

N° d'ordre :.....

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA
FACULTE DES SCIENCE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Chimie**

Option : **Chimie des Matériaux**

Par

MERABET SARRA

SUJET

**Effet de phosphate sur le comportement
électrochimique de plomb**

Soutenue publiquement le : 15 / 07/2019

Devant le jury composé de :

F. NESSARK
C. MOKRANI
S. YOUSFI

Université de M'sila
Université de M'sila
Université de M'sila

Présidente
Rapporteur
Examinatrice

Promotion juill.

2018/2019

REMERCIEMENTS

*Nous remercions tout d'abord **Allah** le tout-puissant, pour nos avoir donnée la force et la patience, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*On tient à remercier sincèrement **Dr. MOKRANI Chikh**, de m'avoir encadré. Je lui exprime ma reconnaissance pour ses précieux conseils qui m'ont guidé dans l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude.*

*On veut également remercier **Dr. YOUSFI Samia**, Pour l'aide précieuse, qu'ils m'ont apporté durant l'élaboration de ce modeste travail.*

*Nous remercions, **Dr. NESSERAK Faiza**, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

Un grand merci tous les ingénieurs de laboratoire.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé pour achever ce travail.

Sarra



Dédicaces

*Avant toute chose, je remercie **Dieu tout-puissant** de m'avoir donné santé, courage et patience tout au long de mes études.*

C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir-faire et qui m'ont appris à ne jamais baisser les bras....

***A ma mère Mahmoudi Safia**, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie, qui m'a apporté son appui durant toutes mes années d'études, pour son soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.*

***A mon père Merabet Abed elrahmane** pour son soutien moral pour tout ce qu'il a fait durant mes années d'études que j'honneur ce succès.*

A mes cher frère : houcine ; Mehamed ; Faiza ; Tarek.

Je dédie ce travail également

***A mon cher Oum elkheir** ainsi toute sa famille*

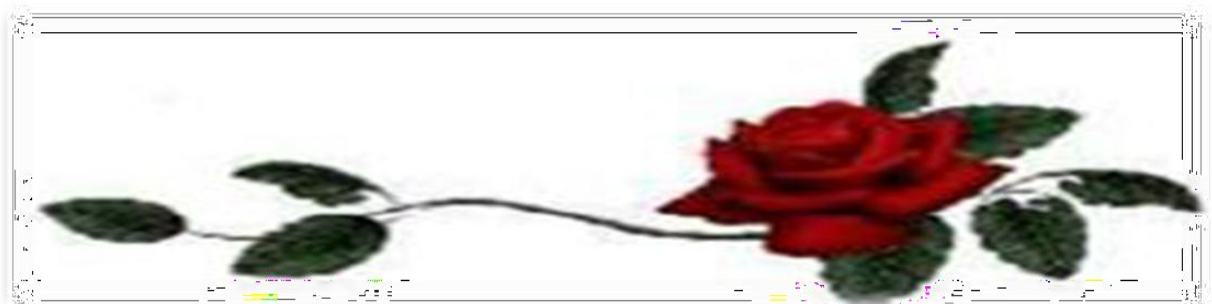
A mes chères amies (rime, Sara, imene...)

A tous ceux qui me sont chers des deux spécialités Ch-Des-Matériaux (2018-2019)

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à accomplir ce modeste mémoire.

Que dieu les protège tous.

MERABET SARRA



SOMMAIRE

<u>Introduction.....</u>	<u>1</u>
<u>Chapitre I. Revue bibliographique</u>	<u>3</u>
<u>I.1. Généralité sur le plomb.....</u>	<u>3</u>
<u>I.1.1. Propriétés physico-chimique du plomb</u>	<u>4</u>
<u>I.1.2. Propriétés électrochimique du plomb.....</u>	<u>5</u>
<u>I.2. La corrosion des métaux</u>	<u>7</u>
<u>I.2.1. Définition</u>	<u>7</u>
<u>I.2.2.1. La corrosion généralisée (uniforme)</u>	<u>7</u>
<u>I.2.2.2. La corrosion localisée.....</u>	<u>8</u>
<u>I.3.1. La protection électrochimique.....</u>	<u>10</u>
<u>I.3.1.1. Protection cathodique.....</u>	<u>10</u>
<u>I.3.1.2. Protection anodique</u>	<u>10</u>
<u>I.3.2. Protection cathodique par anode sacrificielle</u>	<u>10</u>
<u>I.3.3. La protection par revêtement métallique</u>	<u>11</u>
<u>I.3.4. Les inhibiteurs de corrosion</u>	<u>11</u>
<u>I.3.4.1. Définition.....</u>	<u>11</u>
<u>I.3.4.2. Classes des inhibiteurs.....</u>	<u>12</u>
<u>I.4. Synthèse bibliographique et objectif</u>	<u>14</u>
<u>Chapitre II. Partie expérimentale</u>	<u>15</u>
<u>II.1. Produits chimiques et solutions</u>	<u>15</u>
<u>II.2. Préparation de surface</u>	<u>15</u>
<u>II.3. Dispositifs expérimentaux</u>	<u>15</u>
<u>II.3.1. Equipement électrique.....</u>	<u>15</u>
<u>II.3.2. Cellule électrochimique</u>	<u>16</u>
<u>II.4. Les techniques électrochimiques de caractérisation.....</u>	<u>17</u>
<u>II.4.1. Potentiel en circuit ouvert.....</u>	<u>17</u>
<u>II.4.2. La voltampérométrie</u>	<u>17</u>
<u>II.4.2.1. La voltampérométrie linéaire.....</u>	<u>17</u>
<u>II.4.2.2. La voltampérométrie triangulaire.....</u>	<u>18</u>
<u>II.4.2.3. La voltampérométrie cyclique.....</u>	<u>18</u>
<u>II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique</u>	<u>18</u>

<u>Chapitre III. Résultats et discussions</u>	<u>21</u>
<u>III.1. Comportement de plomb dans la solution de sulfate de sodium</u>	<u>21</u>
<u>III.1.1. Evolution du potentiel à l'abandon.....</u>	<u>21</u>
<u>III.1.2. Effet de concentration en sulfate de sodium</u>	<u>22</u>
<u>III.1.3. Effet de la limite supérieur du potentiel</u>	<u>22</u>
<u>III.1.4. Effet de la vitesse de balayage de potentiel</u>	<u>23</u>
<u>III.2. Effet d'ajout des ions phosphates</u>	<u>24</u>
<u>III.2.1. Variation du potentiel à l'abandon.....</u>	<u>24</u>
<u>III.2.2. Voltampérométrie cyclique</u>	<u>25</u>
<u>III.2.3. Réduction d'oxyde</u>	<u>25</u>
<u>III.2.4. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique</u>	<u>27</u>
<u>Conclusion générale.....</u>	<u>28</u>
<u>Références bibliographiques</u>	<u>29</u>

Introduction

Le plomb est un élément métallique largement utilisé dans l'industrie à cause de sa malléabilité, sa facilité d'extraction, un bas point de fusion ainsi que sa grande disponibilité. Dans le présent travail, nous sommes intéressés à l'étude du comportement électrochimique du plomb en milieu aqueux pour caractériser les différents phénomènes qui se produisent à l'interface électrode électrolyte. Cette étude a été effectuée par différentes méthodes électrochimiques.

Ce travail de mémoire comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré, en premier temps, à la présentation d'un bref rappel des propriétés physiques, mécaniques et électrochimiques du plomb. Puis, le phénomène de corrosion, les différents types de corrosion ainsi que les moyens de protection des métaux contre la corrosion ont fait l'objet de la seconde partie.

Le second chapitre est porté sur l'aspect expérimental. Il présente les instruments et les techniques de préparation de surfaces de substrat d'électrode ainsi que les différentes techniques utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'essentiel de nos résultats expérimentaux de l'étude électrochimique de l'électrode de plomb dans la solution de sulfate de sodium.

Enfin, nous avons présenté un résumé de nos résultats dans la conclusion générale.

Chapitre I. Revue bibliographique

Ce chapitre présente en premier temps, des généralités sur le plomb, ses propriétés physico-chimiques ainsi que ses propriétés électrochimiques. Cependant, la seconde partie est réservée à la définition de corrosion, les différentes classes de corrosion et les méthodes de lutter contre la corrosion. Enfin, la dernière partie est consacrée à la présentation d'une synthèse bibliographique sur les travaux réalisés sur le plomb en milieu aqueux.

I.1. Généralité sur le plomb

Le plomb est un métal lourd naturellement abondant dans la croûte terrestre (environ 20 mg/kg [3]). On le retrouve également dans les sols, l'eau et la biosphère. Sa malléabilité, sa faible point de fusion ainsi que sa grande disponibilité en ont fait de lui un métal privilégié pour la fabrication et la production d'un nombre important de produits, allant des pigments de peintures pour céramique à la tuyauterie, dans certains produits cosmétiques jusqu'à son utilisation pour la fabrication de batteries [4]. Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb. En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72 % de la consommation de plomb [5]. Le minium de plomb (Pb_3O_4) a longtemps été le matériau de choix pour protéger les pièces de fer ou de fonte de la corrosion [4]. Ses propriétés ont ainsi permis son utilisation comme anticorrosif dans la tuyauterie d'eaux, la couverture de toits, de terrasses, de balcons, pour l'isolation contre le bruit et les vibrations, la protection de câbles, de fils d'acier ou de lignes téléphoniques [4].

Le plomb est un élément toxique [1]. Il est classé, par le centre internationale de recherche sur le cancer (CIRC), comme potentiellement cancérigène en 1980 [2]. Les effets nocifs du plomb incluent des dommages sur le système nerveux, la reproduction, le système rénal, le flux sanguin, l'altération de la synthèse de l'hémoglobine, entre autres. Certains dérivés inorganiques du plomb sont également considérés comme cancérigènes probables pour l'homme [6].

Chapitre I. Revue bibliographique

I.1.1. Propriétés physico-chimique du plomb

Le plomb est un élément chimique solide de couleur blanc-gris et de masse atomique 207.2 g/mol. Le plomb se cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC). Il possède un éclat argenté qui ternit rapidement à l'air par suite de la formation d'une couche d'oxyde et de carbonate [3, 4]. C'est un métal mou, malléable, ayant une faible résistance à la rupture. Le tableau I.1 présente les principales caractéristiques physiques et chimiques du plomb.

Tableau I.1. Caractéristiques physiques et chimiques du plomb [3, 4, 7].

Propriété	Caractéristiques physique
Aspect	Argent brillant après la coulée, puis gris/gris blanc par formation de produits de corrosion à l'air
Masse atomique (g/mole)	207.19
Numéro atomique	82
Système cristallin	cubique
Point de fusion (°C)	327.42
Point d'ébullition (°C)	1740
Dureté (échelle Mohs)	1.5 (le plus tendre des métaux)
Malléabilité	très malléable
Ductilité	Haute ductilité
Propriété	Caractéristiques chimiques
Isotopes naturels	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb
Résistance aux acides et aux bases	- Sensible à l'acide nitrique, hydracides et organique. - Résistance à l'acide phosphorique, chromique, sulfurique et sulfureux, - Faible résistance aux bases
Nombre d'oxydation	+2, +4, -2
Masse volumique (g/ cm ³)	à 20 °C : 11,35 à 327,4 °C (solide) : 11,005 à 327,4 °C (liquide) : 10,686

Chapitre I. Revue bibliographique

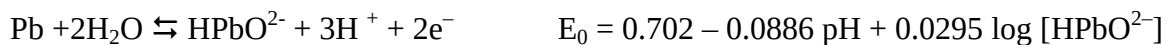
I.1.2. Propriétés électrochimique du plomb

Le diagramme tension-pH de plomb présente trois domaines d'immunité, de corrosion et de passivation (Figure III.1).

★ Le domaine d'immunité ou la forme la plus stable est le métal.

★ La corrosion du plomb correspond aux demi-réactions suivantes [8]:

En milieu acide, le diagramme prévoit la dissolution (oxydation) de plomb avec la formation d'ions Pb^{2+} instable qui se transforment ensuite en ion Pb^{4+} . En milieu alcalin, le plomb est sous forme d'ions $HPbO_2^-$ ou PbO_3^{2-} .



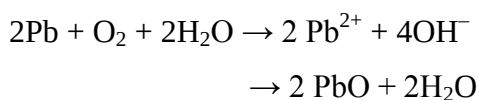
La réaction cathodique (réduction) : $O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$

L'ion Pb^{4+} nécessite plus d'énergie pour se former (Pb^{2+} se forme préférentiellement) :



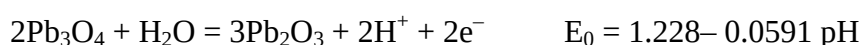
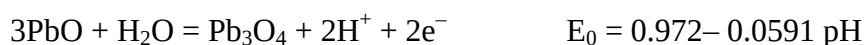
★ La passivation du plomb :

Lorsque le plomb se trouve en présence d'oxygène et d'humidité (l'eau agissant comme conducteur ionique), il se recouvre d'une couche protectrice adhérente d'oxydes de plomb (litharge αPbO et massicot βPbO), peu soluble voir insoluble [8], selon la réaction suivante :



Avec le temps, les oxydes réagissent avec l'humidité et le dioxyde de carbone et forment des carbonates $PbCO_3$ (cérusite) et des hydroxy-carbonates $Pb(CO_3)_2(OH)_2$ (hydro-cérusite) [8] créant une couche passive protectrice. D'après le diagramme de Pourbaix du plomb pur et de l'eau à 25°C, ces produits de corrosion sont stables en milieu neutre et basique.

La corrosion de plomb permet également la précipitation d'oxyde et ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion [8].



Chapitre I. Revue bibliographique

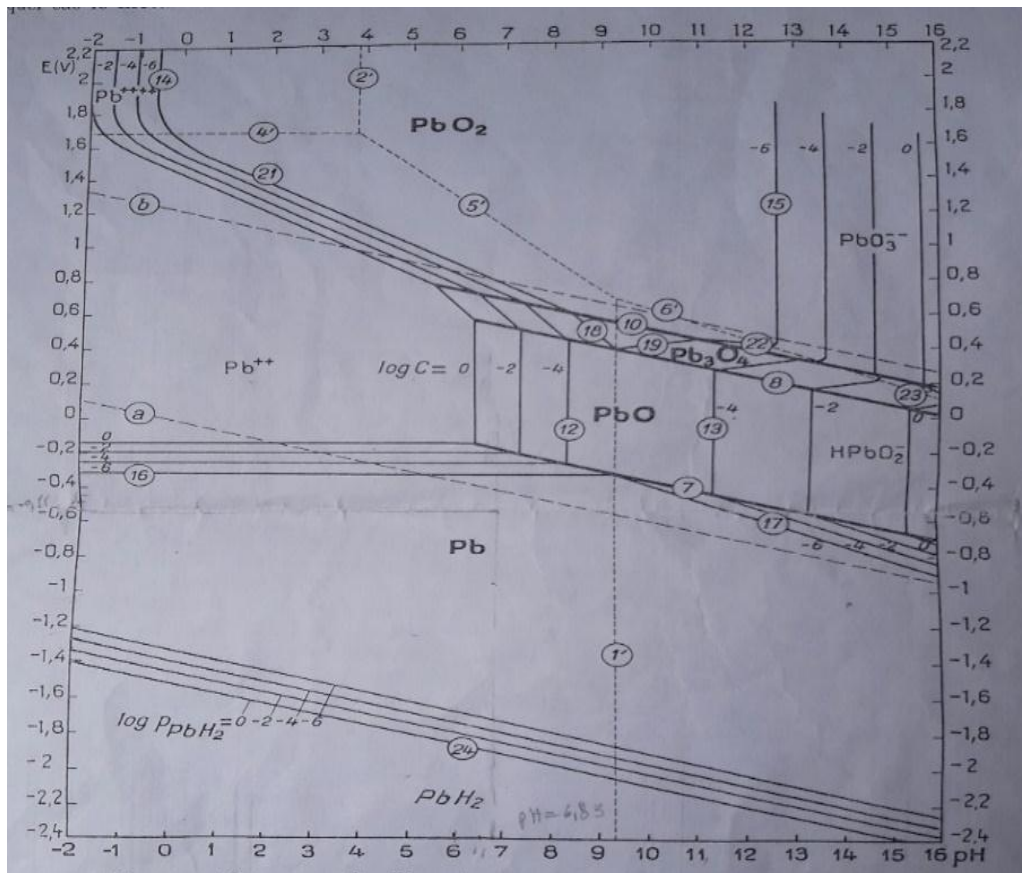
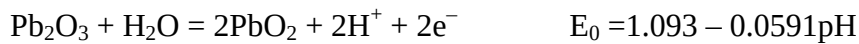
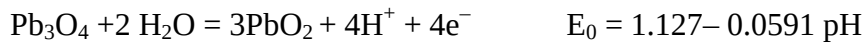


Figure I.1. Diagramme de tension-pH du plomb [8].

I.2. La corrosion des métaux

I.2.1. Définition

Le mot «corrosion» vient du latin «*corrodere*» qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, électrique, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant [9].

I.2.2. Les différentes classes de corrosion

Généralement on distingue deux grandes classes de corrosion : corrosion généralisée (ou uniforme) et corrosion localisée [10].

I.2.2.1. La corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion généralisée ou uniforme consiste à la dégradation ou la dissolution quasi-uniforme de tous les points constitutifs de la surface du métal [10] (Figure I.2).

Chapitre I. Revue bibliographique

Ce type de corrosion se rencontre le plus souvent lorsque l'alliage métallique est en contact avec des acides comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, ... etc.



Figure I.2. Schéma représentant une pièce métallique avant et après la corrosion généralisée.

I.2.2.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée regroupe plusieurs catégories [10,11] :

(a) Corrosion par pique

La corrosion par pique se produit sur une zone très restreinte de la surface métallique. Le reste de la surface demeure inattaquable. Généralement ce type de corrosion se produit par la rupture locale de la couche passive de la surface métallique (Figure I.2). La propagation de la pique peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique. Ce type de corrosion se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés [11].

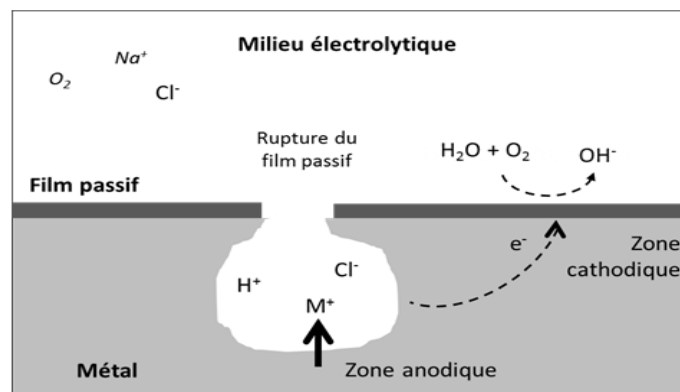


Figure I.3. Schéma général représentant le mécanisme de la corrosion par pique.

(b) Corrosion par crevasse

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion prend naissance dans des cavernes ou des crevasses ou des espaces confinés dus à la conception des pièces ou des assemblages [10]. D'une autre manière, la corrosion par crevasse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux pièces d'une structure créant ainsi une pile électrochimique [10,11].

(c) Corrosion par aération différentielle

Même en absence de sites confinés, un phénomène similaire à celle de la corrosion par crevasse peut se dérouler. On effet, pour une structure métallique immergée, la zone au niveau de la ligne d'eau est riche en oxygène alors que la partie immergée dans la solution est moins riche en oxygène. Ceci conduit à la formation d'une pile électrochimique où la zone immergée présente l'anode alors que la zone non immergée présente la cathode [10].

(d) Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué [9, 12]. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.).

(e) Corrosion sous contrainte

Ce phénomène est dû à l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'un état de contrainte [11]. L'action simultanée de ces facteurs peut être suffisante pour provoquer la rupture locale de couche d'oxyde [10, 13]. En effet, la fissuration de la couche passive peut se produire à partir des micro-défauts de la couche passive lorsqu'elle est soumise à une contrainte de traction. La fissuration se développe au sein du métal jusqu'à la rupture totale de la pièce. Ce type de corrosion d'observe généralement avec les aciers inoxydables. La présence des traces des ions chlorure Cl^- provoque la destruction rapide de matériaux.

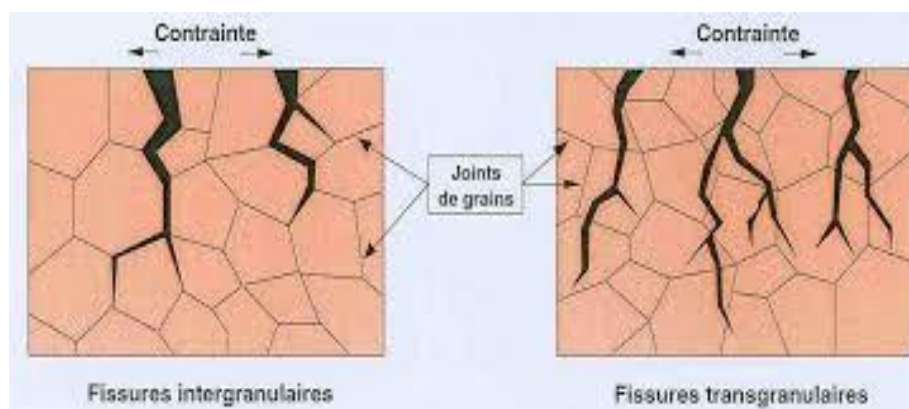


Figure I.4 : Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable.

(f) Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

Ce type de corrosion est dû à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion [10, 12]. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée sous l'action de l'autre métal.

I.3. Protection contre la corrosion des métaux

La protection contre la corrosion consiste à limiter la dégradation des métaux et des alliages en présence du moteur de corrosion (comme l'oxygène dissous ou les protons H^+) ou de différents facteurs qui influencent les matériaux. Il est possible de lutter contre ses effets en agissant sur [9, 14]:

- ✦ Le matériau lui-même (le domaine d'utilisation, la disponibilité de matériau, etc),
- ✦ La surface du matériau par revêtement, la peinture ou tous les types de traitement de surface,
- ✦ L'environnement avec laquelle le matériau est en contact par ajout, dans ce milieu, des produits spécifiques (inhibiteurs) qui permettent de protéger les matériaux contre la corrosion.

Fondamentalement, il existe plusieurs méthodes de protection contre la corrosion des métaux [14]:

I.3.1. La protection électrochimique

I.3.1.1. Protection cathodique

Pour protéger un matériau cathodiquement on impose une tension, à l'aide d'un système électrochimique, où la réaction anodique devienne thermodynamiquement impossible [10,14].

I.3.1.2. Protection anodique

La protection anodique est contrôlée par la formation d'un film passif protecteur sur la surface de métal ou l'alliage. Donc, pour la protection anodique d'un matériau on impose un potentiel correspondant à la zone de passivation de métal [14].

I.3.2. Protection cathodique par anode sacrificielle

Contrairement à la protection électrochimique, la protection cathodique par anode sacrificielle ne nécessite pas l'utilisation d'une source d'énergie externe. Une cellule galvanique est formée entre le matériau à protéger et l'anode sacrificielle dans laquelle les électrons passent spontanément de l'anode sacrificielle vers le métal à protéger [13]. Donc la source d'électrons aura un potentiel plus négatif que la pièce à protéger.

I.3.3. La protection par revêtement métallique

Ce type de protection consiste à créer un effet barrière entre le métal ou l'alliage et le milieu environnant [10, 13]. D'une manière générale, on distingue deux types de revêtements métalliques :

(a) Revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger [10]. C'est le cas, par exemple, du procédé de galvanisation (revêtement par le zinc) sur un support d'acier (ou fer). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et le zinc se corrode en protégeant le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente.

(b) Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion débite et peut conduire à une perforation rapide du métal de base. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [10,11].

I.3.4. Les inhibiteurs de corrosion

I.3.4.1. Définition

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité. Celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [14]. Cependant, selon la NACE (National Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur est "une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [15]. Cette définition exclut les autres méthodes de protection contre la corrosion dont l'influence n'est pas négligeable sur la concentration de l'oxygène, des chlorures... [15].

I.3.4.2. Classes des inhibiteurs

Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction [14]:

- de leur domaine d'application,
- de la formulation des produits (inhibiteur organique ou minéral),

Chapitre I. Revue bibliographique

- de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou,
- du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film).

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter des caractéristiques propres à chaque groupe de ce classement.

(a) Selon leur domaine d'application

On peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu: en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique, par exemple, de l'acier lors d'une opération de décapage de détartrage et en milieu neutre ils sont souvent utilisés pour protéger les conduits de refroidissement [14].

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [14].

(b) Selon la formulation des produits

b1- Les inhibiteurs organiques

L'utilisation des molécules organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Ces inhibiteurs sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [14]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| - Le radical aminé ($-NH_2$), | - Le radical mercapto ($-SH$), |
| - Le radical hydroxyle ($-OH$), | - Le radical carboxyle ($-COOH$). |

b2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et leurs produits de dissociation assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... [14]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart de ces produits présentent un côté néfaste pour l'environnement.

(c) Selon la réaction électrochimique inhibée

c1. Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique.

c2. Les inhibiteurs anodiques

Le mode d'action de ces inhibiteurs consiste à bloquer la réaction de dissolution du matériau [5].

c3. Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [14].

(d)- selon le mécanisme réactionnel mis en jeu

On peut distinguer différents types d'inhibiteurs [14]:

- 1- Les inhibiteurs agissant par adsorption: ce sont en général des inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par fonction active de l'inhibiteur. Les produits agissant par adsorption chimique sont souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique.
- 2- Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général des inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde (hydroxyde) plus au moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal.
- 3- Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates,...etc.

I.4. Synthèse bibliographique et objectif

Le plomb (Pb) est un élément nuisible entraînant des dommages cognitifs irréversibles et des pertes de quotient intellectuel à faible dose chez les jeunes enfants. C'est dans ce contexte que le projet de mémoire de master est orienté sur l'étude du comportement d'électrode de plomb en milieux aqueux ainsi que la recherche sur la possibilité de diminuer la dissolution de plomb.

A titre d'exemple, Abdel Rehim et coll. [16] ont étudié le comportement anodique de plomb dans la solution d'acide sulfurique. Par utilisation des traces de courbes potentiodynamiques ils ont montré la présence de trois pics anodiques. Ces pics sont attribués à la formation de PbSO_4 , PbO-PbSO_4 ou Pb(OH)_2 et PbO_2 respectivement. De plus, ils ont constaté qu'avec l'augmentation de la concentration en acide, le potentiel de corrosion décale vers des valeurs plus négatives. D'autre part, la voltampérométrie cyclique montre la présence de trois pics cathodiques correspondant à la réduction des composées formées durant le balayage anodique. Dans une autre étude, le comportement électrochimique et la passivation du plomb dans la solution de NaOH a été effectué par différentes technique électrochimiques. Ces auteurs ont montré que l'oxyde PbO est le produit dominant sur la surface de plomb pour les différentes conditions de travail [17].

Dans le présent travail, nous avons focalisé notre attention sur l'étude du comportement électrochimique de Pb en solution neutre diluée de sulfate de sodium ainsi que l'effet d'un inhibiteur inorganique de corrosion.

Chapitre II. Partie expérimentale

Ce chapitre est réservé à la présentation des matériaux, des solutions électrolytiques et les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail de mémoire de fin d'étude. Des notions fondamentales des techniques de caractérisation ont été également présentées.

II.1. Produits chimiques et solutions

Nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

- Sulfate de sodium Na_2SO_4 (Prolabo).
- Hydrogéno-phosphate di-sodique (Prolabo)

II.2. Préparation de surface

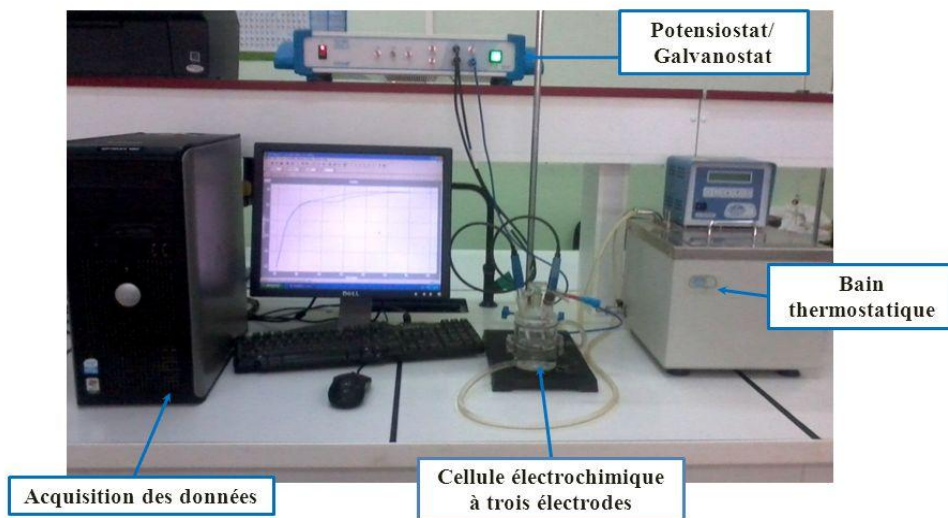
Le traitement de surface c'est une étape essentielle dans les mesures électrochimiques. L'électrode de plomb est polie mécaniquement au papier abrasif SiC de granulométries successives : 1200, 2500, 5000. Entre chaque deux étapes la surface d'électrode est rincée abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, quelle que soit la gamme de polissage appliquée, la surface d'électrode est ensuite rincée, abondamment, avec de l'eau distillée et transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

II.3. Dispositifs expérimentaux

II.3.1. Equipement électrique

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental constitué par un potentiostat-galvanostat de marque voltalab 80(PGZ 402), qui permet les différentes mesures électrochimiques. Il est assisté par un micro-ordinateur, relié à une interface adéquate, dotée d'un logiciel «Voltamaster 4» permettant l'acquisition et le traitement des données ainsi que la détermination des différents paramètres électrochimiques. Ce dispositif est en contact d'une cellule électrochimique à double paroi qui contient la solution électrolytique et les trois électrodes (Figure II.1).

Dispositifs expérimentaux



Montage électrochimique à trois électrodes

Figure II.1: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.3.2. Cellule électrochimique

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques à double paroi de forme conique en verre d'une capacité de 100 ml. Elle est munie d'un double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ par l'intermédiaire d'un bain thermostat. La cellule est munie d'un couvercle avec cinq ouvertures permettant de disposer nos électrodes et de contrôler la température de la solution. Les électrodes utilisées sont :

. Electrode de référence

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V/ENH}$.

. Electrode auxiliaire

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal

Chapitre II. Partie expérimentale

inerte comme le platine et le graphite. Dans notre cas, nous avons utilisé une feuille de platine d'une surface d'environ 3cm^2 .

. Electrode de travail

L'électrode de travail est une électrode de plomb (99.89%) de surface géométrique de 0.2826cm^2 .

II.4. Les techniques électrochimiques de caractérisation

II.4.1. Potentiel en circuit ouvert

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. Le potentiel mesuré dans ce cas est appelé potentiel à l'abandon ou libre puisque on mesure ce potentiel en absence de toute sorte de courant imposé au système. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus au cours du temps à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou passivation [22].

II.4.2. La voltampérométrie

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie. Elle est basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel [22].

II.4.2.1. La voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique par l'imposition d'un signal d'entrée linéaire [22].

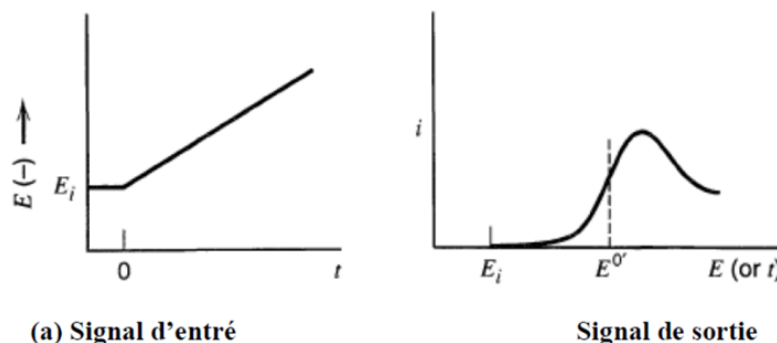


Figure II.1. Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire [22].

Chapitre II. Partie expérimentale

II.4.2.2. La voltampérométrie triangulaire : c'est une technique basée sur l'imposition d'un balayage de potentiel triangulaire entre un potentiel initial (E_0) et un potentiel final (E_1). Le but de cette technique est d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique (la rapidité et la réversibilité de réaction).

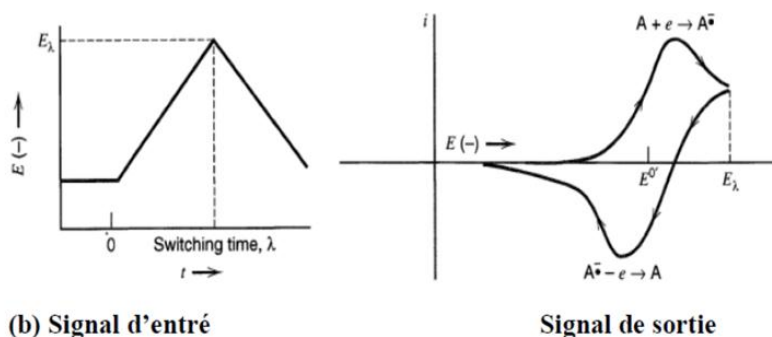


Figure II.2. Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie cyclique [22].

II.4.2.3. La voltampérométrie cyclique

Est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail. On parle de voltampérométrie *cyclique* lorsqu'on enregistre plusieurs cycles.

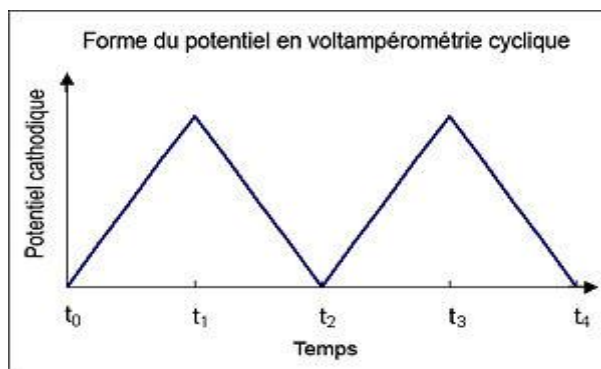


Figure II.3. Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique

Chapitre II. Partie expérimentale

II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la Figure II.4 afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire [23].

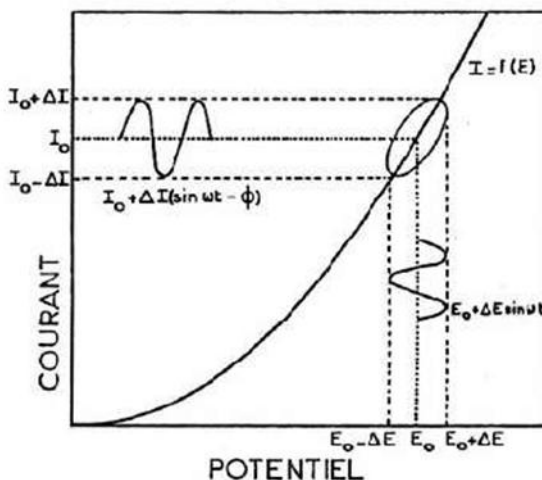


Figure II.4. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [23].

En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal ΔE (II.1) donnera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel (II.2) [24] :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad (II - 1)$$

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \phi) \quad (II - 2)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [24] :

$$z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \left(\frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \phi)}} \right) |Z|e^{j\phi} \quad (II - 3)$$

Chapitre II. Partie expérimentale

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (II - 4)$$

$$|Z| = (Z_{Re}^L + Z_{Im}^L)^{\frac{1}{2}} \quad (II - 5)$$

$$J = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) \quad (II - 6)$$

La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{Re}(\omega)$ pour les différentes Fréquences [24].

Le diagramme de Nyquist associé au circuit équivalent de Randles est représenté figure II.3. Lorsque la cinétique de corrosion est entièrement gouvernée par des réactions de transfert de charge à travers l'interface, la résistance au transfert de charge s'identifie à la résistance de polarisation, comme illustré figure II.5.

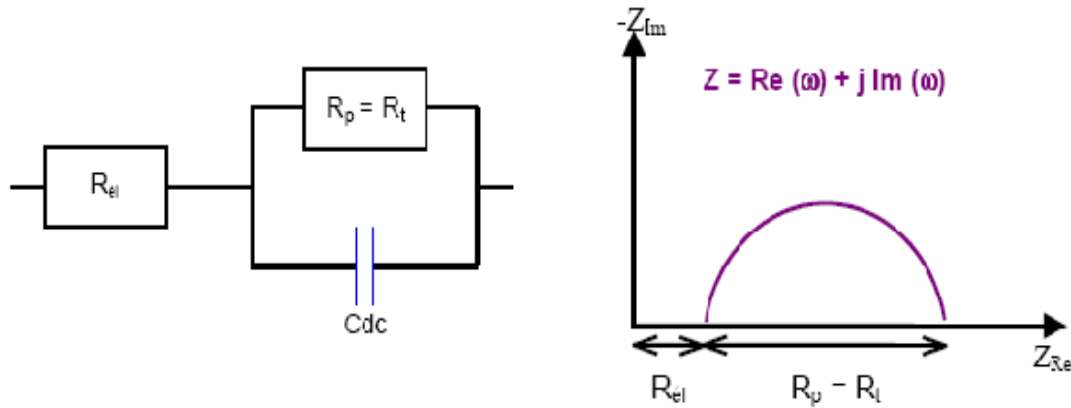


Figure II.5. Circuit équivalent de Randles, diagramme de Nyquist associé

Chapitre II. Partie expérimentale

Comme illustre la figure II.6, le diagramme de Nyquist du circuit de Randles comprend un demi-cercle dû à la résistance de transfert de charge R_{tc} et à la capacité de la double couche C_{dl} . Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg est prédominante et le diagramme devient linéaire avec une pente égale à l'unité.

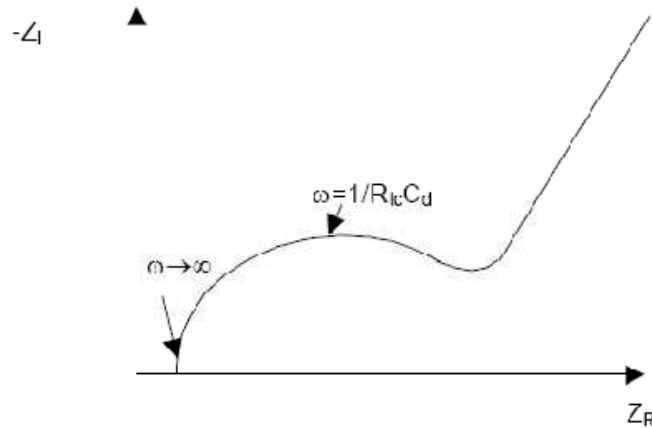


Figure II.6 : Diagramme de Nyquist de l'impédance pour un circuit de Randles.

Dans l'ensemble de cette étude, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du point de polarisation E_{ocp} , avec une perturbation sinusoïdale. L'amplitude de perturbation a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (contrôle des signaux Sur l'oscilloscope) et s'échelonne entre 10 mV. Les fréquences balayées lors des mesures d'impédance sont comprises entre 100 kHz et 10 mHz avec 10 points par décade.

Chapitre III. Résultats et discussions

Le présent chapitre est consacré à l'étude du comportement électrochimique d'électrode de plomb dans un milieu neutre aéré de sulfate de sodium en présence et en absence de différentes concentrations d'un inhibiteur inorganique. Cette étude est menée par différentes méthodes électrochimiques.

III.1. Comportement de plomb dans la solution de sulfate de sodium

III.1.1. Evolution du potentiel à l'abandon

La figure III.1 présente l'évolution du potentiel à l'abandon (E_{ab}) d'électrode de plomb en fonction du temps d'immersion dans la solution de sulfate de sodium avec différentes concentrations. On constate que l'allure générale des courbes obtenues est similaire. Après une petite déplacement de E_{ab} vers des valeurs négatives de potentiels, on observe un décalage rapide du potentiel, dans l'intervalle de 15 à 35 min., vers des valeurs positives. Après, le potentiel se stabilise autour d'une valeur moyenne de potentiel.

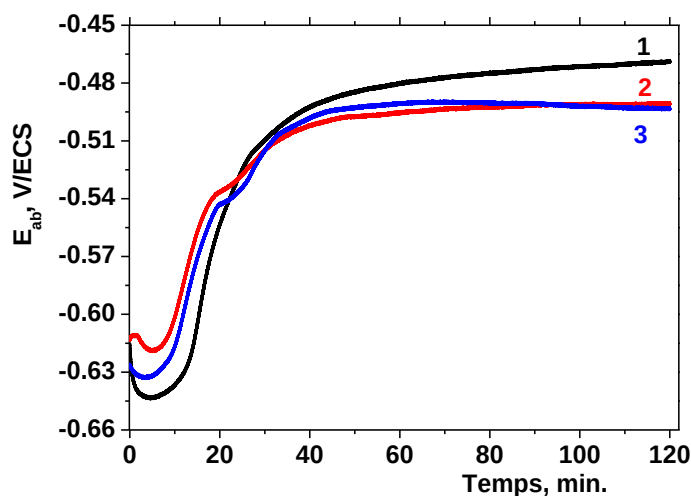


Figure III. 1. Evolution du potentiel à l'abandon (E_{ab}) en fonction du temps d'électrode de plomb pour différentes concentrations en sulfate de sodium à 25°C). (1) 0.05, (2) 0.1 et (3) 0.2M.

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1.2. Effet de concentration en sulfate de sodium

La figure III-2 présente les voltampérogrammes cycliques d'électrode de plomb pour différentes concentrations en sulfate de sodium. Ces voltampérogrammes sont tracés dans l'intervalle de potentiel de -1.2V à + 0.2 V/ECS avec une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV/s.

Il est clair que l'allure générale de ces voltampérogrammes est caractérisée par la présence d'un pic anodique vers - 0.2 à - 0.4 V/ECS et un pic cathodique vers - 0.7 - -0.8 V/ECS. L'intensité de ces deux pics augmente et leurs potentiels de pic décalent vers des valeurs négatives avec l'augmentation de la concentration en sulfate de sodium.

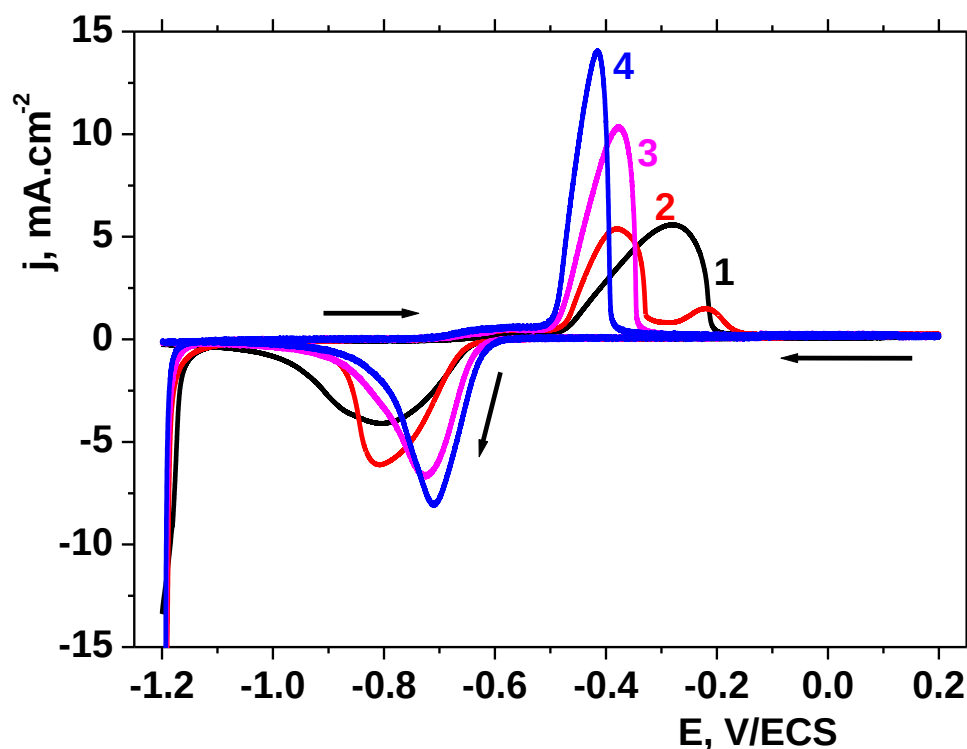


Figure III.2. Voltampérogrammes cycliques d'électrode de plomb obtenus dans la solution de sulfate de sodium avec une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ à 25°C. (1) 0.05, (2) 0.1, (3) 0.2 et (4) 0.5M Na₂SO₄.

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1.3. Effet de la limite supérieur du potentiel

La figure III.3 représente l'effet de la limite supérieure du potentiel d'électrode de Pb plongée dans une solution de sulfate de sodium (0.1M). La vitesse de balayage de potentiel est 10mV/s. Il est observable que pour des potentiels limites supérieures de + 0.2, - 0.1 et - 0.3V/ECS, un pic cathodique intense est présent, alors que pour une limite anodique supérieure de -0.5V, on assiste à la disparition du pic cathodique.

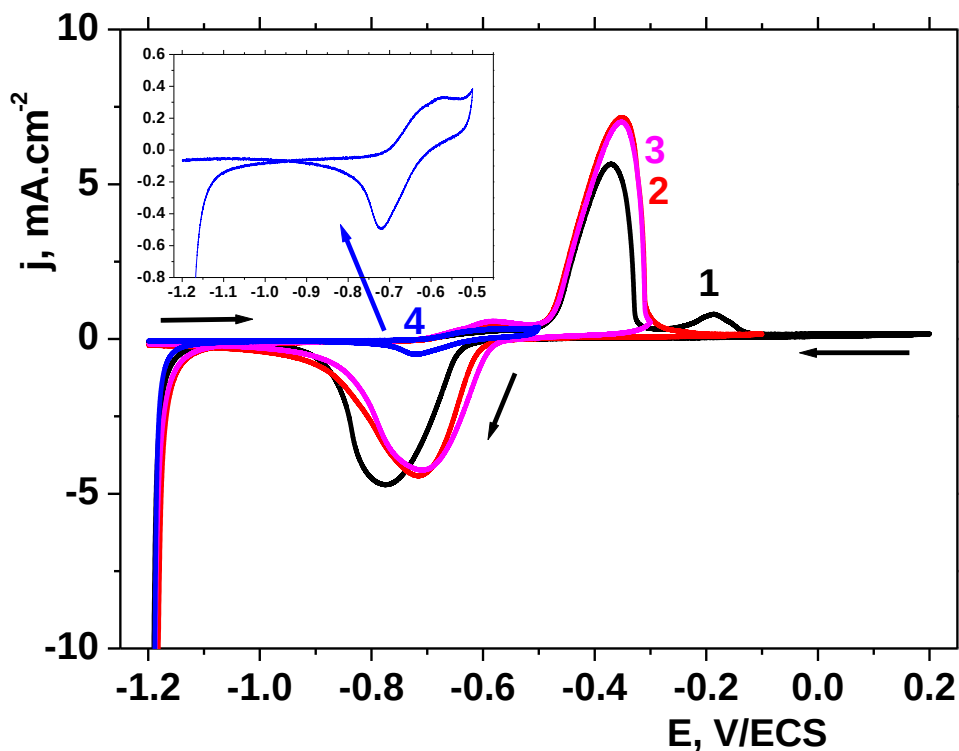


Figure III.3. Voltampérogrammes cycliques d'électrode de plomb obtenus dans la solution de sulfate de sodium (0.1M) à 25°C. (1) 0.2, (2) - 0.1, (3) - 0.3 et (4) - 0.5V.

III.1.4. Effet de la vitesse de balayage de potentiel

La figure III.4 représente l'effet de la vitesse de balayage de potentiel (v) sur l'allure des voltamperogrammes cycliques d'électrode de Pb dans la solution de sulfate de sodium (0.1M). Il est observable qu'avec l'augmentation de la vitesse de balayage, l'intensité des pics anodiques et augmente et que le potentiel des pics anodiques décalent vers des valeurs positives alors que les potentiels des pics cathodiques déplacement vers des valeurs plus cathodiques.

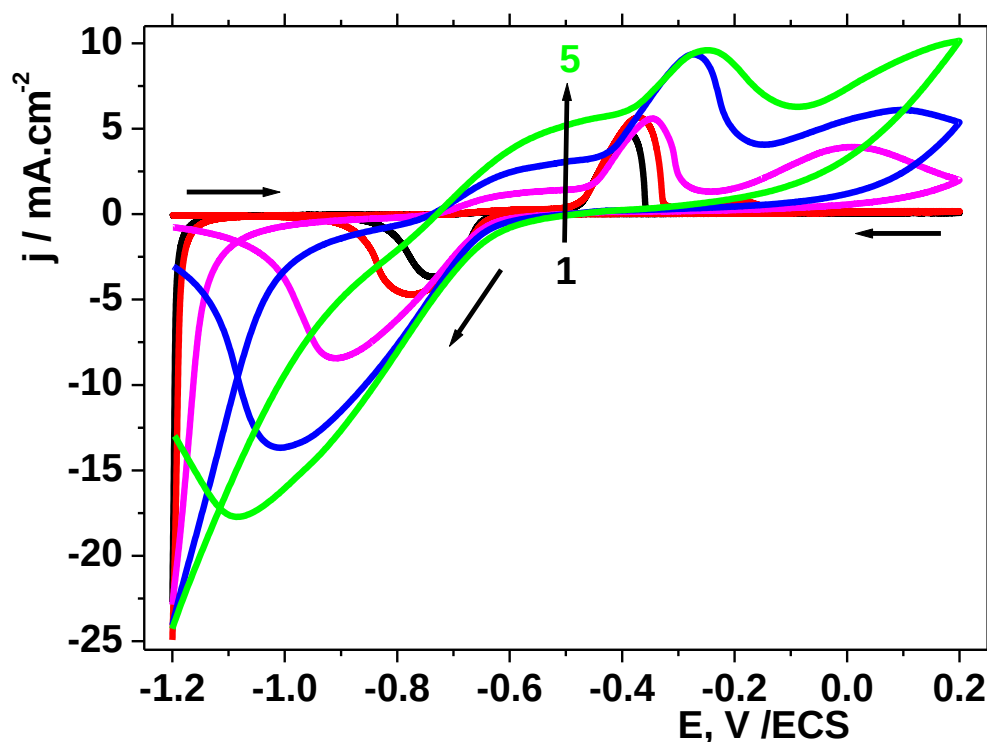


Figure III. 4. Voltampérogrammes cycliques d'électrode en plomb obtenus dans la solution de sulfate de sodium (0.1M) à 25°C. (1) 5, (2) 10, (3) 40, (4) 100 et (5) 200 mV.s^{-1} .

III.2. Effet d'ajout des ions phosphates

III.2.1. Variation du potentiel à l'abandon

La figure III.5 présente la variation du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'électrode de plomb immergée dans une solution de sulfate de sodium (0.1 M) en présence et en absence de différentes concentrations de HPDS. Il est clair que l'allure générale des courbes obtenues est similaire.

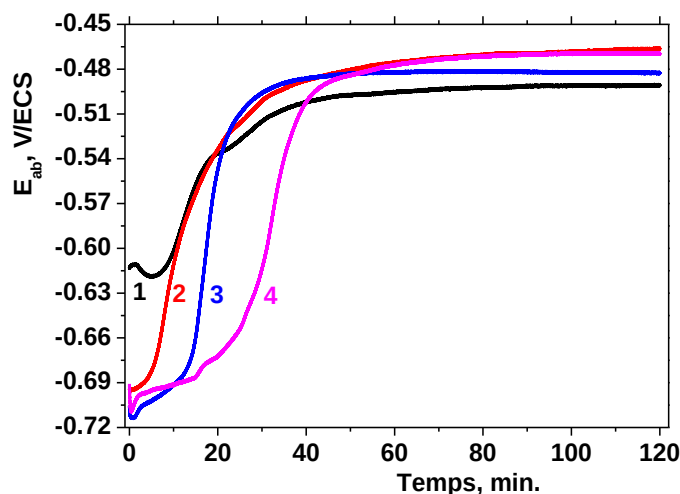


Figure III.5. Variation des potentiels à l'abandon en fonction du temps d'immersion d'électrode de plomb dans la solution de sulfate de sodium (0.1M) en présence de différentes concentrations en HPDS : (1) 0, (2) 10mM, (3) 50 mM et (4) 100mM.

III.2.2. Voltampérométrie cyclique

La figure III-6 représente les voltampérogrammes cycliques d'électrode de plomb dans la solution de sulfate de sodium (0.1 M) en présence et en absence de différentes concentration en HPDS. Ces voltampérogrammes sont tracés entre -1.2 et + 0.2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Au balayage aller, on constate qu'avec l'augmentation de la concentration en phosphate l'intensité du pic anodique principal autour de (-0.4 V/ECS) est diminuée et l'apparition de deux pics anodiques vers -0.6 et -0.18 V/ECS où leurs intensités augmentent avec l'augmentation de la concentration en HPDS. Au balayage retour, on observe que l'intensité du courant du pic cathodique diminue fortement après ajout 0.1mM HPDS, cependant avec l'augmentation de la concentration en HPDS 0.1 à 100 mM, l'intensité de ce pic cathodique augmente.

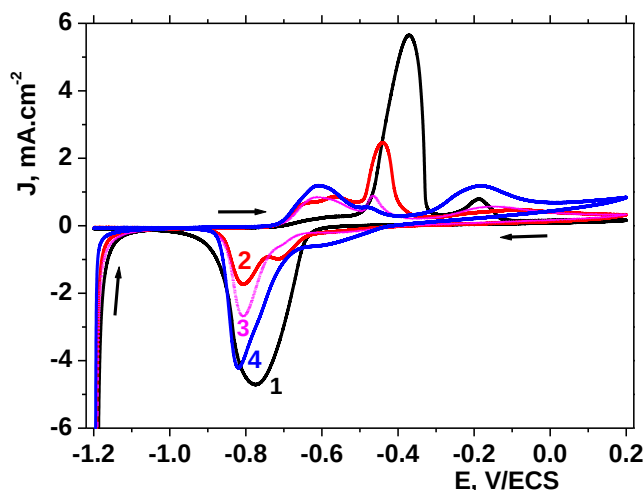


Figure III.6. Voltampérogrammes cycliques d'électrode en plomb obtenus dans la solution de sulfate de sodium (0.1M) à 25°C en présence de : (1) 0, (2) 0.1, (3) 10, (4) 100 mM HPDS. La vitesse de balayage est de 10 mV.s^{-1} .

III.2.3. Réduction d'oxyde

La figure III.7 présente les voltampérogrammes linéaires d'électrode de plomb obtenus dans la solution de sulfate de sodium (0.1 M) pour différentes durées d'immersion. Il est clair que ces courbes présentent un pic cathodique caractérisant la réduction des oxydes formés au cours d'immersion d'électrode au circuit ouvert dans la solution électrolytique.

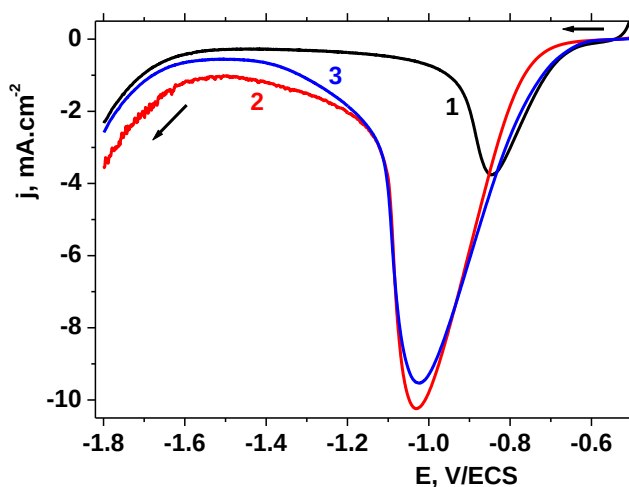


Figure III.7. Voltampérogrammes cycliques d'électrode de plomb tracés dans une solution de sulfate de sodium (0.1M) avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} pour différentes durées d'immersion : (1) 2h, (2) 12h et (3) 112h.

Chapitre III. Résultats et discussions

L'effet du temps d'immersion au circuit ouvert sur une solution de sulfate de sodium (0.1M) contenant 1mM HPDS est représenté sur la figure III.8. Les voltampérogrammes sont tracés entre -0.5 et -1.8 V/ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV/s après 2h d'immersion d'électrode de plomb dans la solution électrolytique.

Il est clair qu'avec l'augmentation de la durée d'immersion à l'abandon la l'allure du voltampérogramme devient plus riche en pic par l'apparition d'un second pic au valeur plus andodique que le pic principale enregistré vers -0.8 à -1.0V/ECS. De plus, avec l'augmentation de la durée d'immersin le pic principal devient plus intense et la quantité de charge devient plus imporatnte.

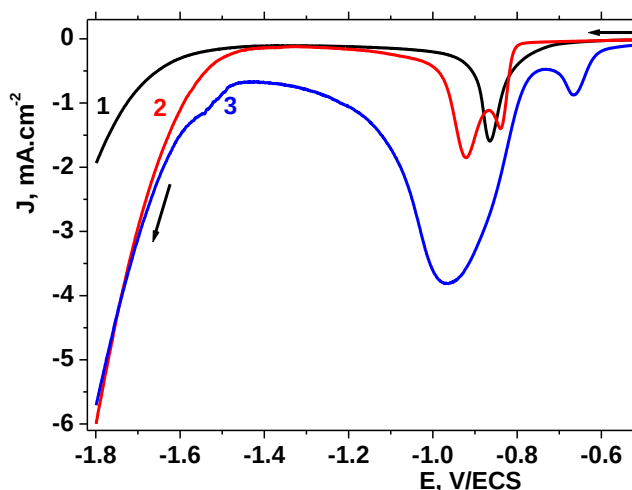


Figure III.8. Voltampérogrammes linéaires d'électrode de plomb tracés dans une solution de sulfate de sodium (0.1M) contenant 1mM HPDS avec une vitesse de balayage de 10mV.s^{-1} et pour différentes durées d'immersion: (1) 2h, (2) 12h, (3) 112h.

III.2.4. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III.9 présente les spectres d'impédance électrochimique d'électrode de plomb obtenus dans la solution de sulfate de sodium (0.1M) en présence de différentes concentrations de HPDS. Ces spectres sont tracés aux valeurs respectives de potentiel à l'abandon mesurés après 2 h d'immersion.

Il est clair que l'électrode de Pb présente un petit demi-cercle aux faibles fréquences caractérisant le transfert de charge et la charge de la double couche électrique. Ceci est suivi par une droite linéaire caractérisant le transfert de matière. Cependant, avec l'ajout des concentrations croissantes en HPDS on constate l'apparition de deux demi-cercles de diamètre différents.

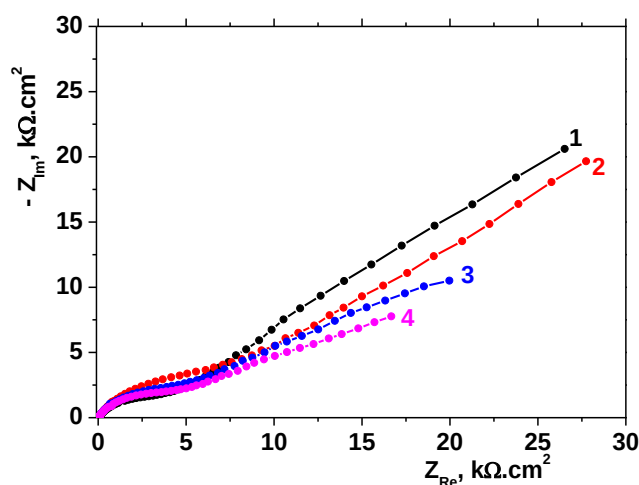


Figure III.9. Diagrammes de Nyquist pour l'électrode en dans la solution de sulfate de sodium (0.1M) en présence de différentes concentrations en HPDS : (1) 0, (2) 10mM, (3) 50mM et (4) 100mM

Conclusion générale

Le plomb est largement utilisé dans l'industrie à cause de ses excellentes caractéristiques. C'est dans ce contexte que le projet de mémoire de master est orienté vers l'étude du comportement électrochimique du plomb en milieu aqueux pour caractériser les différents phénomènes qui se produisent.

A la fin de cette étude nous avons constaté que :

1. Le potentiel à l'abandon (E_{ab}) d'électrode de plomb est décalé dès le début vers des valeurs positives pour se stabiliser après 2h d'immersion autour de -480mV/ECS.
2. L'augmentation de la concentration en sulfate de sodium conduit à une grande augmentation des densités de courant anodiques.
3. L'étude par voltampérométrie cyclique démontre que l'ajout d'inhibiteur inorganique en quantité croissante conduit à la formation de plusieurs produits de corrosion sur la surface de plomb.
5. L'étude par voltampérométrie linéaire démontre qu'avec l'augmentation de la concentration en HPDS dans la solution, la quantité de charge du pic cathodique diminue fortement.
6. L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que les processus réactionnels en présence ou en absence de HPDS sont très compliqués.

Références bibliographiques

- [1] R. Garnier, Toxicité du plomb et de ses dérivés. EMC - Toxicologie-Pathologie 2 (2005) 67-88.
- [2] Prévenir la maladie grâce à un environnement sain: Une estimation de la charge de morbidité imputable à l'environnement. Genève: Organisation Mondiale de la Santé (OMS. 2007).
- [3] N. Glinka, Chimie générale, Edition Mir Moscou, 1981
- [4] V. Costa, F. Urban. Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation. Reviews in Conservation, 6 (2005) 48–62,
- [5] J. E., Fergusson, The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press, Oxford, 1990. 614 pp.
- [6] WHO. 2011. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. Geneva: World Health Organization.
- [7] D. R. Blaskett, D. Boxall, Lead and its alloys, Ellis Horwood, Angleterre, 1990
- [8] M. Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars and Cie éditeur, Paris, 1963.
- [9] C. Fiaud; C. Lemaitre; N. Pibère, "Corrosion et anticorrosion" Lavoisier, Paris, (2002)
- [10] M. Fontana, "Corrosion Engineering", Mc Graw Hill Inter. Edition, New. York (1987).
- [11] G. TrabANELLI; V. Carassiti; "Corrosion science and Technology", Plenum Press, New york (1970).
- [12] A. Mazille, Corrosion galvanique et corrosion sélective .In : F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisée. Paris : Editions de physique, (1994) p. 380
- [13] D. Landot, "Corrosion et chimie de la surface des matériaux" Presses polytechniques universitaires Romandes, Vol. 12, Lansanne (1997)
- [14] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion", Technique de l'Ingénieur, M160. (1990).
- [15] NACE Glossary of corrosion Terms, Materials Pro. 4(1965)79.
- [16] S. S. Abdel Rehim, A. M. Abdel-Halim and E. E. Foad, *Surf. Tech.*, 21 (1984) 161.
- [17] S.S. Abd El Rehim, N.F. Mohamed, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1883.
- [18] M.V. Ptitsyn, G.S. Zenin, K.I. Tikhonov, *Sov. Electrochem.* 13 (1977) 1144.
- [19] V.I. Birss, M.T. Shevalier, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 802.
- [20] D.W. Shoesmith, M.G. Bailey, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 2652.

-
- [21] M. A. Amin, S. S. Abdel Rehim, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2415–2424
- [22] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, Masson, 1983.
- [23] H. H. Girault, *Electrochimie*, Presses polytechnique et universitaires romandes (2001).
- [24] C. Gabrielli, *Mesures d'impédances*, Techniques de l'Ingénieur, PE 2 210 (1996).
- [25] P. Ructschi et R.T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.* 111(1964)1323.