion potential. Linear sweep voltammogram was then recorded at a scanning rate of 1 mV s⁻¹ in the potential range –0.20 V–0.25 V. The corrosion current densities in a solution without (J_{cor}^0) and with the inhibitor (J_{cor}^{inh}) were used to determine the corrosion efficiency ($\eta_{J_{cor}}$) as described in Equation (1) [21]:

$$\eta_{J_{cor}} = \left(1 - \frac{J_{cor}^{inh}}{J_{cor}^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

During EIS experiments, the frequency range was 10 kHz - 10 mHz and the applied amplitude 10 mV. EIS experimental data were fitted with the software EC-Lab version 10.40, in order to obtain some electrical parameters used to describe the corrosion process. The charge transfer resistance without (R_{ct}^0) and with the inhibitor (R_{ct}^{inh}) obtained with this method was used to determine the inhibitory efficiency ($\eta_{R_{ct}}$) according to equation (2) [22]:

$$\eta_{\text{Rct}} = \left(1 - \frac{R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}^{\text{inh}}}\right) \times 100 \quad (2)$$

Gravimetric measurements were performed on cylindrical copper samples previously polished and cleaned following the procedure described for the electrochemical experiments. The copper samples were weighted (m_1 (g)) on a 1/10,000 g Sartorius balance and immersed in the corrosive solutions. After a known contact time, the samples were removed, cleaned with deionized water, dried and weighted (m_2 (g)). The experiments were triplicated and the average mass loss per unit surface of copper samples $\Delta m/S$ (g cm^{-2}) were determined according to equation (3).

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{m_1 - m_2}{2\pi r(r+h)} \quad (3)$$

where r (cm) and h (cm) represents respectively the radius and the height (or the thickness) of the cylindric copper sample.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the nanohybrid clay mineral

The XRD traces of Sg and Sg-DA were recorded and presented in Fig. 1 (A).

The XRD trace of Sg characterized by a d_{001} -value of 11.4 Å, was similar to the diffractogram of the sodium exchanged Sabga smectite, as recently reported in the literature [18]. The organo clay obtained after reaction of DA with the sodium ions exchanged clay mineral showed a displacement of the 001 diffraction peak towards lower angles (2θ), with an increase of the d_{001} -value from 11.4 Å to 13.9 Å. This result confirmed the intercalation of DA in the interlayer space of the clay mineral. The 2.5 Å increase of the d_{001} -value after DA intercalation indicates a parallel orientation of the organic compound with respect to the basal surface of the clay mineral (Fig. 2). A perpendicular or tilted orientation would have given rise to a much larger d_{001} -value. Similar result was recently obtained during the intercalation of butylimidzole in the interlayer space of the Sabga clay mineral under identical

experimental conditions [18].

The 001 diffraction peak of Sg-DA was sharp, intense and much better defined than that of Sg. This result indicates an improvement of the crystallinity of the material along the c axis. This behavior was assigned to the organophilic nature of the basal siloxane surfaces on which organic molecules such as DA are preferentially adsorbed and subsequently serve as directing agents that results in more homogenous structure [23]. The diffraction peaks at 19.8°, 21.7°, and 61.7°, 2θ , assigned to the 020, 110 and the 060 plans respectively remained unchanged, as expected if the reaction of the clay mineral with DA resulted only on the increase of the layer to layer distance.

The FTIR spectrum of Sg (Fig. 1 (C)) shows the characteristic bands of smectites: a structural O–H elongation vibration band at 3632 cm^{-1} and Si–O elongation vibration bands at 1105 cm^{-1} and 1050 cm^{-1} . The wide and intense band at 3445 cm^{-1} and that at 1636 cm^{-1} were due to the vibrations of water molecules adsorbed on the surface or present in the interlayer space (stretching vibration at 3445 cm^{-1} and bending vibration at 1636 cm^{-1}) [20,24,25]. After reaction with DA, these bands remained at the same positions as the intercalation process does not significantly modify the chemical bonds of smectites. New intense bands appear between 3000 cm^{-1} and 2800 cm^{-1} , assigned to the stretching vibrations of the aliphatic C–H bonds of the carbon chain of DA. These bands were perfectly superimposable to those obtained on the spectrum of pure DA. Other bands due to the presence of organic matter appeared between 1600 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} , particularly the one at 1463 cm^{-1} , assigned to the C–N bond of the amine group.

The important modification of the bands between 1600 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} after intercalation suggest structural modification of the intercalated dodecylamine. In order to clarify this phenomenon, the IR spectrum of dodecylammonium chloride ($\text{DAH}^+, \text{Cl}^-$) was recorded and superimposed on the spectra of DA and Sg-DA (Fig. 1 (D)). Despite the spectrum of dodecylammonium chloride present some similarities with that of dodecylamine, it highlights several absorption bands around 1465 cm^{-1} not displayed on the DA spectrum. These bands were due to the deformation vibrations in the plane of the N–H bonds of dodecylammonium cations. A new band also appeared at 3205 cm^{-1} and was assigned to the stretching vibration of the N–H bond in protonated DA.

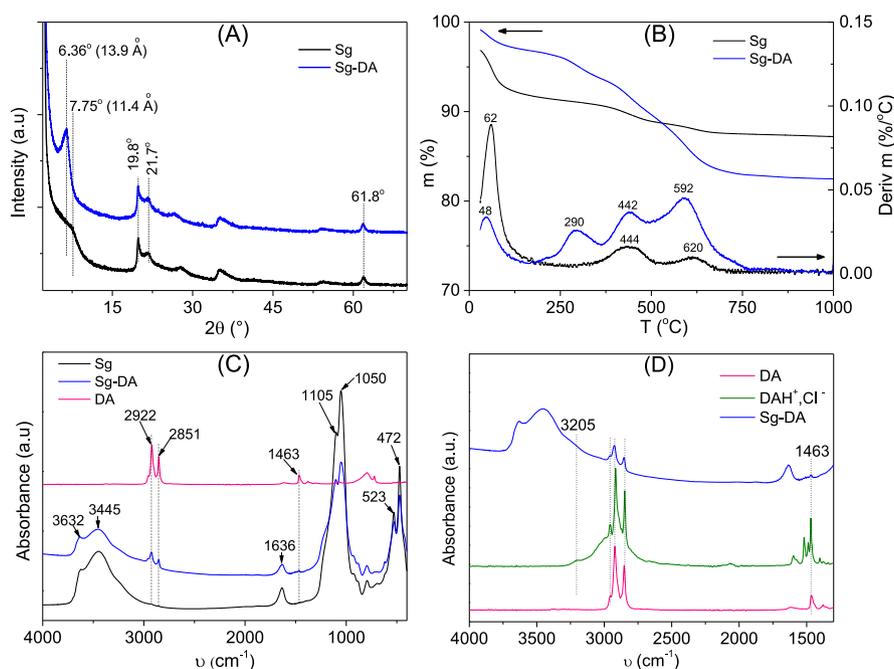


Fig. 1. (A) X-ray diffractograms and (B) TGA traces and derivative curves of Sg and Sg-DA; (C) FTIR spectra of Sg, Sg-DA and DA in the wave number range 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} and (D) FTIR spectra of DA, protonated DA ($\text{DAH}^+, \text{Cl}^-$) and Sg-DA in the wave number range 4000 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} .

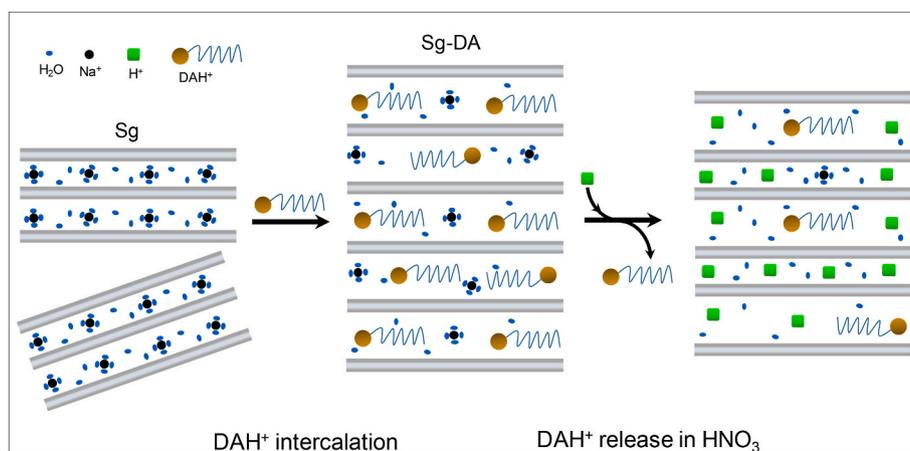


Fig. 2. Dodecylamine intercalation and release mechanism.

All these new bands were well-superimposed on those of the Sg-DA spectrum. This confirmed that the protonated DA was intercalated in the interlayer space of Sg, probably following a cation exchange mechanism with hydrated sodium cation. Similar result was recently obtained during the intercalation of butylimidazole in the interlayer space of the same clay mineral [18].

The TGA traces and the derived curves of Sg and Sg-DA are presented in Fig. 1 (B). Unmodified material (Sg) exhibits three mass losses. The first at 62 °C reflects the departure of surface and intercalated water molecules. This significant mass loss (8.4%) was in agreement with the highly hydrophilic nature of smectites. The mass loss in two successive steps (peaks centered at 444 °C and 620 °C) was associated to the characteristic de-hydroxylation of abnormal smectite, as it is the case for Sg [26]. Indeed, the de-hydroxylation of OHs belonging to *cis*-vacant or *trans*-vacant octahedral site are expected to occur at different temperatures [26,27]. In the case of Sg-DA, the thermogram presents four thermal events. The first at 48 °C (3.7%) corresponds to the loss of physisorbed water. This mass loss was less significant compared to that obtained on Sg and confirmed the replacement of hydrated sodium ions by dodecylammonium ions during intercalation. The second mass loss at 290 °C was due to the loss of the intercalated organic compound. The two successive de-hydroxylation then occurred at 442 °C and 592 °C. Surprisingly, the mass loss associated to these two mass losses (about 11.2%) was greater than that obtained on Sg (about 3.4%). This indicates that these mass losses were certainly due to the loss of both OHs groups and organic matter. In other words, the loss of the intercalated compound occurs in several steps. A well-marked first step, centered at 290 °C and the others at higher temperatures. This phenomenon is common during the thermogravimetric analysis of intercalated-modified clay minerals [28,29].

The data recorded during the thermogravimetric analyzes was used to determine the amount of intercalated compound according to a strategy reported in the literature [18]. Based on this method, the amount of DA (mass percent) present in Sg-DA was estimated at 9.15%. This correspond to 0.49 mmol of DA per gram of the hybrid material.

3.2. Copper corrosion inhibition in 0.1 M nitric acid aqueous solution

3.2.1. Copper corrosion inhibition properties of dodecylamine

Prior to the application of Sg-DA as copper corrosion inhibitor in 0.1 M nitric acid aqueous solution, the effect of dodecylamine alone was studied. This preliminary work served as basis for the analysis of the results obtained in the presence of the organoclay. Fig. 3 presents the polarization curves recorded on a copper electrode immersed in a 0.1 M nitric acid solution in the presence of variable amounts of DA.

The polarization curve recorded without DA showed well-defined cathodic and anodic branches. The cathodic branch results from the

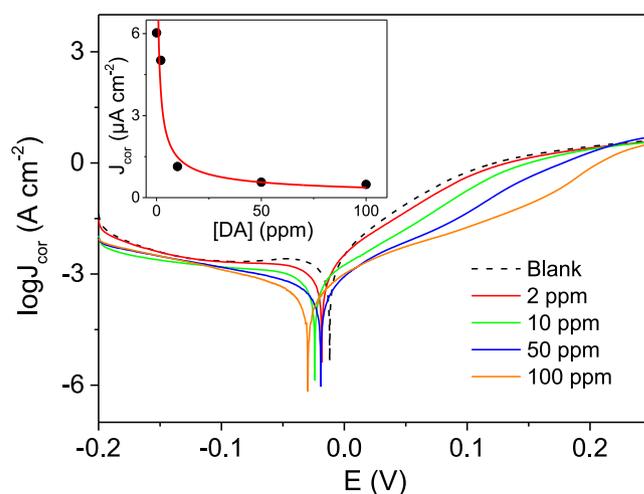


Fig. 3. Polarization curves recorded on copper electrode at 25 °C in HNO₃ 0.1 M without and in presence of DA. Inset: variation of corrosion current density against DA concentration.

electrochemical reduction of nitrates and dissolved oxygen according to equations (4) and (5) [30,31].



The currents of the anodic branch result from the successive oxidation of copper to Cu⁺ and of Cu⁺ to Cu²⁺, summarized in equation (6).



The presence of passive layers was not observed on the anodic branch, certainly due to the acidity of the electrolytic solution that prevents the formation of stable protective layers on the surface of the metal, as it is the case with iron in concentrated sulfuric acid medium [32,33]. The fast corrosion of copper in nitric acid was confirmed by the high value of the corrosion current density (6.03 μA cm⁻²) and the small value of the polarization resistance (4.33 kΩ cm²) reported in Table 1.

In presence of increasing amounts of DA in the corrosive solution, the shape of the cathodic branch was poorly affected, while more marked changes were observed on the anodic branch of the polarization curve (Fig. 3). The anodic currents intensity decreased when DA concentration was increased. This trend indicates a decrease of the rate of the oxidation of copper in nitric acid in presence of DA. For high concentrations of the

Table 1

Electrochemical parameters obtained from polarization curves recorded on copper electrode in nitric acid 0.1 M without and in presence of DA at different concentrations.

| [DA] (ppm) | 0 | 2 | 10 | 50 | 100 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| -E _{cor} (mV) | 12.0 | 18.1 | 24.3 | 19.8 | 28.3 |
| R _p (kΩ cm ²) | 4.33 | 5.39 | 25.48 | 49.79 | 62.89 |
| η _{RP} (%) | – | 19.75 | 83.02 | 91.31 | 93.12 |
| β _a (mV) | 67.0 | 64.3 | 40.8 | 37.0 | 36.2 |
| -β _c (mV) | 103.1 | 112.4 | 116.7 | 119.8 | 127.6 |
| J _{cor} (μA cm ⁻²) | 6.03 | 5.02 | 1.04 | 0.56 | 0.48 |
| η _{Jcor} (%) | – | 16.69 | 82.79 | 90.62 | 91.97 |

organic compound, a sudden increase of the current of the anodic branch was observed at 0.18 V. Such a phenomenon is usually associated to the formation of a protective layer on the surface of the metal and which reduce the rate of the corrosion process. The sudden increase of the anodic current at higher potential was thus associated to the rupture of this protective film. Amines used as copper corrosion inhibitors in acidic environments generally produce similar behaviors [34,35].

The constants extracted from polarization curves using the Tafel slope method (Table 1) revealed notable information: (i) the decrease of the corrosion current density when DA concentration increases in solution followed a power function ($J_{\text{corr}} = 5.646x [\text{DA}]^{-0.607}$, with an R² of 0.98) (Inset of Fig. 3); (ii) the shift of the corrosion potential towards cathodic values as DA concentration increases (from -18.1 mV at 2 ppm to -28.3 mV at 100 ppm); (iii) the notable increase of the polarization resistance with the concentration of DA (4.33 kΩ cm² without DA to 62.89 kΩ cm² in the presence of 100 ppm of DA) and (iv) the increase of corrosion inhibition percentage determined from corrosion currents or polarization resistances with maximum values greater than 90%.

The variations of these constants as a function of the concentration of DA confirmed that this compound can effectively reduce the corrosion rate of copper in concentrated HNO₃ solutions.

Preliminary experiments performed to evaluate the ability of the clay mineral alone to prevent copper corrosion were unsuccessful, even in the presence of 500 ppm of Sg (Fig. S01).

3.2.2. Effect of DA release time on copper corrosion inhibition

3.2.2.1. Polarization curves. Fig. 4 presents the polarization curves recorded at 25 °C on copper electrode immersed in a 0.1 M nitric acid

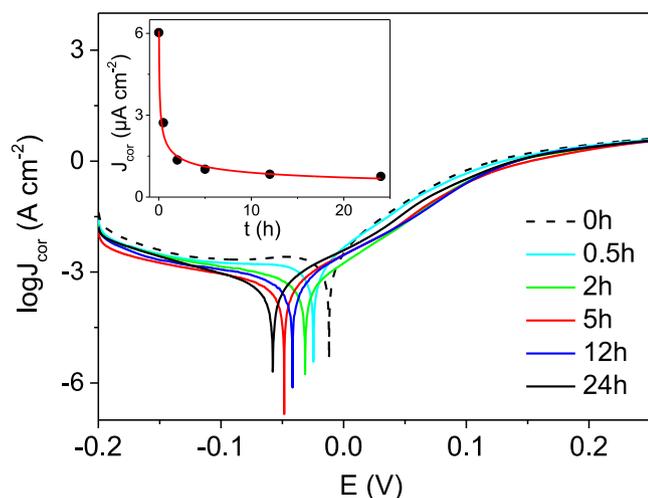


Fig. 4. Polarization curves recorded on copper electrode at 25 °C in HNO₃ 0.1 M without and in presence of DA. The amount of DA is controlled by the release time of Sg-DA 300 ppm in HNO₃ 0.1 M. Inset: variation of corrosion current density against DA release time.

solution for an Sg-DA concentration of 300 ppm at varied release time.

After a release time of 0.5 h, a decrease of currents was observed near the corrosion potential. This result confirmed that this short release time was sufficient to promote an appreciable inhibition. The decrease of the corrosion current density (from 6.03 to 2.73 μA cm⁻²) presented in Table 2 was in agreement with this observation. Subsequently, the increase of the release time was followed by increasingly marked modifications on the anodic branch. These include the presence of a desorption process for high release times. These results indicate that the amount of DA present in solution increased with release time.

The variation of the copper corrosion current density as a function of the release time (Inset of Fig. 4) was described by a power function ($J_{\text{cor}} = 1.923xt^{-0.329}$ with R² > 0.99). This function was similar to that describing the inhibition of copper corrosion when DA was directly added in the corrosive solution. Consequently, the release times can be reasonably assimilated to the amounts of DA added in solution. Thus, using the curve representing the variation of the corrosion current density in the presence of variable concentration of DA as a standard curve, the amounts of DA released into solution as a function of time were determined (See Table 2).

This table also reports the cathodic displacement of the corrosion potential in the presence of inhibitor for increasing release time. Such a phenomenon reflects a significant impact of the inhibitor on the cathodic sites, where the reduction of nitrate ions and dioxygen occurred. Moreover, the slopes of the anodic Tafel plots remained in the range 67 mV (0 h) to 47 mV (24 h). Thus, although DA slows down the dissolution of copper, this compound does not seem to significantly modify the mechanism involved in the anodic domain [36]. In the cathodic domain, a decrease of the Tafel slope with the release time was also observed, with much higher values (ranging from -103.1 mV (0 h) to -130.8 mV (24 h)) than those recorded in the anodic domain. These results indicates the cathodic inhibition of DA [37,38].

3.2.2.2. Electrochemical impedance spectroscopy. The corrosion potentials used for EIS experiments were obtained from open-circuit corrosion potential measurement for different release time (Fig. S02). Fig. 5 shows the Nyquist and Bode diagrams recorded at 25 °C during the study of the effect of DA release time.

The Nyquist diagrams recorded on copper in nitric acid solution (Fig. 5(A)) were characterized by a loop at high frequencies and a straight line at low frequencies. The loop was characteristic of a double layer capacitance serially associated with a charge transfer resistance. The straight line on the other hand was the consequence of the diffusion processes associated to the corrosion process. The diffusion in the present case was assigned to the copper corrosion products from the metal surface to the bulk. Thus, in a 0.1 M nitric acid medium, the dissolution mechanism of copper proceeds via a charge transfer during which the metal is oxidized into soluble forms which then diffuse to the bulk due to the concentration gradient. In presence of DA, the diameter of the capacitive loop increases gradually with release time. Moreover, the shapes of the diagrams showed significant similarities. Thus, the presence of the inhibitor showed minor effect on the intrinsic corrosion mechanism. This is in agreement with the results obtained with polarization curves. In order to better understand this mechanism, the

Table 2

Electrochemical parameters obtained from polarization curves recorded on copper electrode in nitric acid 0.1 M without and in presence of DA for various release time.

| | Blank | 0.5 h | 2 h | 5 h | 12 h | 24 h |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| -E _{cor} (mV) | 12.0 | 24.4 | 31.4 | 48.5 | 42.0 | 58.0 |
| J _{cor} (μA cm ⁻²) | 6.03 | 2.73 | 1.36 | 1.02 | 0.84 | 0.82 |
| η _{Jcor} (%) | – | 54.78 | 77.44 | 83.06 | 86.10 | 86.34 |
| β _a (mV) | 67.0 | 55.8 | 60.6 | 48.0 | 48.0 | 47.5 |
| -β _c (mV) | 103.1 | 105.9 | 114.8 | 111.3 | 126.9 | 130.8 |
| [DA] (ppm) | – | 3.32 | 10.44 | 16.75 | 23.19 | 23.89 |

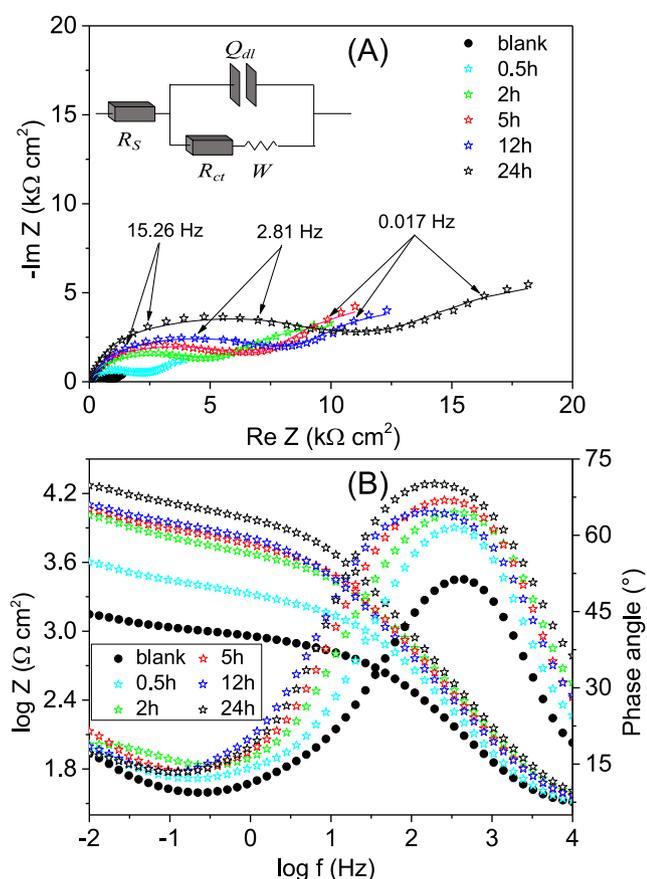


Fig. 5. (A) Nyquist diagrams and (B) Bode plots obtained on copper electrode at 25 °C in HNO₃ 0.1 M without and in presence of DA. The amount of DA is controlled by the release time of Sg-DA 300 ppm in HNO₃ 0.1 M. Inset of (A), model electrical circuit for Nyquist diagrams fitting.

experimental data were fitted using the electrical circuit presented in the inset of Fig. 5(A). The corresponding electrical parameters extracted from these fitting are summarized in Table 3. These data were used to calculate the double layer capacity (C_{dl} (F cm⁻²)) from equation (7):

$$C_{dl} = (Q_{dl} R_{ct}^{1-\alpha_{dl}})^{1/\alpha_{dl}} \quad (7)$$

Q_{dl} (s ^{α_{dl}} Ω⁻¹ cm⁻²) is the constant phase elements and α_{dl} the homogeneity parameter associated to the double layer.

Table 3 indicates an increase of the value of α_{dl} with release time, indicating the decrease of the heterogeneous nature of the copper surface in the presence of increasing amounts of inhibitor in solution [39, 40]. The double layer capacity (C_{dl}) decreases with the release time, and was due to the increase of the thickness of the electric double layer which render difficult the charge transfer between the metal and the solution. This perfectly explains the considerable increase of the charge

Table 3

Electrical parameters obtained from Nyquist diagrams during copper corrosion in 0.1 M HNO₃ without and in the presence of DA controlled by released time monitoring of Sg-DA 300 ppm.

| | Blank | 0.5 h | 2 h | 5 h | 12 h | 24 h |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R_s (Ω cm ²) | 24.06 | 24.57 | 25.35 | 26.21 | 26.16 | 26.83 |
| $Q_{dl} \times 10^{-6}$ s ^{α_{dl}} Ω ⁻¹ cm ⁻² | 27.99 | 13.02 | 7.98 | 7.34 | 7.27 | 5.00 |
| α_{dl} | 0.725 | 0.784 | 0.789 | 0.813 | 0.783 | 0.828 |
| C_{dl} (μF cm ⁻²) | 6.82 | 4.77 | 3.32 | 3.54 | 3.21 | 2.69 |
| W (Ω cm ⁻² s ^{-1/2}) | 127.3 | 48.0 | 32.9 | 29.3 | 24.8 | 23.6 |
| R_{ct} (kΩ cm ²) | 0.87 | 2.02 | 4.69 | 5.78 | 7.19 | 10.12 |
| η_{Ret} (%) | - | 57.19 | 81.52 | 85.01 | 87.96 | 91.44 |

transfer resistance from 0.87 kΩ cm² in the absence of inhibitor to 10.12 kΩ cm² after 24 h of DA release from Sg-DA. Inhibitory efficiencies determined from charge transfer resistances showed significant increase from 57% (after 0.5 h) to 91% (after 24 h). These results confirmed once again the progressive release of DA in the acid solution and its contribution to the reinforcement of the protective layer which considerably slows down copper corrosion.

Fig. 5(B) showed the Bode representation of EIS data. The variation of the impedance modulus in the absence of DA was characterized by an inflection point in the frequency range 10 Hz to 10 kHz, indicating the presence of unique time constant at the metal-solution interface. The plot of the variation of the phase angle as a function of the frequency allows a better visualization of this time constant through the presence of a well-defined peak centered around 1 kHz. The slight decrease of the phase angle between 10 mHz and 100 mHz accounts for the diffusion process of copper corrosion products towards the nitric acid solution already identified in Nyquist diagram. In the presence of inhibitor, the curves showed a pattern similar to that recorded in the absence of inhibitor, indicating once again that the corrosion mechanism was not significantly modified in the presence of DA. However, at equivalent frequencies, the values of $\log|Z|$ and phase angle increased with release time. These trends also confirm the increase of charge transfer resistance as a function of the release time. Furthermore, the low-frequency diffusion phenomenon becomes less marked for high release times (decrease in the value of W from 127.3 Ω cm⁻² s^{-1/2} in the absence of DA to only 23.6 Ω cm⁻² s^{-1/2} after 24 h release time). Thus, the strength of the protective layer formed at the vicinity of the metal surface was improved by the inhibitor and resulted by the decrease of the amounts of corrosion products that can diffuse from the surface of the metal to the bulk of the solution.

3.2.2.3. DA release kinetic from Sg-DA. Another major objective of this work was to show that the organoclay was likely to improve the efficiency of DA through a gradual release in the corrosive solution. The release kinetic of DA from Sg-DA in 0.1 M nitric acid solution was thus studied and results obtained presented in Fig. 6 (A) were the variation of DA concentration was plotted as a function of the release time. DA concentrations determined in Table 2 were used for this study.

The amount of DA released from Sg-DA increases with release time and become almost constant above 12 h (Fig. 6 (A)). For this reason, 12 h was considered as the equilibrium time for release kinetic studies. Several models are proposed in the literature for the study of diffusion of a chemical compound through a membrane or a matrix. The models applied in the present study are the widely used Korsmeyer-Peppas's (Equation (8)) and Higuchi's (Equation (9)) models [41,42]:

$$C_t/C_{eq} = k_1 t^n \quad (8)$$

$$C_t = k_2 t^{1/2} \quad (9)$$

where C_t and C_{eq} (mg L⁻¹) are respectively the concentrations of DA released at time t (h) and at equilibrium, k_1 (h⁻ⁿ) and k_2 (h^{-1/2}) respectively the Korsmeyer-Peppas's and Higuchi's release constants and n the Korsmeyer-Peppas's coefficient.

As showed in Fig. 6 (B,C), the two kinetic models were efficient to fit the experimental data as evidenced by the R² values (0.97 for the Korsmeyer-Peppas model and 0.99 for the Higuchi model). The Korsmeyer-Peppas coefficient was 0.49, a value close to 0.5, characteristic of a release kinetics controlled by diffusion. This control of the release process by diffusion was also confirmed by the good correlation obtained with the Higuchi model.

3.2.3. Effect of Sg-DA concentration on corrosion inhibition

During the study of the effect of the amount of Sg-DA (ranging from 50 ppm to 500 ppm) on copper corrosion inhibition, the release time was set at 24 h. Fig. 7 presents the polarization curves recorded.

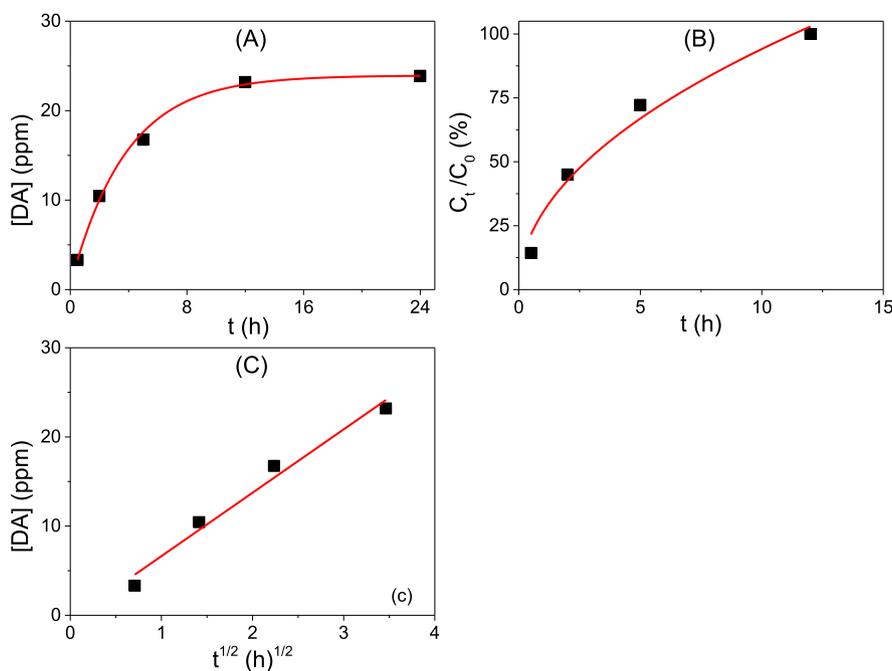


Fig. 6. (A) Variation of DA concentration as a function of release time of Sg-DA 300 ppm in 0.1 M HNO₃. (B) Application of Korsmeyer-Peppas and (C) Higuchi models on experimental data of DA release.

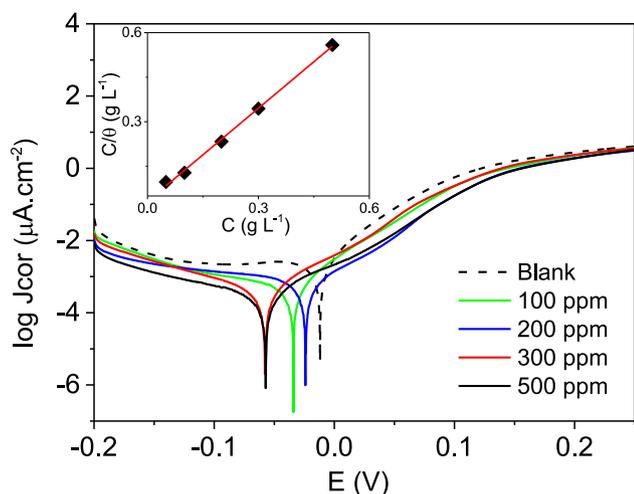


Fig. 7. Polarization curves recorded on copper electrode at 25 °C in HNO₃ 0.1 M without and in presence of DA. The amount of DA is controlled by 24 h release of Sg-DA in the concentration ranging between 50 ppm and 500 ppm in 0.1 M HNO₃. Inset: plot of the Langmuir isotherm.

The increase of the concentration of Sg-DA in solution was followed by a decrease of both the anodic and cathodic currents. A cathodic displacement of the corrosion potential was also observed. The corrosion current densities determined from the Tafel plots, decreased for increasingly large amounts of Sg-DA (See Table 4). Thus, the increase of the concentration of Sg-DA in the corrosive solution also increase DA concentration in solution. If the inhibition process was strongly influenced by the concentration of Sg-DA at low concentrations (between 0 and 200 ppm), above 200 ppm this effect becomes less significant.

Data recorded during the variation of Sg-DA concentration were used to study the adsorption process of DA at copper electrode surface. Copper surface coverage (θ) were determined using polarization re-

Table 4

Electrochemical parameters extracted from polarization curves recorded on copper electrode in nitric acid 0.1 M without and in presence of various Sg-DA concentration and 24 h release time.

| | Blank | 50 ppm | 100 ppm | 200 ppm | 300 ppm | 500 ppm |
|---|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
| -E _{cor} (mV) | 12.0 | 5.4 | 34.7 | 24.3 | 58.0 | 58.6 |
| J _{cor} (μA cm ⁻²) | 6.03 | 2.89 | 1.29 | 0.95 | 0.82 | 0.64 |
| η _{Jcor} (%) | - | 52.08 | 78.67 | 84.27 | 86.34 | 89.33 |
| θ | - | 0.5208 | 0.7876 | 0.8427 | 0.8634 | 0.8933 |
| [DA] (ppm) | - | 3.02 | 11.44 | 18.91 | 23.89 | 35.84 |

sistances (Equation (10)) [43]. These experimental data were then simulated using the Langmuir, Frumkin and Temkin isotherms (Fig. S03). Only the Langmuir isotherm (Linearized form expressed in Equation (11) [44]) and plotted in the inset of Fig. 8 presents the best correlation ($R^2 > 0.99$) with the experimental data.

$$\theta = \left(1 - \frac{J_{cor}^{inh}}{J_{cor}^0} \right) \quad (10)$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (11)$$

where C_{inh} (g L⁻¹) is DA concentration in the corrosive solution and K (L g⁻¹) the equilibrium adsorption constant.

Considering the higher value of R^2 , one can assume that DA adsorption onto copper surface in 0.1 M nitric acid proceed via the formation of a monolayer, covering adsorption sites with equivalent energy [44].

3.2.4. Effect of temperature on copper corrosion

Adsorption phenomena are very sensitive to temperature. The adsorption mechanism can thus be more deeply studied from thermodynamic parameters obtained after varying the experimentation temperature. Practically, in the temperature range 15 °C–45 °C, series of polarization curves were recorded in 0.1 M HNO₃ alone or after 24 h

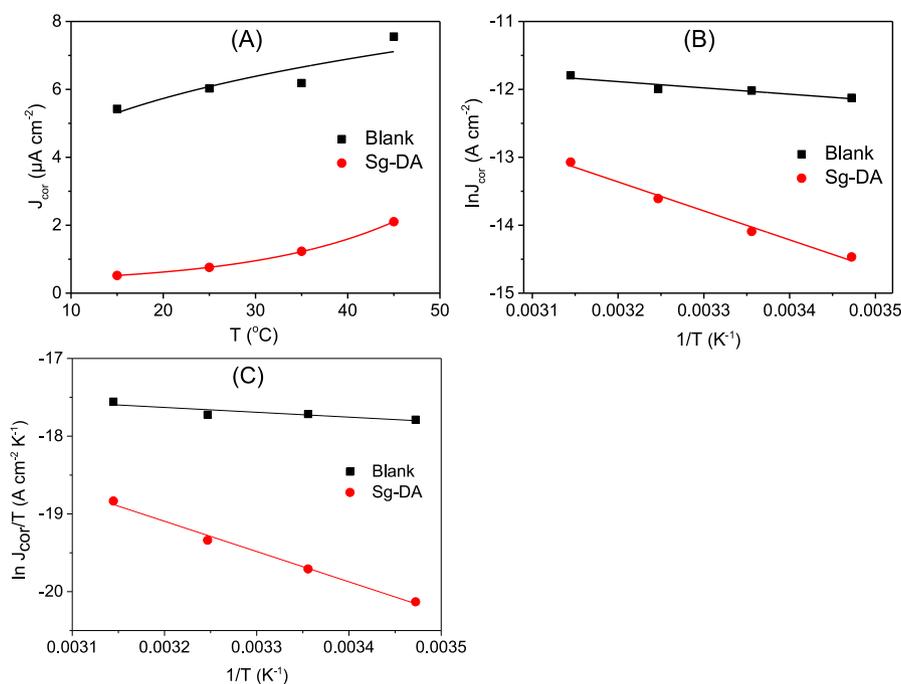


Fig. 8. (A) Variation of copper corrosion current densities as a function of temperature in 0.1 M HNO₃ without and in presence of DA (from 24 h release of Sg-DA). (B) Arrhenius plots and (C) plots of the linearized form of the equation of transition states.

release of Sg-DA 300 ppm. Fig. 8 (A) shows the variation of corrosion current densities without and in presence of DA as a function of the experimentation temperature.

When the temperature increases, the current densities decrease both in the absence and in the presence of DA. This could be explained by the fact that increasing the temperature improve the rate of desorption of the protective layer while the rate of the formation decreased. Such trend is generally observed when physisorption govern the adsorption process [40]. To confirm this observation, the activation energy (E_a (J mol⁻¹)) was evaluated based on the Arrhenius equation (Equation (12))

$$J_{cor} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

where A is the pre-exponential Arrhenius constant, T (K) the temperature and R (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) the ideal gas constant.

The plot of the linearized form of this equation ($\ln(J_{cor}) = f(1/T)$) yields straight lines (Fig. 8 (B)) from which activation energies were obtained. In the presence of DA, the activation energy (35.30 kJ mol⁻¹) was about 5 times greater than that recorded without the inhibitor (7.71 kJ mol⁻¹). Such an increase of activation energy after addition of a corrosion inhibitor reflects the physisorption of the inhibitor at the surface of the metal [40,43].

Other thermodynamic parameters such as enthalpy variation (ΔH_a (J mol⁻¹)) and entropy variation (ΔS_a (J mol⁻¹ K⁻¹)) can provide additional information for a better understanding of the inhibition mechanism. They are connected to the corrosion current density through the equation of transition states (Equation (13)) [43].

$$J_{cor} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (13)$$

where N (mol⁻¹) is the Avogadro's constant and h (J s) the Planck's constant.

The plot of $\ln(J_{cor}/T)$ as a function of $(1/T)$ (Fig. 8 (C)) showed a linear trend and was used to determine ΔH_a and ΔS_a .

The values of ΔH_a determined were all positive, indicating an endothermic process. Moreover, as observed with the activation energy,

in the presence of the inhibitor, the value of ΔH_a was higher (32.36 kJ mol⁻¹ instead of 5.19 kJ mol⁻¹ in the absence of inhibitor). This indicates a stronger physisorption of the protective film in the presence of inhibitor. The entropy variation increases in the presence of inhibitor (-252.57 J mol⁻¹ K⁻¹ instead of -327.71 J mol⁻¹ K⁻¹), reflecting the increase of disorder in the presence of inhibitor. This result can be rationalized by considering that the inhibitor participates in the formation of the protective film on the surface of the copper by interacting with the initially formed copper corrosion products. This results in an increase of the number of chemical species at the metal surface and thus promotes the increase of the local entropy.

Based on the results obtained mainly using electrochemical methods, a mechanism of action of dodecylamine for the protection of copper in nitric acid is proposed in Fig. 9.

Without DA, copper is corroded following oxidation of Cu to Cu⁺ and then to Cu²⁺ in the anodic domains while nitrates and dissolved oxygen are reduced in the cathodic domains [31]. In the presence of DA, the cationic organic compound (due to the acidity of the solution) is adsorbed at the surface of the metal. This adsorption is also favored by the negative polarization of the copper surface [45]. This organic layer prevents the access of the metal surface to oxygen and nitrates and thus reduce the rate of the cathodic reaction. As a consequence, the rate of the anodic reaction is also slowed down. The protective film is therefore essentially made up of protonated DA (DAH⁺) and Cu²⁺ trapped at the vicinity of the copper electrode surface.

The SEM analysis of the copper surface (Fig. 10) was performed to validate these assumptions.

On the freshly polished copper electrode (Fig. 10 (A)), a regular and smooth surface was observed. After immersion in the acid solution, the metal displayed a rough surface due to the corrosive effect of the nitric acid. This surface also present holes that seem to indicate pitting corrosion. When the copper was immersed in the nitric acid solution containing the corrosion inhibitor released from the organoclay (Fig. 10 (C)), a rough but more uniform surface was observed. Moreover, the presence of pitting corrosion was not observed. This result confirm once again that the presence of released DA significantly attenuates the corrosive effect of nitric acid on copper by contributing to the formation of a

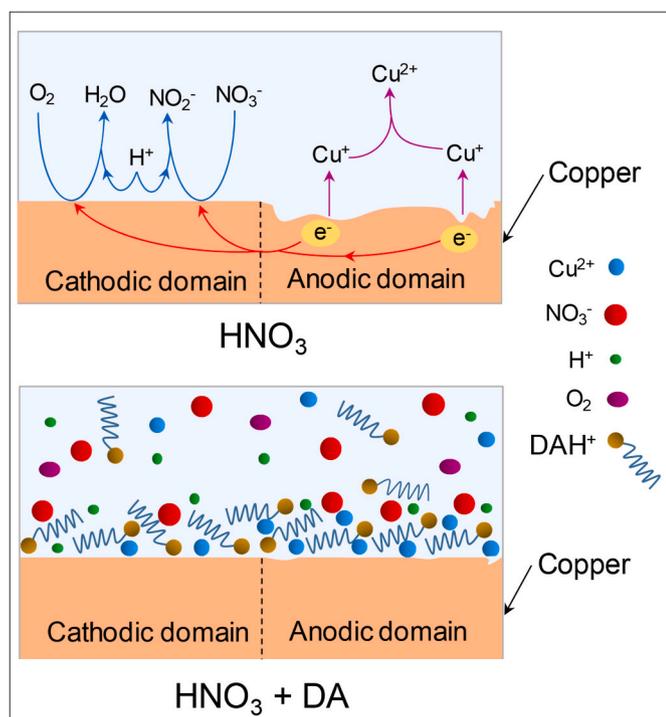


Fig. 9. Copper corrosion mechanism without and in the presence of Dodecylamine (DAH⁺).

uniform and stable protective layer.

3.2.5. Gravimetric monitoring of corrosion process

Copper corrosion was followed by gravimetry, a more direct method compared to the electrochemical measurements. The corrosion process (Fig. 11) was followed for a longer period of time (4 weeks).

Without the inhibitor, the mass loss of copper increases with the immersion time to reach a value of $6.9 \pm 0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ after 28 days,

corresponding to an increase of about 90%. The shape of the curve suggests an even greater increase of the corrosion rate with immersion time. In the presence of inhibitor, the corrosion rate increased slightly (from $0.12 \pm 0.03 \text{ mg cm}^{-2}$ after 1 day to only $2.3 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$ after 28 days). Thus, the presence of DA notably reduces the corrosion rate of copper in 0.1 M nitric acid solution, which confirms the results obtained from electrochemical methods. However, the fact that the mass loss still increased with time (absence of a plateau) in the presence of DA indicate that the protective layer formed in the presence of the inhibitor remains porous.

4. Conclusion

The objective of the present work was the encapsulation of

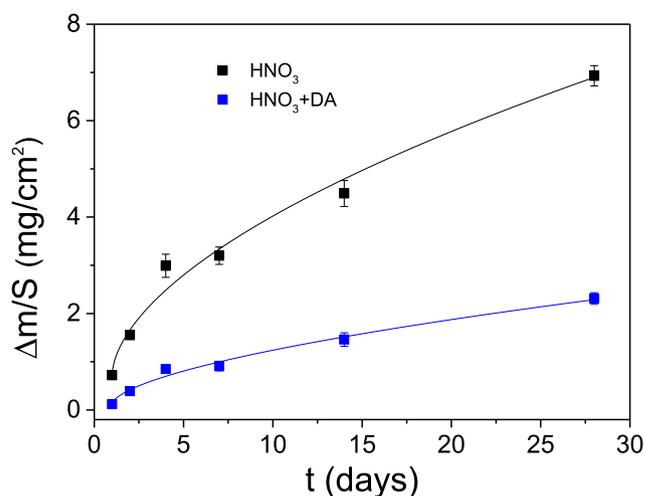


Fig. 11. Variation of copper mass loss as a function of immersion time in a 0.1 M HNO₃ without and with DA. Sg-DA concentration was set at 300 ppm and the release time varied from 1 day to 28 days.

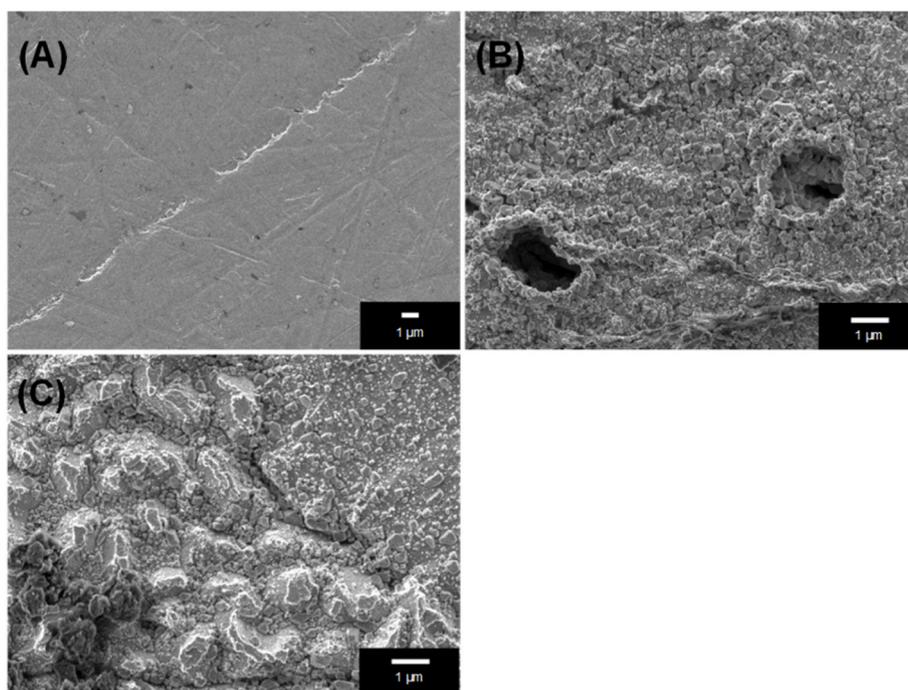


Fig. 10. SEM images of copper electrode after polishing (A); after immersion in HNO₃ 0.1 M for 24 h (B) and after immersion for 24 h in HNO₃ 0.1 M containing released dodecylamine (C).

dodecylamine in the interlayer space of a smectite clay mineral and application for a more ecofriendly protection of copper in 0.1 M nitric acid aqueous solution. Physicochemical characterizations (XRD and FTIR) of the organoclay confirmed the intercalation of the amino compound in its cationic form. From the thermogravimetric analysis, it appears that 1 g of organoclay contains 0.49 mmol of DA. When the organoclay was dispersed in a 0.1 M nitric acid solution, the amino compound was gradually displaced by protons highly concentrated in the aqueous solution. Copper, which tend to be easily corroded in nitric acid solution due to nitrate ions and dissolved oxygen, was protected thanks to the presence of dodecylamine released in solution. Inhibition percentages greater than 90% were recorded by both electrochemical and gravimetric methods. The mechanism of inhibition highlighted by thermodynamic studies proceeds via the formation of a protective layer at the surface of the copper, following the physisorption of dodecylamine molecules released in solution. This work offers perspectives in the use of layered clay minerals such as smectites as efficient and stable reservoir for the encapsulation corrosion inhibitors dedicated for metals protection even in highly aggressive environments.

CRedit authorship contribution statement

Baudelaire Matangou: Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Gustave Kenne Dedzo:** Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Liva Dzene:** Investigation, Writing – review & editing. **Ludovic Josien:** Investigation, Writing – review & editing. **Charles Péguy Nansu-Njiki:** Writing – review & editing. **Emmanuel Ngameni:** Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors acknowledge the International Science Program (ISP) – Sweden through funding provided to the African Network of Electro-analytical Chemists (ANEC). XRD and TG measurements were performed on the technical platforms of IS2M. The authors are very grateful to Laure Michelin and Habiba Noulai for their contribution.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2023.111427>.

References

- W. Frazier, Metal additive manufacturing : a review, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 1917–1928, <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z>.
- V. Litvinenko, Digital economy as a factor in the technological development of the mineral sector, *Nat. Resour. Res.* 29 (2020) 1521–1541, <https://doi.org/10.1007/s11053-019-09568-4>.
- R. Dulias, The impact of mining on the landscape, *Environ. Sci. Eng.* (2016), <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29541-1>.
- J. Rybak, A. Adigamov, C. Kongar-Syuryun, M. Khayrutdinov, Y. Tyulyaeva, Renewable-resource technologies in mining and metallurgical enterprises providing environmental safety, *Minerals* 11 (2021) 1145, <https://doi.org/10.3390/min11101145>.
- P. Karthik, S. Singh, Copper conductive inks : synthesis and utilization in flexible electronics, *RSC Adv.* 5 (2015) 63985–64030, <https://doi.org/10.1039/C5RA0205F>.
- Y. Liu, S. Yiu, C. Ho, W. Wong, Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion, *Coord. Chem. Rev.* 375 (2018) 514–557, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.010>.
- J. Cui, E. Forsberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *J. Hazard Mater.* 99 (2003) 243–263, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X).
- R. Arvidsson, B. Sandén, Carbon nanomaterials as potential substitutes for scarce metals, *J. Clean. Prod.* 156 (2017) 253–261, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.048>.
- V. Acanfora, R. Petillo, S. Incognito, G. Mirra, A. Riccio, Development of detailed FE numerical models for assessing the replacement of metal with composite materials applied to an executive aircraft wing, *Aerospace* 8 (2021) 178, <https://doi.org/10.3390/aerospace8070178>.
- D. Raabe, C. Tasan, E. Olivetti, Strategies for improving the sustainability of structural metals, *Nature* 575 (2019) 64–74, <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1702-5>.
- M. Nazari, Y. Zhang, A. Mahmoodi, G. Xu, J. Yu, J. Wu, X. Shi, Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: a review of recent advances, *Prog. Org. Coating* 162 (2022), 106573, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106573>.
- G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study, *NACE int* 216 (2016) 2–3, <https://impact.nace.org>.
- A. Khranov, N. Voevodin, V. Balyshev, M. Donley, Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Films* 447 (2004) 549–557, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.07.016>.
- J. Falcón, F. Batista, I. Aoki, Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles, *Electrochim. Acta* 124 (2014) 109–118, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.114>.
- E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1437–1443, <https://doi.org/10.1021/am9002028>.
- E. Abdullayev, Y. Lvov, Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6681–6687, <https://doi.org/10.1039/C0JM00810A>.
- R. Tchoumène, G. Dedzo, E. Ngameni, Intercalation of 1, 2, 4-triazole in methanol modified-kaolinite: application for copper corrosion inhibition in concentrated sodium chloride aqueous solution, *J. Solid State Chem.* 311 (2022), 123103, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123103>.
- B. Matangou, G. Dedzo Kenne, L. Dzene, C. Nansu-Njiki, E. Ngameni, Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition, *Appl. Clay Sci.* 213 (2021), 106266, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106266>.
- I. Tonle, E. Ngameni, D. Njopwouo, C. Carteret, A. Walcarius, Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes: physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4951–4961, <https://doi.org/10.1039/B308787E>.
- J. Yanké, G. Dedzo, E. Ngameni, Grafting of organophilic silane in the interlayer space of acid-treated smectite: application to the direct electrochemical detection of glyphosate, *Appl. Clay Sci.* 188 (2020), 105513, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105513>.
- Y. Qiang, H. Li, X. Lan, Self-assembling anchored film basing on two tetrazole derivatives for application to protect copper in sulfuric acid environment, *J. Mater. Sci. Technol.* 52 (2020) 63–71, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.005>.
- M. Motamedi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, Corrosion inhibition properties of a green hybrid pigment based on Pr-Urtica Dioica plant extract, *J. Ind. Eng. Chem.* 66 (2018) 116–125, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.021>.
- G. Ngnie, D. Baitan, G. Dedzo, C. Detellier, Sedimentation of fine particles of kaolinite and polymer-coated kaolinite in cyclohexane: implications for fines removal from extracted bitumen in non-aqueous processes, *Fuel* 234 (2018) 218–224, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.032>.
- G. Ngassa, I. Tonle, A. Walcarius, E. Ngameni, One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb (II), *Appl. Clay Sci.* 99 (2014) 297–305, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.014>.
- G. Deffo, R. Temgoua, S. Mbokou, E. Njanja, I. Tonlé, E. Ngameni, A sensitive voltammetric analysis and detection of Alizarin Red S onto a glassy carbon electrode modified by an organosmectite, *Sens. Int.* 2 (2021), 100126, <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100126>.
- F. Wolters, K. Emmerich, Thermal reactions of smectites—relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure, *Thermochim. Acta* 462 (2007) 80–88, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.06.002>.
- Z. Malek, V. Balek, D. Garfinkel-Shweky, S. Yariv, The study of the dehydration and dehydroxylation of smectites by emanation thermal analysis, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 83–92, <https://doi.org/10.1007/BF01978968>.
- G. Dedzo, B. Nguelo, I. Kenfack, E. Ngameni, C. Detellier, Molecular control of the functional and spatial interlayer environment of kaolinite by the grafting of selected pyridinium ionic liquids, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 445–451, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.019>.
- G. Ngnie, G. Dedzo, A template approach for the multifunctionalization of the interlayer space of kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 198 (2020), 105858, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105858>.
- K. Barouni, A. Kassala, A. Albourine, O. Jbara, B. Hammouti, L. Bazzi, Amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid medium: experimental and theoretical study, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 456–463, <https://www.jmaterenvironsci.com>.

- [31] J. Turnbull, R. Szukalo, D. Zagidulin, M. Biesinger, D. Shoesmith, The kinetics of copper corrosion in nitric acid, *Mater. Corros.* 72 (2020) 348–360, <https://doi.org/10.1002/maco.202011707>.
- [32] B. Ngouné, M. Pengou, A. Nouteza, C. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Performances of alkaloid extract from *Rauvolfia macrophylla* Stapf toward corrosion inhibition of C38 steel in acidic media, *ACS Omega* 4 (2019) 9081–9091, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01076>.
- [33] B. Tan, S. Zhang, X. Cao, A. Fu, L. Guo, R. Marzouki, W. Li, Insight into the anti-corrosion performance of two food flavors as eco-friendly and ultra-high performance inhibitors for copper in sulfuric acid medium, *J. Colloid Interface Sci.* 609 (2022) 838–851, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.085>.
- [34] A. Doner, A. Yuce, G. Kardas, Inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on copper corrosion in acidic media, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9709–9718, <https://doi.org/10.1021/ie400160x>.
- [35] A. Fiala, A. Chibani, A. Darchen, A. Boulkamh, K. Djebbar, Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by ketene dithioacetal derivatives, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9347–9356, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.066>.
- [36] X. Ma, X. Jiang, S. Xia, M. Shan, X. Li, L. Yu, Q. Tang, New corrosion inhibitor acrylamide methyl ether for mild steel in 1 M HCl, *Appl. Surf. Sci.* 371 (2016) 248–257, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.212>.
- [37] L. Zhu, J. Fan, H. Huang, L. Guo, M. Zhu, X. Zheng, I. Obot, Inhibitive effect of different solvent fractions of bamboo shoots extract on the corrosion of mild steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution, *J. Mol. Struct.* 1243 (2021), 130852, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130852>.
- [38] B. Tan, B. Xiang, S. Zhang, Y. Qiang, L. Xu, S. Chen, J. He, Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium, *J. Colloid Interface Sci.* 582 (2021) 918–931, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.093>.
- [39] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [40] Y. Qiang, L. Guo, H. Li, X. Lan, Fabrication of environmentally friendly Losartan potassium film for corrosion inhibition of mild steel in HCl medium, *Chem. Eng. J.* 406 (2021), 126863, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126863>.
- [41] T. Higuchi, Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices, *J. Pharm. Sci.* 52 (1963) 1145–1149, <https://doi.org/10.1002/jps.2600521210>.
- [42] R. Tchoumene, G. Kenne Dedzo, E. Ngameni, Preparation of methyl viologen-kaolinite intercalation compound: controlled release and electrochemical applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 34534–34542, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13953>.
- [43] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies, *Corrosion Sci.* 92 (2015) 287–300, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.12.005>.
- [44] E. Ituen, O. Akaranta, A. James, Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models : an overview, *Chem. Sci. Int. J.* 18 (2017) 1–34, <https://doi.org/10.9734/CSIJ/2017/28976>.
- [45] V. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors : Theory and Practice*, John Wiley & Sons, New Jersey-USA, 2012.