



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master /start-up en

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Moléculaire**

Présentée par : **SEGDI AHLEM**

Thème

**Optimisation de l'efficacité d'inhibition, contre la
corrosion d'un acier XC38 en milieu acide**

Soutenu le 29/06/2026

Devant le Jury :

Dr. MOSTEFAI. Mohammed	Président	MAA.	UnivTissemsilt
Dr. KAAS. Sid Ahmed	Examineur	M.C.B.	UnivTissemsilt
Dr. BAKHTAOUI. Naima	Encadreur	M.C.A.	UnivTissemsilt
Dr. CHAKER. Yacine	Représentant incubateur	Professeure.	UnivTissemsilt
M. Maidi. Ali	Représentant secteur économique		

Année universitaire : 2025-2026

Dédicaces



À Celui qui a illuminé mon chemin et m'a permis de récolter les fruits de ces années de persévérance, que la louange soit à Dieu.

À mon père, ma source d'inspiration et mon modèle, dont les prières ont été le secret de ma réussite et le soutien indéfectible qui m'a guidée à chaque étape de mon parcours.

À ma mère, mon havre de paix et ma force dans les moments les plus difficiles. Ton soutien, ton sacrifice et ta bienveillance sont inestimables. Aucun mot ne saurait exprimer toute ma gratitude.

À mon cher oncle, qui a cru en mes capacités alors que je doutais moi-même. Merci d'avoir été mon guide et mon premier supporter tout au long de cette aventure. (SEGDI ELGHOUL)

À mes frères et ma sœur, mon trésor le plus précieux. Malgré votre jeune âge, votre amour vous rend si grands à mes yeux. Que Dieu vous préserve et vous garde toujours auprès de moi.

*À mes chères amies, **Chaima, Hayat, Fatima et Ikram, Amina**, qui ont partagé mes joies et mes peines. Merci pour votre présence, vos encouragements et pour tous ces moments précieux qui ont rendu cette aventure plus douce.*

À moi-même, qui ai su faire preuve de patience, de détermination et de courage face aux obstacles. À celle que je promets de toujours pousser vers l'excellence et vers de nouveaux horizons

SEGI AHLEM

Remerciements



Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au niveau du laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences et Technologies, Département des Sciences de la Matière, à l'Université de Tissemsilt.

En tout premier lieu, je rends grâce à Dieu, qui m'a éclairé de Sa lumière et guidé mes pas tout au long de ce cheminement.

C'est par Sa bienveillance et Son soutien infini que cette étude a pu porter ses fruits et se couronner de succès.

À travers ces quelques lignes, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui, par leur présence, leur soutien, leur disponibilité et leurs précieux conseils, ont permis la concrétisation de ce travail.

*J'adresse également mes remerciements les plus sincères et l'expression de mon profond respect à mon estimée directrice de recherche, Madame **Bakhtaoui Naima**. Sa guidance constante et ses précieux conseils m'ont accompagnée tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie également le président du jury, Monsieur **Mohammed MOSTEFAI**, ainsi que l'examineur, Monsieur **Sid Ahmed KAAS**, Représentant incubateur **CHAKER, Yacine**, et gérant de la Pharmacie Maïdi, **Maïdi Ali**, Représentant secteur économique pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également à la technicienne de laboratoire, Madame **Messouda TOUATI**, pour sa présence, sa patience et sa gentillesse.*

À la chimie, cette science envoûtante qui m'enseigne que dans l'existence, à l'instar du laboratoire, rien ne se perd ; et que les jonctions les plus solides savent braver les pires tourmentes pour donner naissance à une matière plus pure et plus résiliente

Segdi Ahlem

Liste des Figures

N°		Page
<i>Chapitre I</i>		
Figure I.1	Corrosion Généralisée.	5
Figure I.2	Corrosion localisée et <i>Piqûre</i> de corrosion d'une pipe en acier	7
Figure I.3	Corrosion galvanique	8
Figure I.4	Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.	8
Figure I.5	Aspect et mécanisme de la corrosion érosion.	9
Figure I.6	Corrosion sous contrainte	10
Figure I.7	La corrosion sèche	11
Figure I.8	La corrosion provoquée par les bactéries sulfato-réductrices	12
Figure I.9	Les modes de protection contre la corrosion	15
Figure I.10	Classification des inhibiteurs de corrosion	17
Figure I.11	Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et leurs mécanismes d'action	19
Figure I.12	Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.	20
Figure I.13	inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.	20
Figure I.14	Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique.	23
<i>Chapitre II</i>		
Figure II.1	La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (HCl).	34
Figure II.2	Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique.	37
Figure II.3	La formation des cristaux.	38
Figure II.4	Filtration sous vide paracétamol.	38

Figure II.5	paracétamol synthétisé solide	39
Figure II.6	Les pièces en acier au carbone XC38 avant et après le polissage	39
Figure II.7	Effet de la concentration sur les changements observés dans la solution.	40
figure II.8	Effet du temps immersion sur les changements observés dans l'échantillon en solution	41
Chapitre III		
Figure III.1	Influence de la concentration sur l'efficacité d'inhibition (E%).	43
Figure III.2	Influence de la concentration sur la vitesse de corrosion (W) de l'acier XC38 en milieu acide en présence de différents inhibiteurs.	44
Figure III.3	Variation de l'efficacité inhibitrice (E%) en fonction du temps (T).	45
Figure III.4	Variation de la vitesse de corrosion (W) en fonction du temps (T).	45
Figure III.5	Variation de l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs (médicaments) en fonction de la température.	47
Figure III.6	Variation de la vitesse de corrosion (W) en fonction de la température.	47
Figure III.7	la variation du logarithme de la vitesse de corrosion/Temps en fonction de l'inverse de la température absolue.	49
Figure III.8	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à différentes températures.	50
Figure III.9	L'isotherme de Temkin de l'acier XC38 dans l'HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 293 K.	53
Figure III.10	Surface de potentiel électrostatique moléculaire des composés inhibiteurs.	58
Figure III.11	HOMO, LUMO et ΔE de Oméprazole et Paracétamol.	59
Figure III.12	HOMO, LUMO et ΔE de Bioclav.	60
Figure III.13	HOMO, LUMO et ΔE de Torvastatine.	61

Liste des tableaux

N°		Page
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I.1	Facteurs qui influencent la corrosion.	10
Tableau I.2	Densité de courant et potentiel de corrosion du fer dans différents milieux.	11
Tableau I.3	Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.	25
Tableau I.4	Synthèse bibliographique sur l'utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs de corrosion dans HCl.	29
<i>Chapitre II</i>		
Tableau II.1	La composition chimique d'acier XC38	33
Tableau II.2	Propriétés d'acide chlorhydrique	34
Tableau II.3	Présentation des molécules médicamenteuses testées pour l'inhibition de la corrosion.	35
Tableau II.4	Les matériaux et les produits utilisés dans cette étude.	36
<i>Chapitre III</i>		
Tableau III.1	Valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier XC38.	51
Tableau III.2	Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs dans la solution HCl 1M à différentes températures.	55
Tableau III.3	Paramètres quantiques calculés pour: Paracétamol, Torvastatine Oméprazole, Bioclav.	59

Abréviations et symboles

Δm : perte poids (différence entre M1 et M2).

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur (mg/l) .

W_{corr} : vitesse de corrosion ($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$).

S : surface du métal (cm^2).

T : temps d'immersion (h).

EI : efficacité inhibitrice (%) .

Θ : Taux de recouvrement de l'inhibiteur.

K_{ads} : constante d'équilibre de la réaction d'adsorption (L/mol).

a : constante d'interaction entre particules adsorbées .

ΔG_{ads} : isotherme d'adsorption (KJ/mol).

E_a : énergie d'activation en ($kJ \cdot mol^{-1}$).

R : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) .

T : température absolue (en K).

A : Le facteur pré-exponentiel.

h : Constante de Plank (j.s) .

N : Nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

ΔH_a : Enthalpie d'activation (KJ/mol).

ΔS_a : Entropie d'activation. (KJ/mol).

CSC : Corrosion sous contrainte.

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Généralités et données bibliographiques

I. Généralité sur la corrosion.....	4
I.1 Définition.....	4
I.2. Formes de corrosion.....	4
I.2.1 Corrosion uniforme.....	4
I.2.2. La corrosion localisée.....	5
I.3. Origine de la corrosion	9
I.4. Facteurs influençant la Corrosion.....	9
I.5. Types de corrosion.....	12
I.5.1. La corrosion chimique.....	12
I.5.2. Corrosion électrochimique.....	12
I.5.3. Corrosion biochimie.....	13
I.6. Méthodes de la protection contre la corrosion.....	14
I.7. Généralité sur les inhibiteurs de corrosion.....	16
I.8. Classifications des inhibiteurs	17
I.9. Comportement des inhibiteurs dans le milieu acide.....	22
I.10. Utilisation des médicaments comme inhibiteurs de corrosion.....	28

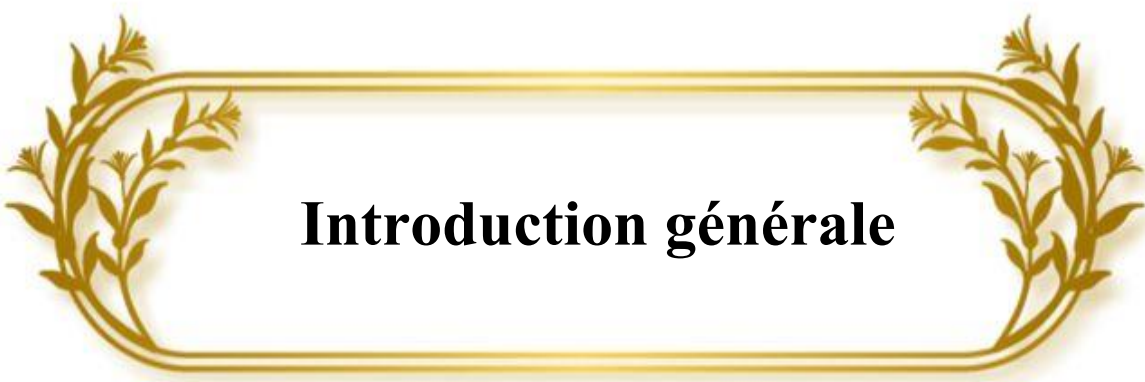
Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales.

II.1. Introduction.....	32
II.2. Méthodes expérimentales.....	32
II.2.1. La gravimétrie.....	32
II.2.2. Matériau d'étude.....	33
II.2.2.1. L'acier au carbone (XC38).....	33
II.2.2.2 Milieu d'étude.....	33
1. L'acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène.....	33
2. La corrosion et l'acide chlorhydrique.....	33
II.2. 3. Les inhibiteurs.....	35
II.3. Les conditions expérimentales.....	36
II. 3 .1. Les matériaux et les produits utilisés.....	36

II. 3.2. Préparation des solutions.....	36
II .3.3. Préparation du paracétamol synthétisé.....	37
II.3.4. Préparation des échantillons	39

Chapitre III : Résultats et discussions

III.A. Résultats expérimentaux.....	43
III.A .1. Influence de la concentration	43
III.A.2. Influence du temps d’immersion.....	44
III.A.3. Influence de la température.....	46
III.A .4. Paramètres thermodynamiques d’activation.....	48
III.A.4.1. Les énergies d’activation.....	48
III.A.4.2. Isotherme d’adsorption.....	52
III.B. Calculs théoriques.....	56
III.B. 1. Calculs des paramètres quantiques principales.....	56
III.B. 2. Conditions et logiciel utilisés pour le calcul théorique.....	56
III.B. 3. Étude du potentiel électrostatique (MEP).....	56
III.B. 4. Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO.....	58
Conclusion générale.....	63

A decorative gold laurel wreath frame with a double-line border and ornate leaf and branch details at the corners.

Introduction générale

Dans le domaine industriel, l'acier au carbone joue un rôle central, notamment dans l'industrie des hydrocarbures. Cependant, sa structure est souvent testée par son exposition à des environnements acides hostiles. On retrouve ces solutions acides dans de nombreux processus techniques, tels que le décapage chimique des métaux, l'entretien des infrastructures industrielles, la stimulation acide des puits pétroliers et une multitude de procédés pétrochimiques. Un contact prolongé avec ces agents corrosifs provoque une détérioration notable des surfaces métalliques, soulevant par conséquent d'importantes questions de durabilité et de sécurité des infrastructures [1].

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion représente la méthodologie la plus efficace et la plus rentable, d'un point de vue économique, pour limiter la dégradation des métaux [2]. Dans ce contexte, une vaste gamme de composés organiques a fait l'objet d'investigations scientifiques afin d'évaluer leur pouvoir inhibiteur.

Il s'avère que les composés hétérocycliques dont la structure moléculaire intègre des hétéroatomes tels que l'azote (N), le soufre (S) et l'oxygène (O) ont démontré une efficacité d'inhibition élevée et remarquable [3].

Cependant, malgré leur supériorité technique, des défis majeurs entravent leur utilisation à grande échelle. En effet, la majorité de ces composés sont classés comme étant hautement toxiques et onéreux, sans oublier leurs effets délétères et les risques graves qu'ils font peser sur la santé humaine et les écosystèmes.

En raison du renforcement récent des normes européennes concernant l'impact environnemental des déchets industriels, la création d'inhibiteurs de corrosion écologiques et biodégradables est aujourd'hui un enjeu crucial. Ainsi, les recherches récentes se concentrent sur la conception de molécules organiques non toxiques présentant une grande efficacité dans la réduction de la corrosion des métaux et alliages, dans le but de remplacer partiellement ou totalement les inhibiteurs traditionnels.

De nombreuses études récentes ont montré que l'utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs écologiques et biodégradables donne des résultats positifs dans la lutte contre la corrosion, en raison de la présence de divers groupes fonctionnels qui

favorisent la formation de complexes chélatés insolubles avec les atomes métalliques [4].

Dans cette perspective, le recyclage et la réutilisation des médicaments périmés ont suscité un intérêt croissant dans plusieurs travaux scientifiques. En raison des considérations économiques et environnementales, plusieurs médicaments périmés ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux [5]. Dans ce contexte, l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire par des médicaments périmés en milieu acide revêt une grande importance scientifique et constitue un sujet de recherche récent et prometteur.

Notre objectif général dans ce travail est d'étudier expérimentalement l'efficacité inhibitrice des médicaments périmés (Torvastatine, Bioclav, oméprazole, paracétamol synthétisé et périmé) sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu d'acide chlorhydrique à 1 M, en utilisant la technique gravimétrique. Le choix de ces inhibiteurs a été motivé par des études antérieures mettant en évidence leur potentiel comme inhibiteurs verts, biodégradables et respectueux de l'environnement [6-7].

Cette introduction générale comprend une présentation générale, trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion, les méthodes de protection par inhibiteurs de corrosion, ainsi que l'utilisation des médicaments comme inhibiteurs de corrosion. Une attention particulière a également été portée à l'utilisation des médicaments périmés dans la protection de l'acier ordinaire, notamment dans le milieu acide étudié.

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude (l'effet des concentrations, de la température ainsi que du temps d'immersion). Il expose également la méthode de préparation du paracétamol synthétisé.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux mettant en évidence l'efficacité inhibitrice des médicaments périmés (Torvastatine, Bioclav, oméprazole, paracétamol synthétisé et périmé) contre la corrosion de l'acier XC38 dans un milieu acide (acide chlorhydrique HCl à 1 M). Il présente également les résultats de l'étude théorique réalisée à l'aide du logiciel GaussView 05.

Pour conclure ce mémoire, une conclusion générale est présentée afin de récapituler l'ensemble des résultats obtenus, tout en proposant certaines pistes d'étude pour l'avenir

- [1] **Benarioua, M.** (2019). Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes (thèse de doctorat). Université de batna2 – mostefa ben boulaïd.
- [2] **Verma, C., Quraishi, M. A. and Ebenso, E. E.** (2018) « Microwave and ultrasound irradiations for the synthesis of environmentally sustainable corrosion inhibitors : An overview » *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 134-147.
- [3] **Rani, B. E. and Basu, B. B. J.** (2012) « Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys : an overview » *International Journal of corrosion*. 2012, 1-15.
- [4] **Patel, D., Makwana, K., Shirdhonkar, M. B., & Kuperkar, K. C.** (2019). A New Insight into Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) as Modulated Green Inhibitory Agent on Mild Steel Corrosion. *ChemistrySelect*, 4(19), 5799-5809.
- [5] **Raghavenra, N.** (2019) « Expired Abacavir Sulfate Drug as Non-toxic Corrosion Inhibitor for Mild Steel (MS) en 3 M Hydrochloric Acid System » *Gazi University Journal of Science*, 32(4), 1113-1121.
- [6] **El Aloua A., Oubahou M., El Bouari A., Tanane O.** (2023). *Expired amoxicillin as an eco-friendly corrosion inhibitor for cas steel in sulfuric acid environment : electrochemical, surface and thermodynamic studies, Article, Journal d'électrochimie de l'état solide.*
- [7] **Sheetal, S., Thakur, S., & Singh, A. K.** (2024). *Relative Comparison of Adsorption and Corrosion Inhibition Studies of Expired Vitamin B12 and C Over Mild Steel in 0.5 M H2SO4.* Article, *Revue Internationale des Sciences Électrochimiques.*

A decorative gold laurel wreath frame with two branches of leaves and small flowers curving upwards from the bottom corners to meet at the top, enclosing the text.

CHAPITER I :

**Synthèse bibliographique sur la corrosion et
les inhibiteurs de la corrosion**

I. Généralité sur la corrosion :

I.1. Définition :

La corrosion est un phénomène naturel qui se produit par la réactivité de la plupart des matériaux industriels lorsqu'ils sont exposés à un environnement agressif au cours de leur utilisation. Elle se traduit par la dégradation du matériau ou par l'altération de ses propriétés sous l'effet de réactions chimiques avec le milieu environnant. Par conséquent, la corrosion est considérée comme un phénomène nuisible, car elle entraîne la destruction du matériau ou la diminution de ses propriétés fonctionnelles (mécaniques, esthétiques, électriques, etc.), compromettant ainsi son usage pour l'application prévue.[1]

I.2. Formes de corrosion :

La corrosion est régie par des processus extrêmement variés caractérisant chacun une mode. On peut distinguer :

I.2.1. Corrosion uniforme :

La corrosion uniforme constitue la forme la plus courante de dégradation des matériaux métalliques. Elle se caractérise par une attaque homogène de la surface exposée, avec une vitesse de dissolution sensiblement constante dans le temps. Ce phénomène résulte d'une réaction chimique ou électrochimique se produisant de manière uniforme sur l'ensemble du métal. La corrosion uniforme se traduit par une diminution régulière de l'épaisseur du matériau ou par une perte de masse rapportée à l'unité de surface et à l'unité de temps. Elle est principalement observée dans des environnements fortement acides ou fortement alcalins, conditions dans lesquelles la couche protectrice d'alumine peut se dissoudre, exposant ainsi le métal à une attaque généralisée.[2]

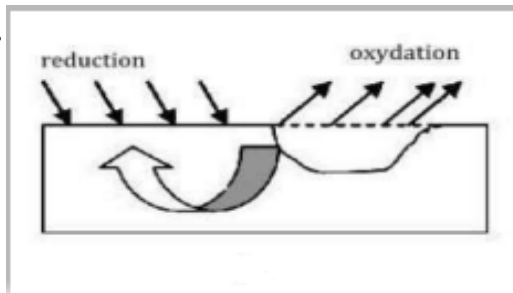
Cette forme de corrosion se caractérise par une attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu corrosif.[3]



Figure. I.1. Corrosion Généralisée.

I.2.2. La corrosion localisée (par piqûres) :

La corrosion par piqûres (Figure I.2) se caractérise par des attaques très localisées et profondes, prenant la forme de petites cavités à la surface du métal. Les zones affectées jouent le rôle d'anodes, tandis que le reste de la surface métallique agit comme cathode. La faible surface anodique associée à une large surface cathodique entraîne une densité de courant élevée au niveau des piqûres, ce qui provoque une accélération notable de la vitesse de corrosion. [4]



(a)



(b)

Figure I.2. (a) corrosion localisée et (b) Piqûre de corrosion d'une pipe en acier. [5]

Les différents types de corrosion localisée :

a) La corrosion galvanique : est un phénomène électrochimique qui apparaît lorsque deux métaux différents sont en contact dans un milieu électrolytique. Le métal le moins noble devient l'anode et se corrompt par dissolution, tandis que le métal le plus noble agit comme cathode et reste protégé. [6]

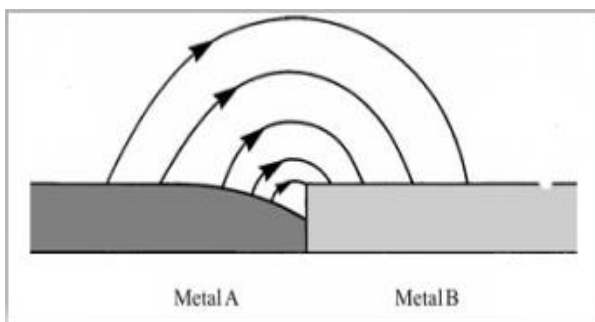


Figure I.3. Corrosion galvanique

b) La Corrosion caverneuse : Ce type d'attaque est généralement lié à la présence de faibles quantités de solution électrolytique stagnante localisées dans des zones confinées, telles que les interstices, les cavités, les crevasses, ou encore sous les dépôts et les assemblages (par exemple sous les écrous et les têtes de rivets). L'accumulation de particules solides telles que le sable, la poussière, le tartre ou les produits de corrosion favorise la formation de zones où le renouvellement du liquide est limité, créant ainsi des conditions propices au développement de la corrosion (**Figure I.4**). Ce phénomène peut affecter l'ensemble des matériaux, y compris ceux associés aux systèmes d'étanchéité ou de jonction. En particulier, les matériaux souples, poreux ou fibreux, tels que le bois, les polymères, le caoutchouc, le ciment, l'amiante ou les textiles, peuvent également constituer des environnements favorables à ce type de dégradation en raison de leur capacité à retenir l'humidité et les agents corrosifs. [7]

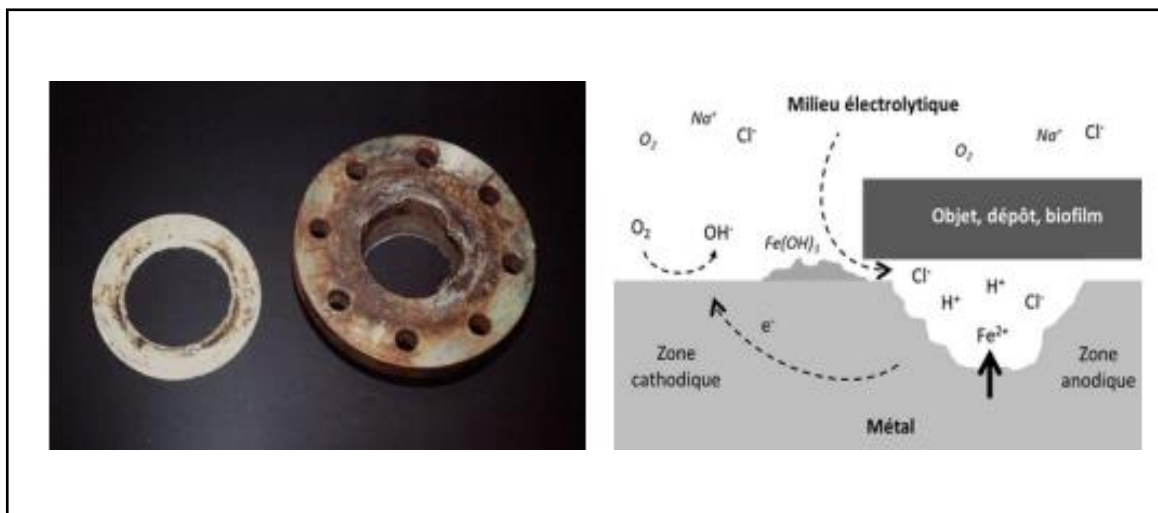


Figure I.4. Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

c) La corrosion par érosion : La corrosion par érosion correspond à l'accélération de la dégradation d'un métal sous l'effet du mouvement d'un fluide corrosif à sa surface. Turbulences ces et les vitesses d'écoulement élevées, notamment en présence d'irrégularités ou de piqûres internes (Figure I.4), intensifient l'usure mécanique et les réactions électrochimiques, pouvant conduire à des perforations. Des défauts de fabrication, tels que des bavures aux extrémités des tubes, peuvent également favoriser ce phénomène [8].

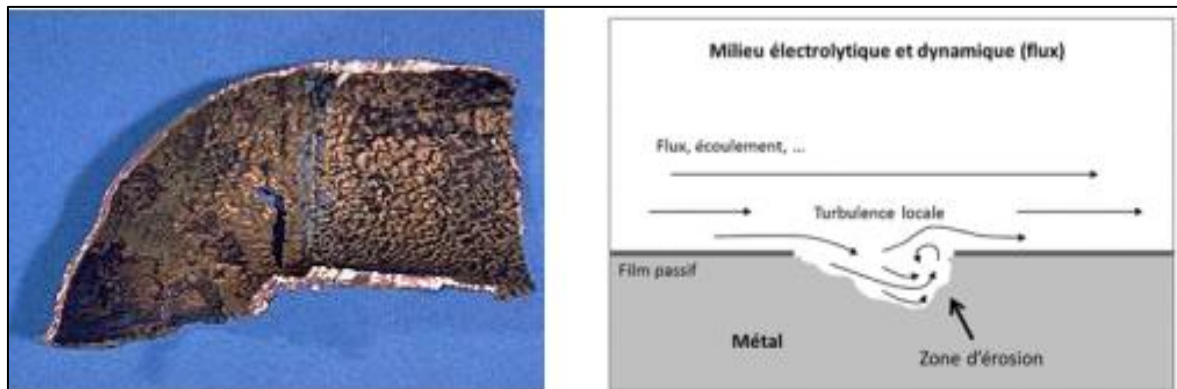


Figure I.5. : Aspect et mécanisme de la corrosion érosion.

d) Corrosion sélective : est un phénomène d'oxydation qui affecte préférentiellement l'un des éléments constitutifs d'un alliage, entraînant sa dissolution progressive et laissant derrière lui une structure métallique poreuse [9].

e) Corrosion inter granulaire : est une forme de dégradation localisée caractérisée par une dissolution préférentielle au niveau des joints de grains. Ce phénomène altère la cohésion entre les grains, pouvant conduire à leur séparation progressive et, dans les cas sévères, à une perte significative, voire totale, des propriétés mécaniques du matériau métallique [10].

f) Corrosion sous contrainte : (CSC) est un phénomène qui résulte de l'action combinée d'un milieu agressif et de contraintes mécaniques (résiduelles ou appliquées). Cette interaction provoque l'apparition et la propagation de fissures fragiles dans un matériau pourtant ductile, pouvant conduire à sa rupture. Elle peut affecter tous les métaux dans certains environnements [11].

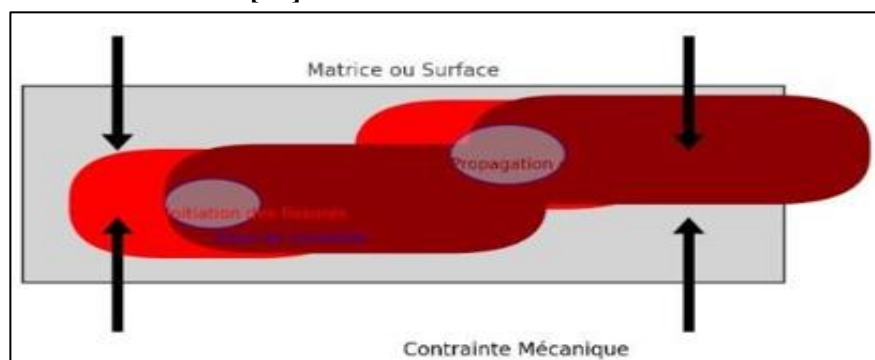


Figure I.6.: Corrosion sous contrainte.

g) La corrosion-fatigue : se différencie de la corrosion sous tension (C.S.T.) par l'application de contraintes cycliques alternées, et non statiques. Sa prévention repose sur la réduction des contraintes mécaniques, notamment par recuit de détente, optimisation de la conception ou traitements mécaniques de surface tels que le grenaillage [12].

I. 3. Origine de la corrosion :

La corrosion est un phénomène complexe résultant de diverses interactions chimiques et/ou physiques entre un matériau et le milieu dans lequel il se trouve. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la corrosion d'un matériau, notamment :

- La composition chimique et la microstructure du métal,
- La nature chimique de l'environnement,
- Les conditions physiques telles que la température, la convection, l'irradiation, etc.,
- Les sollicitations mécaniques comme les contraintes, les chocs et les frottements.

Ainsi, les mécanismes de corrosion sont étroitement liés aux caractéristiques du matériau ainsi qu'aux conditions du milieu environnant [13].

I.4.Facteurs influençant la Corrosion :

Puisque la corrosion résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre un matériau et son environnement, il apparaît indispensable d'élaborer une méthodologie rigoureuse d'expertise des incidents de corrosion rencontrés. Cette approche doit, en outre, intégrer non seulement l'analyse des mécanismes environnementaux en cause, mais également la prise en compte des facteurs métallurgiques et des caractéristiques d'alliage propres au métal concerné [14].

Tableau I.1 : Facteurs qui influencent la corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif -pH du milieu. -Pression. -Température / Teneur en oxygène.	-Composition de l'alliage. -Procédés d'élaboration. -Traitement thermique. -Impuretés. -Traitement mécanique.	-Forme des pièces. -Emploi d'inhibiteur. -Procédés d'assemblage -Etat de surface.	- Tensions mécaniques. - Modification des revêtements protecteurs. - Vieillessement.

- **Effet de la température :**

De manière générale, l'élévation de la température favorise l'intensification des phénomènes de corrosion. En effet, elle réduit les domaines de stabilité thermodynamique des métaux et accroît la vitesse des réactions électrochimiques ainsi que des mécanismes de transport de matière. Toutefois, l'ampleur de cette influence dépend de la nature du milieu corrosif dans lequel évolue le matériau [15].

- **Effet de l'acidité (pH) :**

En 1959, Hoar et Hurlen ont mis en évidence l'effet du pH sur la réaction de dissolution du fer. Ils ont également montré que la cinétique de cette réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en ions hydroxydes. Le tableau (I.2) présente les densités de courant et les potentiels de corrosion du fer dans différentes solutions acides ou neutres contenant des ions chlorure ou sulfate. Il met en évidence l'influence significative du pH ainsi que de la nature des anions sur la densité du courant de corrosion [16].

Tableau I.2: Densité de courant et potentiel de corrosion du fer dans différents milieux [16].

Matériau	Solution	pH	Ecorr (V/ECS)	Jcorr(mA/cm ²)
Fer Armco (99,8%)	H Cl 1 mol/L	0		106.3
Fer Armco	H Cl 1 mol/L 1 h	0	-0.49	0.132
Fer	H ₂ SO ₄ 0.05 mol/L 20 h	1		0.033
Fer	H ₂ SO ₄ 0.5mol/L 20h désaéré 20 h aéré	0 0	-0.525 -0.500	0.20 1.00
Fer	NaCl (3.5%) 0.6 mol/L 24 h		-0.62	0.025
Fer	Na ₂ SO ₄ 0.5 mol/L 0 h 2 h 12 h	7 7 7	-0.525 -0.650 -0.825	0.5 0.25 0.15

- **Influence de l'oxygène :** L'oxygène joue un rôle essentiel dans les mécanismes de corrosion en milieu aqueux. Sa dissolution dépend de la pression, de la température et de la salinité. La solubilité de l'oxygène diminue lorsque la température et la salinité augmentent, tandis qu'elle s'accroît avec la pression. Ces variations influencent directement l'intensité des phénomènes de corrosion .[17]
- **Effet de la salinité :** La salinité joue un rôle déterminant dans les phénomènes de corrosion. Les ions chlorure sont considérés comme des espèces particulièrement agressives, fréquemment responsables de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse engendre deux effets complémentaires : d'une part, leur accumulation locale favorise une diminution du pH, conduisant à une acidification du milieu ; d'autre part, elle altère la stabilité du film passif formé à la surface du métal, le rendant moins

protecteur et plus susceptible de se rompre localement, ce qui accentue la vulnérabilité du matériau à la corrosion [18].

I.5.Types de corrosion :

I.5.1. La corrosion chimique :

La corrosion chimique consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes sans intervention du passage d'un courant électrique. Les couches superficielles formées au cours de ce processus peuvent être dues à l'action d'agents atmosphériques tels que l'oxygène, l'humidité, l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux, ainsi qu'à d'autres substances issues des activités industrielles [19].



Figure I .7. La corrosion sèche [20]

I.5.2. Corrosion électrochimique : est la dégradation d'un métal en milieu électrolytique, résultant d'une réaction d'oxydoréduction entre le métal et l'électrolyte. Elle implique la formation de micro-piles anodiques et cathodiques ; la différence de potentiel génère un courant électrique responsable de l'attaque des zones anodiques, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de métal corrodé.[21]

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction caractérisées par un transfert d'électrons entre espèces chimiques. Toute réaction d'oxydoréduction se décompose en deux demi-réactions simultanées :

-Réaction d'oxydation (réaction anodique, pôle négatif) :

Le métal perd des électrons ; cette transformation correspond à la réaction anodique.

- Réaction de réduction (à la cathode, pôle positif)

L'espèce oxydante capte des électrons ; il s'agit de la réaction cathodique.

Ainsi, l'anode est l'électrode où se produit l'oxydation (dissolution du métal) et où le courant circule du métal vers la solution. En revanche, la cathode est l'électrode où se produit la réduction (dépôt à la surface du métal) et où le courant circule de la solution vers le métal.

Ces deux réactions ont lieu simultanément. Par conséquent, le courant électrique global semble nul en apparence ; toutefois, il existe réellement un courant effectif, appelé courant de corrosion.[22]

I.5.3. La corrosion biochimique :

La corrosion bactérienne résulte de la présence et de la prolifération de colonies bactériennes anaérobies, notamment les bactéries sulfato-réductrices (BSR) qui se développent dans des milieux aqueux riches en sulfates. La prévention et le contrôle de ce type de corrosion reposent principalement sur des approches d'ordre biologique, consistant notamment en l'injection de produits bactéricides dans les environnements [23].

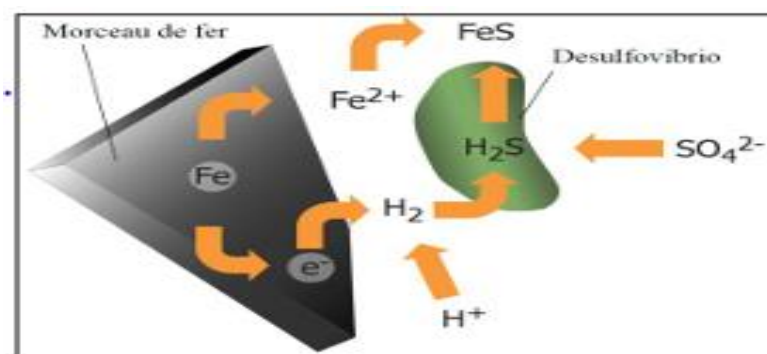


Figure I.8. La corrosion provoquée par les bactéries sulfato-réductrices [24].

I.6. Méthodes de la protection contre la corrosion :

Les phénomènes de corrosion affectent les activités industrielles à plusieurs niveaux, en compromettant à la fois la sécurité et la durabilité des matériaux ainsi que des installations. La mise en place d'une protection efficace contre la corrosion permet de réduire la fréquence de remplacement des matériaux, entraînant ainsi des économies significatives. Plusieurs méthodes de prévention peuvent être envisagées :

- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces.
- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- ✓ Protection par revêtements.
- ✓ Protection par inhibiteurs.
- ✓ Protection électrochimique.

I.6.1. Mesures préventives :

a) Prévention par Choix judicieux des matériaux :

Il est possible de limiter les risques de corrosion par un choix rationnel et judicieux des matériaux utilisés.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants : [25]

Prix et disponibilité des matériaux.

- Traitements sélectionnés.
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques.
- Domaine d'utilisation.

b) Prévention par une forme adaptée des pièces :

➤ Protection par revêtements :

- Les revêtements assurent une fonction de barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité est conditionnée à la fois par leur comportement intrinsèque vis-à-vis du milieu agressif et par le maintien de l'intégrité du revêtement [26].

• Revêtements métalliques :

Immersion dans un bain fondu : cas de la galvanisation des aciers (revêtements par le zinc)

- Electrolyse : cas de l'électrodéposition de l'or sur le cuivre (plaqué or).
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide.
- PVD (dépôt en phase vapeur).

• Revêtements non métalliques :

Il s'agit ici de deux catégories principales : les revêtements non métalliques inorganiques et les revêtements non métalliques organiques.

- Phosphatation, anodisation, etc.
- Peintures.
- Matières plastiques et polymères.

c) Protection électrochimique :

- Protection anodique.
- Protection cathodique.

d) Protection par applications des inhibiteurs :

- Les inhibiteurs organiques.
- Les inhibiteurs minéraux [26].

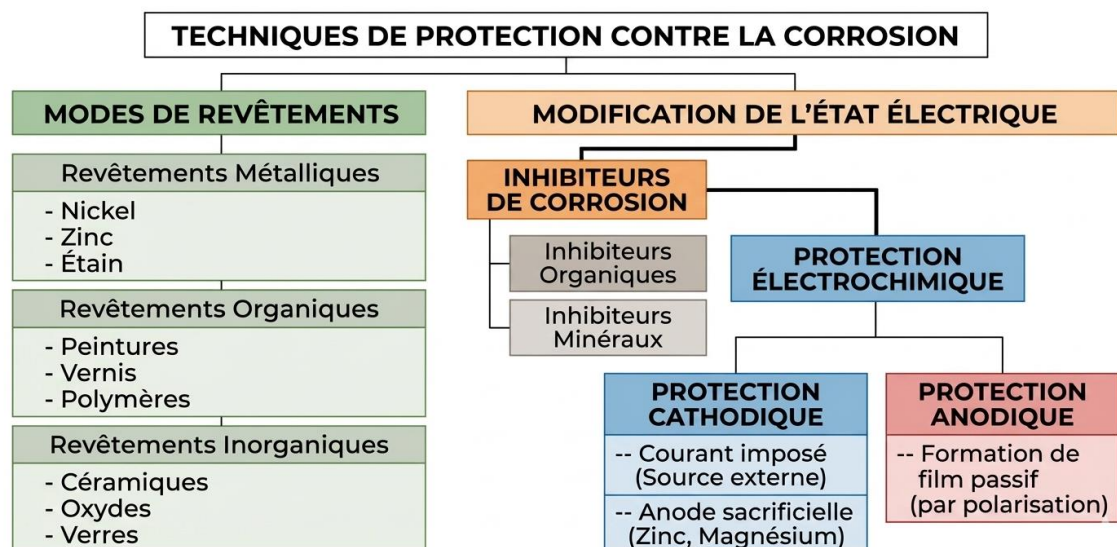


Figure I .9. Les modes de protection contre la corrosion [27].

I.7. Généralité sur les inhibiteurs de corrosion

I.7.1. Définition : Selon la définition de la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [28], est la suivante : «An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents there action of the metal with the environment » Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée en faible concentration dans un milieu donné, agit pour réduire, ralentir ou empêcher la réaction entre le métal et ce milieu, limitant ainsi ou stoppant le phénomène de corrosion. [29]

Les inhibiteurs de corrosion agissent en formant une couche protectrice, en régulant le pH ou en limitant l'effet de l'oxygène dissous, protégeant ainsi le métal et ralentissant la corrosion. [30]

I.7.2. Condition d'utilisation et propriétés :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme moyen de protection :

- Soit comme protection permanente.
- Soit comme protection temporaire pendant le stockage, le décapage ou le nettoyage. Il peut être utilisé en combinaison avec d'autres méthodes de protection, comme pour renforcer la résistance à la corrosion d'un alliage ou être ajouté à un revêtement de surface, tel que la peinture, la graisse ou l'huile. [31]

Un inhibiteur de corrosion doit ainsi satisfaire à un ensemble de propriétés fondamentales [32]

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et aux températures d'utilisation.
- ✓ Être efficace à faible concentration.

- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité.

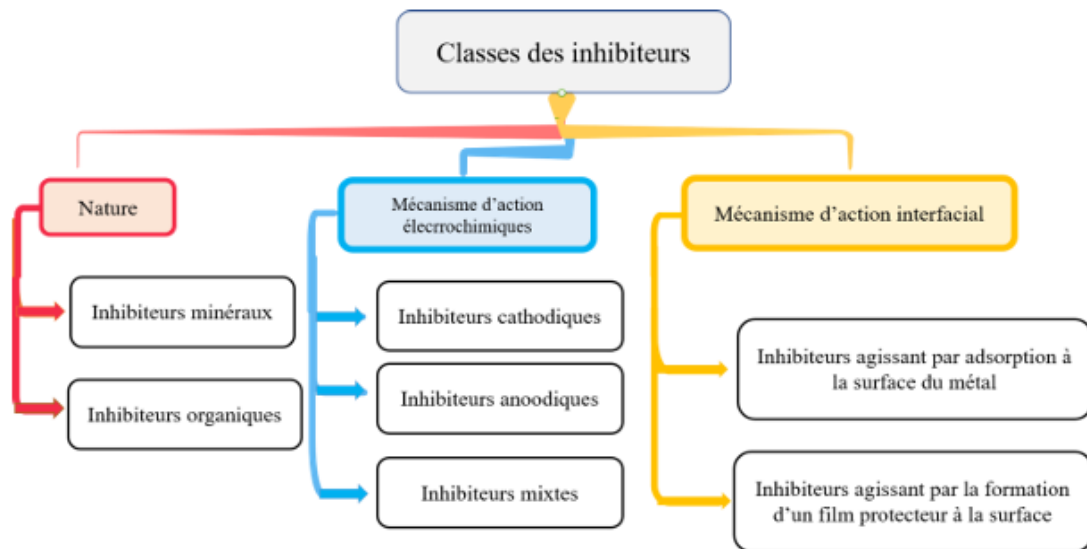


Figure I.10. Classification des inhibiteurs de corrosion [32]

I.8. Classifications des inhibiteurs : On peut classer les inhibiteurs par différentes façons :

I.8.1. Selon la nature des molécules d'inhibiteurs :

➤ Inhibiteurs organiques :

Ce sont des molécules organiques destinées à un développement prometteur dans le domaine de l'inhibition de la corrosion. Elles se caractérisent par la présence d'au moins un centre actif capable d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupements fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont [33] :

- Amine (- NH₂) ;
- Mercapto (-SH) ;
- Hydroxyle (-OH) ;
- Carboxyle (-COOH).

➤ **Les inhibiteurs minéraux :** Les inhibiteurs minéraux sont généralement utilisés dans des milieux proches de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. En

solution, ces composés se dissocient, et ce sont le plus souvent les produits de cette dissociation (anions et cations) qui sont responsables du phénomène d'inhibition.

Les cations inhibiteurs les plus courants sont principalement Ca^{2+} et Zn^{2+} , ainsi que ceux capables de former des sels insolubles avec certains anions, notamment l'hydroxyle OH^- . Quant aux anions inhibiteurs, ils appartiennent surtout à la famille des oxo-anions de type XO_4^{n-} , tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates [35].

➤ **Les inhibiteurs verts** : Les inhibiteurs verts proviennent souvent d'huiles ou d'extraits de plantes, tels que les écorces, les racines, les feuilles ou les graines. Ils sont constitués d'un mélange de composés appartenant à différentes classes de substances chimiques, comme les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes ou les cétones. Ces inhibiteurs à base de plantes se caractérisent par leur faible toxicité et leur impact minimal sur l'environnement. [36]

I.8.2. Classement Selon le mécanisme d'action électrochimique :

➤ **Inhibiteurs anodiques** : Les inhibiteurs anodiques agissent en réduisant la densité du courant liée à la dissolution du métal, ce qui entraîne un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives. Toutefois, leur efficacité dépend de leur concentration : ils doivent être présents en quantité suffisante, car une concentration insuffisante peut au contraire favoriser la corrosion dans les zones qui ne sont pas protégées. [37]

-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :

Exemple : $\text{M} \longrightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$



Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique.

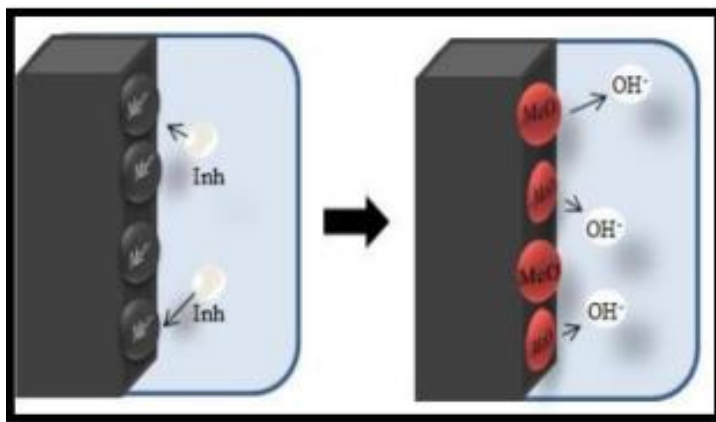


Figure I.11. Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et leurs mécanismes d'action [38].

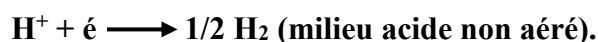
➤ Inhibiteurs cathodiques :

Inhibiteurs cathodiques limitent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger. Ils comprennent notamment des composés de zinc, de nickel et de magnésium, ainsi que des phosphates alcalins et des composés d'arsenic, entre autres.

Ces inhibiteurs contiennent des ions métalliques capables de provoquer une réaction cathodique en raison du caractère alcalin du milieu, ce qui conduit à la formation de composés insolubles se déposant sélectivement sur les sites cathodiques (**Figure II.20**). Ces composés précipités forment sur la surface du métal un film compact et adhérent qui limite le contact entre le métal et le milieu environnant, même lorsque celui-ci est totalement immergé. Ce film protecteur contribue ainsi à empêcher le déclenchement du processus de corrosion.

Par conséquent, l'efficacité des inhibiteurs cathodiques n'est pas fortement dépendante de leur concentration, ce qui les rend généralement plus sûrs que les inhibiteurs anodiques [39].

-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Où : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{HO}$ (milieu acide aéré).

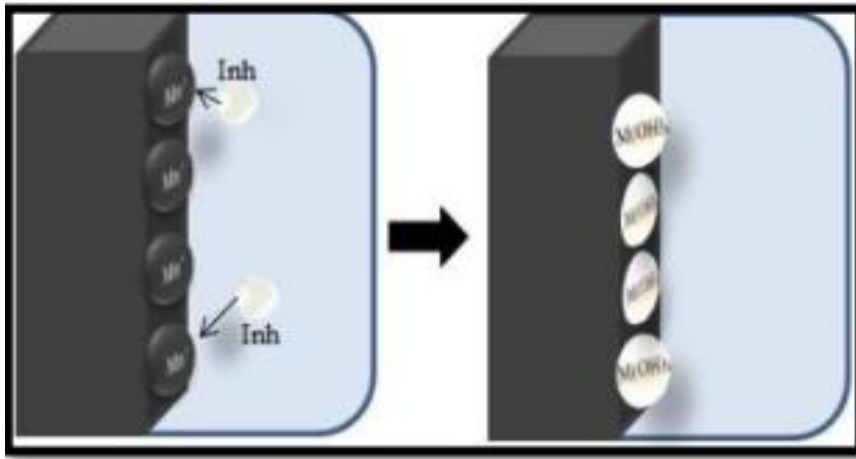


Figure I.12. Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.

- **Inhibiteurs mixtes :** Les inhibiteurs mixtes, en particulier les composés organiques, sont largement utilisés pour limiter les phénomènes de corrosion. Ces inhibiteurs agissent simultanément sur les réactions anodiques et cathodiques, contribuant ainsi à ralentir le processus global de corrosion. Leur efficacité dépend principalement de leur capacité d'adsorption sur la surface métallique, permettant la formation d'un film protecteur qui réduit l'interaction entre le métal et le milieu corrosif. Par ailleurs, la nature de l'électrolyte joue également un rôle déterminant dans l'efficacité de ces inhibiteurs, en influençant leur mécanisme d'adsorption et leur pouvoir de recouvrement de la surface métallique [40].

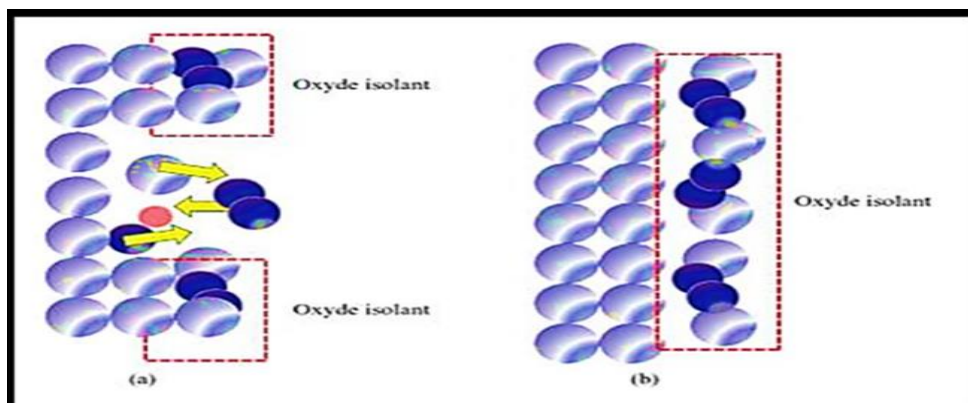


Figure I.13. inhibiteur formant une couche tridimensionnelle [41].

I.8.3. Selon le domaine d'application :

Le classement des inhibiteurs de corrosion peut également être effectué en fonction de leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs destinés aux milieux acides sont notamment utilisés afin de prévenir l'attaque électrochimique de l'acier lors des opérations de décapage. Dans l'industrie pétrolière, ces inhibiteurs sont également incorporés aux fluides de forage pour limiter les phénomènes de corrosion.

La majorité des inhibiteurs efficaces en milieux neutres ou basiques sont des composés de nature inorganique, bien que certains composés organiques puissent aussi présenter une efficacité notable. Leur mode d'action repose principalement sur deux mécanismes. Le premier consiste à favoriser la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement constituée d'un oxyde. Le second mécanisme implique la formation d'un composé insoluble qui vient colmater les zones fragiles de la couche superficielle déjà existante. [42]

I.8.4. Classification par mécanisme réactionnel :

Dans la classification fondée sur le mécanisme réactionnel impliqué, et selon leur mode d'action, il est possible de distinguer plusieurs types d'inhibiteurs [43].

- Par passivation.
- Par adsorption.
- Par précipitation.

a) Par adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface naturel, car toute surface est constituée d'atomes dont les liaisons chimiques ne sont pas entièrement satisfaites. Par conséquent, cette surface tend à compenser ce déficit en établissant des interactions avec les atomes ou les molécules présents à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption conserve l'identité des molécules adsorbées. Elle résulte principalement de trois types de forces :

- Les forces polaires, liées à la présence de champs électriques dépendant des charges de surface et de celles de l'inhibiteur ;

- Les forces de dispersion (forces de London ou forces de Van der Waals), qui sont toujours présentes ;
- Les liaisons hydrogène, dues à la présence de groupements amine ou hydroxyle. Il s'agit d'une interaction établie entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène lié à un autre élément électronégatif [44].

b) Par passivation :

Les inhibiteurs agissant par passivation sont généralement considérés comme des inhibiteurs minéraux à caractère oxydant. Leur action consiste à former des films de passivation tridimensionnels à l'interface entre la surface métallique corrodée et les molécules d'inhibiteur. Ce type d'inhibition est également désigné sous le terme d'inhibition d'interphase.

Par ailleurs, ces inhibiteurs peuvent s'incorporer dans les couches barrières formées à la surface du métal. Les molécules inhibitrices participent ainsi à la formation de réseaux homogènes et compacts, caractérisés par une bonne stabilité et une faible porosité [45].

c) Par précipitation :

Certains inhibiteurs contribuent à la formation de films protecteurs par la précipitation de sels minéraux ou par la formation de complexes organiques faiblement solubles. Ces films constituent une barrière qui limite l'accès de l'oxygène à la surface du métal et entraîne ainsi une réduction partielle de la dissolution anodique [46].

I.9. Comportement des inhibiteurs dans le milieu acide :

Les inhibiteurs les plus couramment utilisés en milieu acide sont généralement de nature organique. Leur mode d'action repose principalement sur leur adsorption à la surface du métal, ce qui contribue à réduire le phénomène de corrosion [47,48].

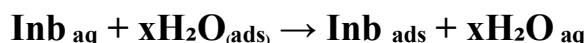
I.9.1. Phénomène d'adsorption :

L'adsorption est définie comme un processus de transfert de masse conduisant à l'accumulation de certaines espèces à l'interface entre deux phases, telles que les interfaces liquide-liquide, gaz-liquide et liquide-solide. Ce phénomène peut se produire soit par physisorption, soit par chimisorption, cette dernière étant relativement moins fréquente.

Il est généralement admis que les composés organiques inhibent la corrosion en s'adsorbant à l'interface métal/solution. Par ce mécanisme, ils bloquent les sites actifs présents à la surface du métal en déplaçant les molécules d'eau adsorbées, ce qui conduit à la formation d'une couche protectrice à la surface métallique.

La capacité de ces inhibiteurs à s'adsorber est attribuée principalement à la nature hydrophobe de la majorité de leurs molécules par rapport au milieu électrolytique, ainsi qu'à leur forte affinité pour la surface métallique, ce qui constitue la force motrice du phénomène d'adsorption de ces inhibiteurs (adsorbats) sur la surface métallique (adsorbant) [49].

La réaction d'adsorption d'un inhibiteur peut être exprimée de manière générale par l'équation suivante [50] :



Où x représente le nombre de molécules d'eau déplacées de la surface pour chaque molécule d'inhibiteur adsorbée.

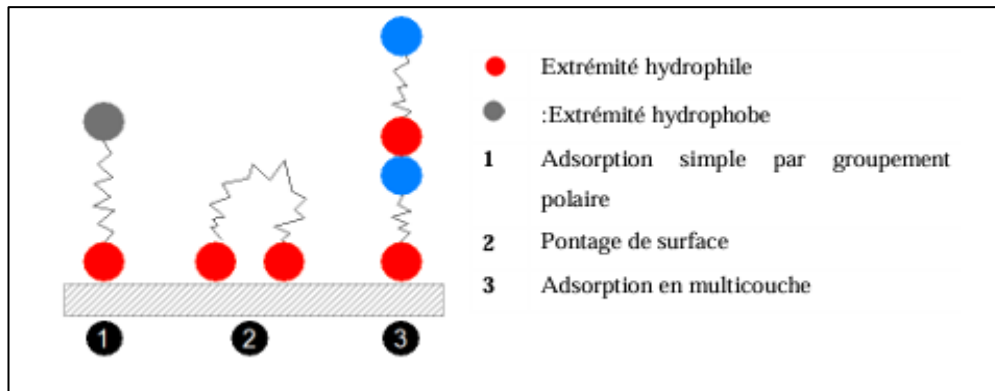


Figure I.14. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique.

I.9.2. Type d'adsorption :

I.9.2.1. Adsorption chimique :

Le processus d'adsorption chimique implique un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales d non saturées à la surface du métal. Cette interaction conduit à la formation de liaisons de coordination ou de liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se réalise généralement à partir des orbitales des molécules organiques

contenant des électrons faiblement liés. Il peut également se produire dans le cas de molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques riches en électrons π . De plus, ce transfert est favorisé par la présence d'hétéroatomes disposant de paires d'électrons libres [51].

I.9.2.2. Adsorption physique (électrostatique) :

L'adsorption électrostatique résulte des forces d'attraction électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la charge électrique présente à la surface du métal. Cette charge de surface apparaît sous l'effet du champ électrique au niveau du plan de Helmholtz, c'est-à-dire au sein de la double couche électrique située à l'interface métal-solution. Le potentiel de charge de surface (ΔE) peut être exprimé à partir du potentiel du métal (E_{corr}) par rapport au potentiel de charge nulle (ZCP, $E_q=0$).

$$\Delta E = E_{\text{corr}} - E_q=0$$

Lorsqu'un métal est immergé dans un électrolyte, un excès de cations ou d'anions se forme dans la double couche, ce qui entraîne l'apparition d'une charge à la surface du métal. Le ZCP correspond au potentiel du métal lorsque aucune espèce chargée n'est présente en excès.

Si la différence entre E_{corr} et $E_q=0$ est négative, le potentiel de charge de surface devient négatif et l'adsorption des cations est favorisée. En revanche, l'adsorption des anions se produit lorsque ϕ est positif.

L'adsorption électrostatique peut également se produire avec des molécules ne possédant pas de charge positive formelle, grâce à l'existence de dipôles [52]. Les inhibiteurs physiquement adsorbés interagissent généralement rapidement, mais ils peuvent aussi être facilement éliminés de la surface. De plus, l'augmentation de la température favorise généralement le processus de désorption [53].

Tableau I.3: Différence entre adsorption chimique et adsorption physique. [54]

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbat)	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de surface (monocouche maximale)	Possibilité de formation de plusieurs couches
Caractère de la surface	Hétérogène (sites non équivalents énergétiquement)	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	$\leq 50 \text{ kJ mol}^{-1}$	$100 \text{ à } 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Vitesse d'adsorption	Lente (barrière d'énergie d'activation élevée)	Rapide si diffusion dans les micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très importante
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible, parfois favorable (activation de la surface)	Diminue avec l'augmentation de la température

I.9.2.3. Relation entre l'efficacité inhibitrice et l'adsorption :

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion est influencée par plusieurs paramètres. À l'échelle macroscopique, elle dépend notamment de la vitesse d'écoulement du milieu (ou de la diffusion des inhibiteurs), de la composition chimique de la solution, ainsi que des conditions opératoires telles que la température et la pression.

À l'échelle moléculaire, cette efficacité est gouvernée par des facteurs tels que le nombre de sites d'adsorption disponibles, la densité électronique de l'inhibiteur, la taille des molécules inhibitrices, leur mode d'interaction avec la surface métallique.

Selon les travaux de **Mansfeld [55]**, le mécanisme d'inhibition à l'interface repose sur une interaction forte entre le matériau métallique et l'inhibiteur de corrosion. La formation d'une couche adsorbée bidimensionnelle à la surface peut modifier les réactions fondamentales de la corrosion de différentes manières : soit par une diminution de la vitesse des réactions se produisant à la surface du métal, soit par une modification de l'énergie d'activation des réactions anodiques et cathodiques impliquées dans le processus de corrosion.

En s'appuyant sur des méthodes électrochimiques, **Cao [56]**, a étudié le mécanisme ainsi que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Ses résultats ont montré que, lorsque le déplacement du potentiel de corrosion est induit par l'ajout d'un inhibiteur, le phénomène d'inhibition est très probablement attribué à un effet de blocage géométrique dû à l'adsorption des espèces inhibitrices à la surface du métal corrodant. Par ailleurs, les différentes lois décrivant l'adsorption des molécules à la surface métallique seront examinées de manière détaillée dans le cadre de l'étude des isothermes d'adsorption.

I.9.3. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur :

L'influence de la concentration de l'inhibiteur sur son adsorption à la surface du métal peut être étudiée à l'aide de lois décrivant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur. Cette étude repose sur l'utilisation de modèles d'isothermes d'adsorption classiques tels que les isothermes de Langmuir, de Frumkin, de Temkin et de Freundlich.

I.9.3.1. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse qu'il existe à la surface du métal un nombre fini de sites d'adsorption, chacun ne pouvant accueillir qu'une seule particule. Il conduit ainsi à la formation d'une monocouche d'espèces adsorbées sur la surface. Par ailleurs, la fraction de surface non recouverte $(1 - \theta)$ reste active et réagit avec le milieu acide comme en absence d'inhibiteur. En négligeant les interactions latérales entre les espèces adsorbées, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante [57].

L'équation d'isotherme de Langmuir est la suivant :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (I.1)$$

I.9.3.2. Isotherme de Frumkin :

Frumkin a été le premier à étudier de manière approfondie l'influence des agents tensioactifs sur la structure de la double couche électrique ainsi que sur la forme des courbes électrocapillaires. Dans ce contexte, l'électrode considérée est généralement une électrode de mercure, choisie en raison de ses propriétés électrochimiques bien définies. Un aspect fondamental de la théorie de Frumkin concerne le choix de l'isotherme d'adsorption. En effet, Frumkin s'appuie sur l'hypothèse selon laquelle l'adsorption des composés organiques à l'interface électrode/solution suit le modèle de Langmuir. Cette hypothèse implique la formation d'une monocouche adsorbée, sans interactions latérales significatives entre les espèces adsorbées. [58]

L'équation d'isotherme de Frumkin est la suivante :

$$\ln \frac{\theta}{C(1-\theta)} = \ln K_{ads} + \alpha\theta \quad (I.2)$$

I.9.3.3. Isotherme de Temkin :

- L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de (les constantes de vitesse sont en fonction de θ)
- L'existence d'une attraction ou répulsion entre les espèces adsorbées. [59]

L'équation d'isotherme est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C_{inh} \quad (I.3)$$

I.9.3.4. Isotherme Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est établie pour un système non-idéal. [60]

La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\log \theta = \log K_{ads} + a \log C \quad (I.4)$$

K : Constante d'adsorption ;

θ : Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) ;

C (inh) : Concentration d'inhibiteur ;

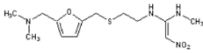
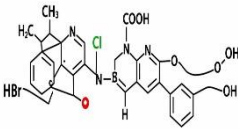
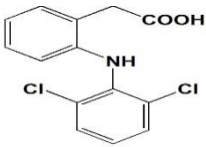
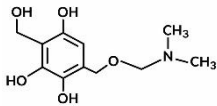
α : Constante d'interaction entre les particules adsorbées.

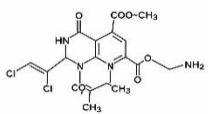
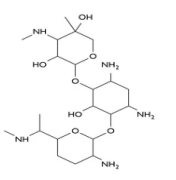
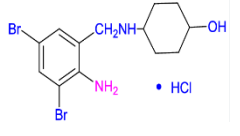
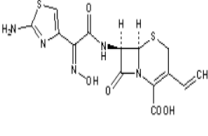
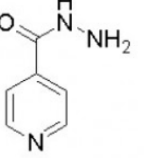
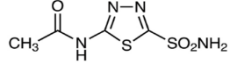
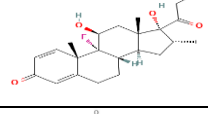
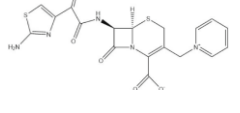
I.10.Utilisation des médicaments comme inhibiteurs de corrosion :

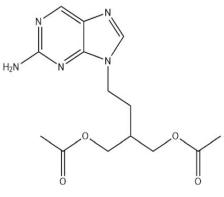
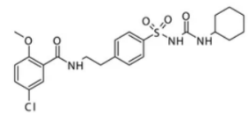
Gokhan Gece [61] a réalisé une revue de la littérature portant sur l'utilisation de nombreuses classes de médicaments comme inhibiteurs de corrosion pour divers métaux et alliages dans différents milieux corrosifs, tels que HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et NaCl. Au cours des deux dernières décennies, de vastes recherches ont également montré que les médicaments présentent des propriétés inhibitrices efficaces pour la protection de différents métaux contre la corrosion, en raison de leurs structures hétérocycliques similaires à celles des inhibiteurs organiques ainsi que de leurs densités électroniques élevées. Le choix de certains médicaments utilisés comme inhibiteurs de corrosion repose sur plusieurs propriétés essentielles [62], notamment :

- La molécule du médicament doit contenir des hétéroatomes comme centres actifs ;
- Ils ne doivent pas contenir des atomes toxiques ;
- Ils doivent être biodégradables et respectueux de l'environnement ;
- Ils doivent être facilement produits et purifiés.

Tableau I.4. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs de corrosion dans HCl.

Inhibiteur	Structure	Milieu	Métal	E. I	Année
Ranitidine		1M HCl	Acier ordinaire	90.00%	2011 [63]
Lupicof		1M HCl	Acier ordinaire	70.86% à 0.9 (v/v)	2014 [64]
Declophen		1M HCl	Acier ordinaire	87.2% à 2.5 %	2014 [65]
Asthalin		1M HCl	Acier ordinaire	4.76% à 0.9% (v/v)	2016 [66]

Amlodipine		1M HCl	Acier à base de carbone	84%	2016 [67]
Gentamicine		1M HCl	Acier ordinaire	90 %	2017 [68]
Ambroxol		1M HCl	Acier ordinaire	93.35 %	2019 [69]
Cefdinir		1M HCl	Acier ordinaire	96.9%	2019 [70]
Isoniazid		1M HCl	Acier ordinaire	96 %	2019 [71]
Acetazolamide		2M HCl	Acier ordinaire	93%	2019 [72]
Dexaméthasone		2M HCl	Acier ordinaire	80.17%	2020 [73]
Ceftazidime		HCL	Cuivre	94.2%	2021 [74]

Famciclovir		1M HCl	Acier au carbone	96.8%	2023 [75]
Glucored Forte		2M HCl	Acier ordinaire	85.7%	2024 [76]

- [1] **Ben Mohamed.M.(2023)** Amélioration Des Propriétés Anticorrosion D'un Alliage D'aluminium Par Anodisation Et Conversion Chimique. Thèse de Doctorat, université m'hamed bougara-Boumerdes.
- [2] **Staley J T. (2016).** Corrosion of aluminium aerospace alloys. Mater. Sci. Forum 877 485 91.
- [3] **H. El Bakouri.** Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA.
- [4] **Palou RM, Olivares-Xomelt O, Likhanova NV. (2014)** Environmentally friendly corrosion inhibitors. Developments in corrosion protection.
- [5] **C. Chinogurei, (2018)** 'Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'Aluminium', Diplôme de Master, Université de Badji Mokhtar, Annaba.
- [6] **Rouibah, K. (2003).**, Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle. Mémoire de Magistère. Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES.
- [7] Corrosion Caverneuse, (n.d.) **(2017).**
http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm (accessit novembre 7).
- [8] **M.A. Islam, Z. Farhat (2017),** Erosioncorrosion mechanism and comparison of erosioncorrosion performance of API steels, Wear. 376–377 (2017) 533–541. doi : 10.1016/j.wear.2016.12.058 ,thèse de doctorat , université sidi mohamed ben abdellah .
- [9] **Rouibah, K. (2003).** Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle, Mémoire de Magistère.
- [10] **HANK. M & BEDJAOUI.K (2022),** Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés hétérocycliques en milieu acide sulfurique, Mémoire de master, Université Mohammed Seddikbenyahia– Jijel .
- [11] **B. E. Maalem, (2015)** Résistance à la corrosion des joints soudés par le procédé TIG, d'un assemblage hétérogène, Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib.
- [12] **A. LEKOUJ. (2014).** Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins, Mémoire De Magister Université 20 août 1955 De Skikda.
- [13] **A, Faten, 2021.** " Etude de la corrosion pour différents métaux (Cuivre + Aluminium) en utilisant les inhibiteurs " pp 32-46.

- [14] **B. Mezhoud. 2011** Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. Université Mentouri-Constantine, p 6-7,
- [15] **KHOUKHI. F,2008**, Etude de L'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), Memoire De Magister universite m'hamed bougara-Boumerdes.
- [16] **H.J. Mendy. (2008)**. Thèse de Doctorat, Université d'Evry val d'Essonne, .
- [17] **Melle Guessoum .M, (2012)**, Etude des différents types de corrosion de l'alliage AU4G par immersion dans la solution acide de HCL. Memoire de magister, Université Houari Boumediene. Alger.
- [18] **S. payan. 2001** comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice l'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut -module thèse de doctorat, université de bordeaux I
- [19] **Zhao, S., You, Z., Zhang, X., & Li, J. (2021)** Magnetic field effects on the corrosion and electrochemical corrosion of Fe83Ga17 alloy. Materials Characterization, 174, 110994. Article.
- [20] **Dr. H. Bensabra**, cour module de corrosion TEC 749, université de Jijel.
- [21] **Zaabar A. 2010**.Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0. 5m et NaCl 3%. Béjaia : Université de Béjaia-Abderrahmane Mira.
- [22] **Ghelloudj.H, 2011**. Le comportement à la corrosion électrochimique des aciers revêtus par le nitrure de titane, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khieder – Biskra.
- [23] **C. Chinogurei, 2018**. " propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium", Mémoire master académique université de Annaba,
- [24] **J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. 2002**, Combrade, Métallurgie, du minerais au matériau, Dunod, p. 960.
- [25] **M. ANNOU, 2013** « Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (NiAl₂O₃) » Université KASDI MERBAH Ouargla, Algérie, Mémoire magister.
- [26] **J. Lamoureux, 2023** "Précis de corrosion", Edition » ns MASSON. Mémoire de Master UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA.
- [27] **K. Youcef, R. Ali, (2005)**. Mémoire fin d'étude, Université de Jijel.
- [28] ISO - NACE - NACE International n.d.
<https://www.iso.org/fr/organization/7651901.html> (accessed June 23, 2022).

- [29] **Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J-P, Normand B. 2006** Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film : Characterization by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*.
- [30] **S. CHAKRI, 2015**, Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- [31] **K. Rahmouni, 2005**, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Thèse de doctorat.
- [32] **A. Mohrez A. MOLHI 2021**. Etudes expérimentales et computationnelles des performances d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par des composés époxy en milieu acide. THESE de DOCTORAT, Université Mohammed V de Rabat, Maroc.
- [33] **BELLAHA.R. BERRAHMOUN.N, (2024)** Utilisation d'un produit pharmaceutique pour limiter la corrosion du cuivre dans un environnement acide, Projet de Fin d'Etudes du diplôme de Master Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib.
- [34] **Haimer, S.** "La synthèse d'un inhibiteur de corrosion et l'étude de son effet sur l'acier X42 dans un milieu aqueux."
- [35] **Gheddar. A.& Oucief. H, 2023** Etude De L'effet Inhibiteur De Corrosion Des Composés Organique De L'acier A283 Grade C En Milieu Acide, Mémoire de de master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia– Jijel .
- [36] **BOUCHOUKH .H, MOUHOU.B.A.2022** . Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier mi-dur en milieu acide par une nouvelle base de Schiff, Mémoire de Master , Université du 20 août 1955 – SKIKDA .
- [37] **Himeur Toudia et Serhane Amel, 2019**, Evaluation de l'effet anticorrosion de la propolis d'Algérie : Application pour la protection des boîtes de conserve alimentaires, Mémoire de de master , Université Mohamed Seddik BEN YAHIA- Jijel .
- [38] **BELMERABET.I, SOUMIA. B ,2021**, Suivi de la corrosion de l'acier par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Mémoire de de master . Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj.
- [39] **Madora, N., (2011)**. Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et son sel dérive dans le milieu H₂SO₄. Mémoire de Master, Université d'Ouargla.
- [40] **F, Constantin. 2011**, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Autre. INSA de Lyon. Français.
- [41] **Lebrini M. 2005**, Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. These de doctorat. Lille 1 .

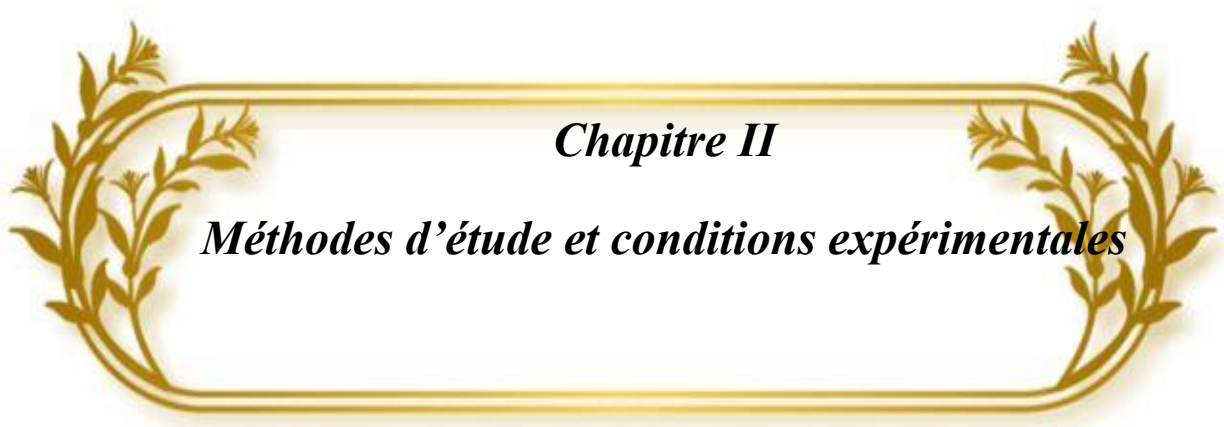
- [42] **OUDJERTNI AYMEN ,2023** ,Protection contre corrosion de l'acier au carbone XC38 dans un milieu d'acide par inhibiteur organique à base de soufre , Mémoire de Master , UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SIKDA .
- [43] **d. LANDOLT.** 2007,corrosion and surface chemistry of metals, CRC press.
- [44] **K. F. Khaled, M.M. Al-Qahtani,2009** The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution : Chemical, electrochemical and theoretical studies, Mater. Chem. Phys.
- [45] - CEFRACOR (Centre français de l'anticorrosion), Cinquieme partie, in : Matériaux Métalliques Phénomènes Corros., PARIS, n.d.: <https://www.cefracor.org/index.html>, (accessed November 18, 2017).
- [46] **Thangadurai, T. D., & Natarajan, K. (2002).** Activité antibactérienne de complexes carbonyles de ruthénium (II) contenant des bases de Schiff tétradentates. Transition Metal Chemistry
- [47] **O. Olivares, N.V. Likhanova ,B.Gomez, J. Navarrete, M.E. Llanos Serrano, E. Arce, J.M. Hallen,** Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbo steel in acidic environment ,Appl.Surf.Sci.252P2894-2909 (1980).
- [48] **A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov,** AC and DC study of the temperature effect on mild.
- [49] **Verma, C., Haque, J., Quraishi, M., & Ebenso, E. E. (2019).** Aqueous phase environmentally friendly organic corrosion inhibitors derived from one-step multicomponent reactions: A review. Journal of Molecular Liquids, 275, 18–40.
- [50] **Harvey, T., Walsh, F., & Nahle, A. (2018).** A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. Journal of Molecular Liquids, 266, 160–175.
- [51] **M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour,2006,** Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution, Appl. Surf. Sci. 252 P 4190-4197 .
- [52] **Revie, R. W. (2011).** Uhlig's corrosion handbook. John Wiley & Sons.
- [53] **Harvey, T., Walsh, F., & Nahlé, A. (2018).** A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. Journal of Molecular Liquids, 266, 160–175
- [54] **M. Hélie. 2015,** Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion. Cours CEA/IUP Génie des Matériaux. Université d'Evry,p 21-17.

- [55] **Mansfeld F, Kendig MW, Lorenz WJ.** Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media. *J Electrochem Soc* 1985;132:290. <https://doi.org/10.1149/1.2113820>.
- [56] **Cao C.** On electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corrosion Science* 1996 ;38:2073–82. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00034-0).
- [57] **H. Elbakouri. 2000**, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Thèse de doctorat, Université de Maroc, p 12.
- [58] **Hammett LP. 2002**, Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants. ACS Publications . <https://doi.org/10.1021/cr60056a010>.
- [59] **SEGHIOUER. I. ZENASNI .M .2020.** Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M. Mémoire de fin d'études. Centre Universitaire Belhadj Bouchaib Ain Temouchent.
- [60] **Hanane BOUBEKRAOUI (2021)** Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M par des composés organiques de type indazoles et par des extraits naturels de variétés de dattes et de Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge. Thèse de doctorat . UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE Béni-Mellal.
- [61] **Gece, G. (2011)** «Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors». *Corrosion Science*, 53(12) 3873-3898.
- [62] **Pathak, R. K. & Pratiksha Mishra. (2016)** «Drugs as corrosion inhibitors: a review». *International Journal of Science and Research* 5.4 671-677.
- [63] **Abdel Hameed, R. S. (2011)** «Ranitidine drugs as non-toxic corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium». *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(4), 273-285.
- [64] **Geethamani, P., Kasthuri, P. K., and Aejiatha, S. (2014)** «A new pharmaceutically expired drug acts as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium». *Elixir International Journal*, 76, 28406-28410.
- [65] **Hameed, R. A., Al-Shafey, H. I. and Abu-Nawwas, A. H. (2014)** «2-(2, 6-dichloranilino) phenyl acetic acid drugs as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl». *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 6006-6019.
- [66] **Geethamani, P. & Kasthuri, P. K. (2016)** «The inhibitory action of expired asthalin drug on the corrosion of mild steel in acidic media: a comparative study». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 490-499.

- [67] Fouda, A. S., Mahmoud, W. M. and Mageed, H. A. (2016) «Evaluation of an expired nontoxic amlodipine besylate drug as a corrosion inhibitor for low-carbon steel in hydrochloric acid solutions». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2(2), 7.
- [68] Srinivasulu, A. & Kasthuri, P. K. (2017) «Study of Inhibition and Adsorption Properties of Mild Steel Corrosion by Expired Pharmaceutical Gentamicin Drug in Hydrochloric Acid Media». *Oriental Journal of Chemistry*, 33(5), 2616-2624.
- [69] Geethamani, P., Kasthuri, P. K., and Aejitha, A. (2015) «Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid medium by Ambroxol drug». *Journal of Applied Chemical Science International*, 3(4), 151-157.
- [70] Singh, A. K., Chugh, B., Saha, S. K., Banerjee, P., Ebenso, E. E., Thakur, S., and Pani, B. (2019) «Evaluation of anti-corrosion performance of an expired semi synthetic antibiotic cefdinir for mild steel in 1 M HCl medium: An experimental and theoretical study». *Results in Physics*, 14, 102383.
- [71] Singh, A. K., Pandey, A. K., Banerjee, P., Saha, S. K., Chugh, B., Thakur, S., and Singh, G. (2019) «Eco-friendly disposal of expired anti-tuberculosis drug Isoniazid and its role in the protection of metal». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 102971.
- [72] Chaudhari, L. P. & Patel, S. N. (2019) «Corrosion Inhibition Study of Expired Acetazolamide on Mild Steel in Dilute Hydrochloric Acid Solution». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5(1), 20.
- [73] Anadebe, V.C., Onukwuli, O.D., Abeng, F.E., Okafor, N.A., Ezeugo, J.O., and Okoye, C.C. (2020). Electrochemical-kinetics, MD-simulation, and multi-input single-output (MISO) modeling using adaptive neuro fuzzy inference system (ANFIS) prediction for dexamethasone drug as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 2M HCl electrolyte. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 115: 251–265.
- [74] Kamel, M. M., Mohsen, Q., Anwar, Z. M., & Sherif, M. A. (2021). *An expired ceftazidime antibiotic as an inhibitor for disintegration of copper metal in pickling HCl media. Journal de recherche sur les matériaux.*
- [75] Huang, L., Liu, W., Shen, J., & Liao, Q. (2023). *Study of antiviral drug Famciclovir as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium.* *Journal des films minces solides.*
- [76] Essien, K.E., Nelson, I.A., Obosi, E.J., Okon, E.J., and Umana, S.G. (2024). Expired Glucored Forte drug : an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel. *J. Mater. Sci. Res.*

Rev. 7 : 302–314, <https://www.sdiarticle5.com/review-history/119191>.

.

A decorative gold laurel wreath frame with two branches of leaves and small flowers curving upwards from the bottom corners to meet at the top, enclosing the text.

Chapitre II

Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II .1. Introduction :

Dans ce travail, une étude expérimentale a été réalisée afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice de certains composés pharmaceutiques vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone XC38 dans le milieu corrosif acide chlorhydrique HCl (1M). Pour cela, deux formes de paracétamol ont été utilisées : un paracétamol périmé et un paracétamol synthétisé au laboratoire, permettant ainsi une comparaison de leur comportement inhibiteur. Par ailleurs, trois autres médicaments périmés (Torvastatine, Bioclav, Oméprazole) ont été exploités comme inhibiteurs de corrosion, dans un contexte de valorisation de déchets pharmaceutiques et de recherche de solutions économiques et écologiques. Utilisent la technique gravimétrique afin d'exprimer la perte de masse et connaître le taux d'inhibition dans différentes conditions (la concentration, le temps d'immersion, et la température). Ces différents facteurs ont permis d'analyser leur influence sur le taux de corrosion ainsi que sur le rendement d'inhibition, afin de mieux comprendre le mécanisme d'action des inhibiteurs étudiés.

II.2. Méthodes expérimentales :

II.2.1. La gravimétrie :

Cette méthode présente l'avantage d'avoir une mise en oeuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important.[1] Elle consiste à calculer la perte de masse (Δm) d'un métal de surface (s), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion (V_{corr}) exprimée en ($mg. Cm^{-2} .h^{-1}$) et l'efficacité inhibitrice ($E.I\%$) sont calculées selon les équations suivantes :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{s.t} = \frac{m1 - m2}{s.t} \quad (\text{éq. II.1})$$

$$E.I (\%) = \left(\frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}}{V_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (\text{éq. II.2})$$

Où :

$\Delta m = (m1 - m2)$: variation de la masse entre la masse initiale $m1$ et la masse finale $m2$ après un temps d'immersion (t)

S : surface de l'échantillon du métal (cm^2)

T : temps d'immersion (h) ;

V_{corr}° et **V_{corr}** : vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

Les avantages de la méthode :

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de la corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.
- Elle est une méthode spontanée.

II.2.2. Matériau d'étude :

II.2.2.1. L'acier au carbone (XC38) : L'acier au carbone, également connu sous le nom de C38, est un alliage métallique composé de métaux et de carbone. Il se distingue par sa bonne usinabilité, une soudabilité modérée et d'excellentes propriétés mécaniques, bien qu'il présente une faible résistance aux chocs. De plus, il possède une aptitude notable pour les traitements thermiques. Ce genre d'acier est utilisé dans le domaine de la mécanique générale (poignées, leviers, boulons) [2].

Tableau II.1 : La composition chimique d'acier XC38 [1].

Éléments	C	Mn	Cu	Cr	Ni	Si	S	Ti	Co	Fe
% En poids	0,37	0,68	0,16	0,077	0,059	0,023	0,016	0,011	0,009	-

II.2.2.2 Milieu d'étude :

1. L'acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène (HCl) :

Acide fort, incolore d'une odeur très forte et étouffante ; il est très soluble dans l'eau. Mais il est très toxique par inhalation, provoque de graves brûlures de la peau et de graves

Lésions des yeux. Cet acide est utilisé dans des différents domaines comme : nettoyeur domestique, utilisé dans un grand nombre de procédés industriels dont : construction, traitement de cuir, fabrication d'engrais, production du pétrole, décapage et détartrage des Métaux, production des composés inorganique, régénération des résines échangeuses d'ions [3].

Tableau II. 02 : Propriétés d'acide chlorhydrique [4].

Forme	Liquide
Couleur	Incolore à jaunâtre
Odeur	Piquante
pH	(à 20 °C) < 1
Viscosité dynamique	(à 15 °C) 1,9 mPa.s
Point de fusion	-40 °C
Point de solidification	~ 50 °C
Densité	(à 20 °C) 1,16 g/cm ³
Solubilité dans Eau	(à 20 °C) soluble

2. La corrosion et l'acide chlorhydrique :

D'un point de vue thermodynamique, les métaux ne sont pas stables lorsqu'ils sont en contact avec l'air, l'eau ou des acides tels que l'acide chlorhydrique. Dans les situations de corrosion progressive, on peut recourir à des méthodes de protection appropriées (inhibiteurs ou protection électrochimique) [3].

La corrosion des métaux dus à la réaction de corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique :



La corrosion d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus schématisé par l'équation suivante :

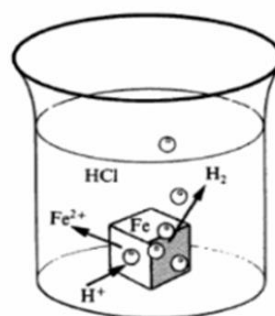
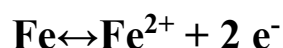
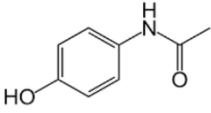
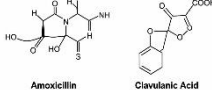
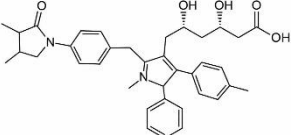
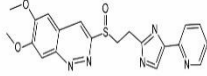


Figure II.1 : La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (HCl)

II.2. 3. Les inhibiteurs :

Dans cette étude, cinq types de médicaments ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion. Il s'agit de deux formes de paracétamol, l'une préparée au laboratoire et l'autre commerciale provenant de la pharmacie, ainsi que de trois médicaments périmés : (Torvastatine, Bioclav et Oméprazole). Ces composés ont été choisis en raison de leurs propriétés pouvant être exploitées efficacement comme inhibiteurs de corrosion. Leurs structures moléculaires sont présentées dans Tableau II. 03.

Tableau II. 03 : Présentation des molécules médicamenteuses testées pour l'inhibition de la corrosion.

Inhibiteur	Formule chimique	Rôle	Structure
Paracétamol	$C_8H_9NO_2$	Médicament /inhibiteur	
Bioclav	Amoxicilline : $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ Acide clavulanique : $C_8H_9NO_5$	Antibiotique	
Torvastatine	$C_{33}H_{35}FN_2O_5$	Hypolipédémiant	
Oméprazole	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	Antiulcéreux	

Notre choix de ces médicaments est justifié par certains points qui peuvent être résumés comme suit :

- La solubilité des composés dans le milieu corrosif.
- Présence d'hétéroatomes (N, O, S), Existence de doublets électroniques libres.
- L'intervalle des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est 0,1 à 0.8 mg/L.

II. 3. Les conditions expérimentales :

II.3.1 Les matériaux et les produits utilisés :

Les matériaux	Les produits
Balance analytique, spatule, flacons, béchers, barreaux magnétiques, plaque chauffante et agitateur, papiers abrasifs, pied à coulisse, bain marie, éprouvette, fioles jaugé de 1 L, Séchoir, des plaquettes en acier au carbone XC38.	L'acétone, l'acide chlorhydrique, Poudre de (Torvastatine, Bioclav et Oméprazole. Paracétamol)
Thermomètre, Bain d'eau froide (avec glace), Cristalliseur, Entonnoir, Papier filtre, Support universel + pince, Verre de montre Pipettes graduées (5 mL et 10 mL)	Para-aminophénol (C_6H_7NO), Acide acétique (CH_3COOH), Anhydride éthanoïque (Anhydride acétique), Eau distillée.
Éprouvette graduée (5 ml et 250 ml)	

II.3.1. Préparation des solutions :

- **Solution d'acide chlorhydrique :**

Dans une fiole jaugée de 500 ml on prépare une solution de HCl de concentration $C = 1 \text{ M}$ par une concentration initial $C_i = 12,17 \text{ mol/l}$ de HCL liquide (degré de pureté = 37% ;

Densité = 1,18 g/ml) et un volume $V_i = 83,3 \text{ ml}$ et on complète par l'eau distiller jusqu'à trait de jauge et on agite bien. Puis on ferme la fiole et on homogénéise soigneusement la solution

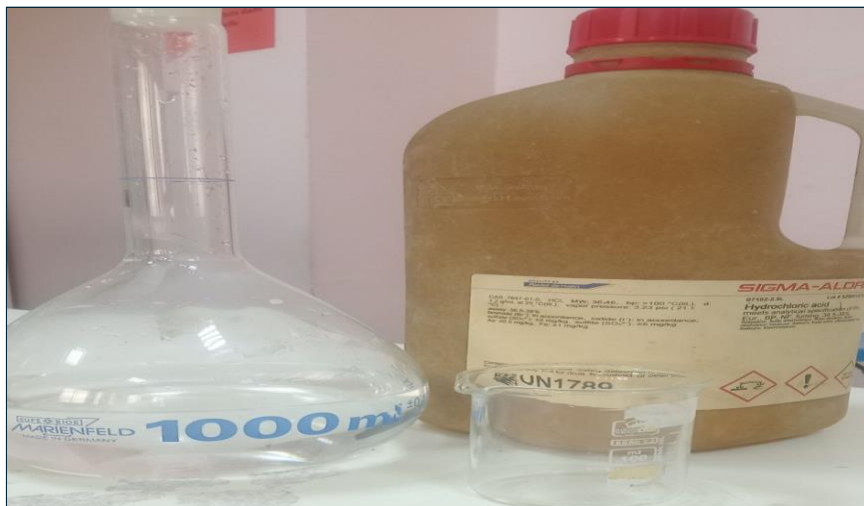


Figure II.2 : préparation d'une solution d'acide chlorhydrique.

II.3.3. Préparation du paracétamol synthétisé :

1. Préparation du mélange réactionnel :

- On pèse 5,6 g de para-aminophénol.
- On ajoute 6,84 ml d'acide acétique à 40 ml d'eau distillée.
- Le para-aminophénol est ensuite mélangé soigneusement avec la solution obtenue.

2. Chauffage et dissolution :

- Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 10 minutes jusqu'à dissolution complète.
- Après 10 minutes, le mélange est placé dans un bain d'eau froide.
- On ajoute 7 ml d'anhydride éthanoïque, puis on chauffe de nouveau le mélange à 60 °C pendant 10 minutes.

3. Refroidissement et cristallisation :

Le mélange est ensuite refroidi dans un bain d'eau froide.

Des cristaux commencent à apparaître (cristallisation du paracétamol).



Figure II.3: La formation des cristaux.

3.Filtration sous vide :

La solution est filtrée avec l'ajout d'une petite quantité d'eau distillée.



Figure II.4: Filtration sous vide paracétamol.

5-Lavage et recristallisation

Les cristaux se forment ; ils sont lavés avec un peu d'eau distillée puis remis à chauffer à 60 °C pendant 10 minutes. On laisse refroidir le mélange puis on effectue une nouvelle filtration.

6. Dissolution et purification

Les cristaux sont dissous dans l'eau distillée, puis chauffés à nouveau à 60 °C pendant 10 minutes.

7. Séchage du produit final : Enfin, le produit obtenu est laissé à sécher pour obtenir le paracétamol solide.



Figure II.5: paracétamol synthétisé solide.

II.3.4. Préparation des échantillons :

La préparation de surfaces des plaquettes en acier XC38 est effectuée par le papier abrasif de la granulométrie décroissante : 1500, 1600, 1800, 2000 afin d'obtenir une surface lisse et homogène ayant un aspect d'un miroir. Ensuite, avec le pied à coulisse, on prend les mesures des plaquettes (longueurs L , largeurs l , épaisseurs e) puis on les pèse avec une balance analytique de précision et on calcule la surface selon la relation suivante :

$$S = 2 \times ((L * l) + (L * e) + (l * e))$$



Figure II.6 : Les pièces en acier au carbone XC38 avant et après le polissage.

➤ Effet de la concentration

L'effet de la concentration de l'inhibiteur a été étudié en maintenant constantes la température et la durée d'immersion. Les échantillons d'acier ont été immergés dans des flacons contenant 60 ml de solution acide. L'une des solutions, sans inhibiteur, a été utilisée comme solution témoin. Les autres solutions contenaient l'un des cinq inhibiteurs testés : Paracétamol Périnée et synthétisé, Torvastatine, Bioclav, Oméprazole, à des concentrations variables comprises entre 0,1 mg/L et 0,8 mg/L. Toutes les immersions ont été réalisées à une température constante de 290 K pendant une durée fixe de 24 heures, afin de comparer le taux de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur, et d'évaluer l'efficacité inhibitrice de chaque composé en fonction de sa concentration.



Figure II.7: Effet de la concentration sur les changements observés dans la solution.

➤ Effet de la température :

L'impact de la température a été étudié tout en gardant stable la concentration optimale de l'inhibiteur et la durée d'immersion. Les échantillons ont été immergés dans des solutions acides à des températures maîtrisées allant de 293 K à 353 K. L'immersion a été programmée pour une période spécifique, par exemple 2 heures, dans le but d'évaluer l'effet de la température sur la corrosion de l'acier.

➤ **Effet du temps d'immersion :**

L'examen de l'effet du temps d'immersion sur la corrosion a été effectué en gardant la concentration de l'inhibiteur et la température optimale constantes. Les échantillons ont été plongés dans des solutions acides pour des durées qui varient de 1 à 88 heures. On a évalué les impacts du temps afin d'étudier la progression de la diminution de masse et du niveau de corrosion avec le temps.

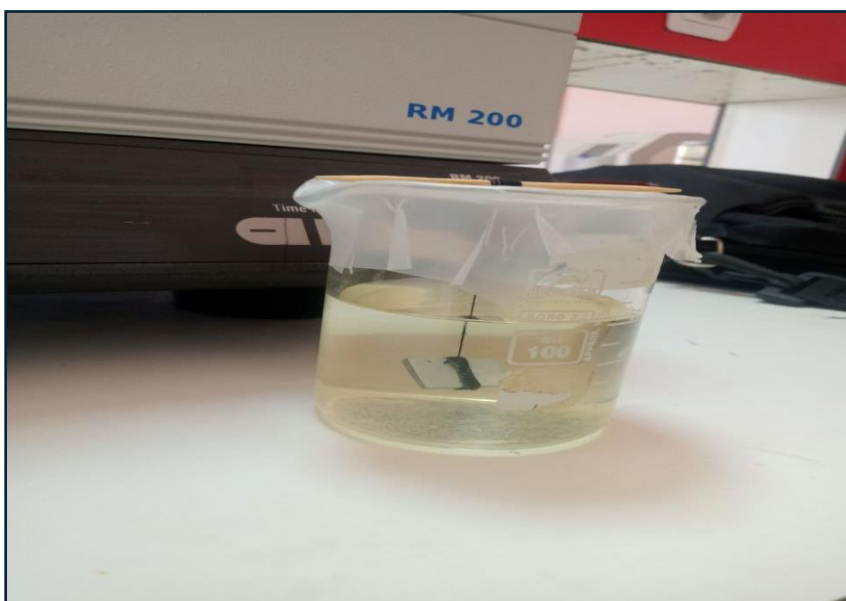


Figure II.8: Effet du temps d'immersion sur les changements observés dans l'échantillon en solution

- [1] **Nesic, S.** (2007). *Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review*. Article scientifique, *Revue des sciences de la corrosion*,
- [2] **H. Elbakouri.** 2000. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Thèse de doctorat, Université de Maroc, p 12.
- [3] **K. Nasri, S. Magraoui.** 2017 Étude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier. Université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana.
- [4] **D. Landolt.** 2003 Corrosion et chimie de surfaces des métaux : presses polytechniques et universitaires-romandes.

Chapitre III :
Résultats et discussions

III.A. Résultats expérimentaux

III.A.1. Influence de la concentration :

Dans cette étude, nous avons évalué l'effet de la concentration de différents inhibiteurs (Bioclav, oméprazole et Torvastatine, paracétamol) sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC38 dans un milieu acide. Les essais ont été réalisés en immergeant des échantillons dans des solutions de concentrations comprises entre 0,1 et 0,8 mg/L, puis en déterminant la perte de masse afin de calculer la vitesse de corrosion et le rendement d'inhibition. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence l'influence directe de la concentration sur le comportement inhibiteur.

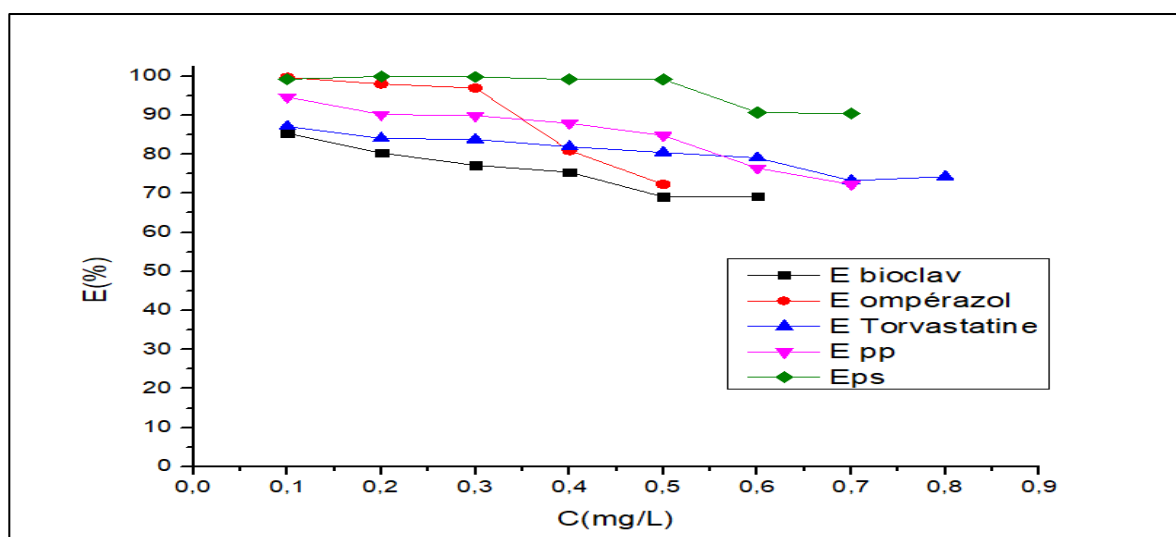


Figure III.1 : Influence de la concentration sur l'efficacité d'inhibition (E%)

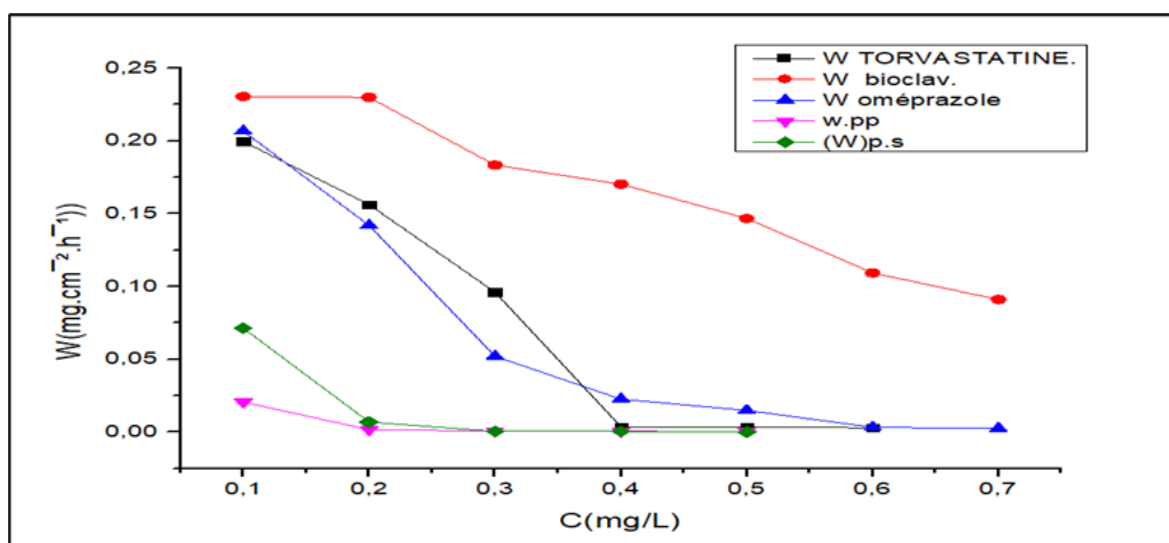


Figure III.2 : Influence de la concentration sur la vitesse de corrosion (W) de l'acier XC38 en milieu acide en présence de différents inhibiteurs.

Les courbes étudiées figures (III.1, III.2), relatives à la vitesse de corrosion (W) et à l'efficacité d'inhibition (E%), montrent que la concentration des inhibiteurs joue un rôle essentiel dans la réduction de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide. En absence d'inhibiteur (échantillon témoin blanc), la vitesse de corrosion atteint sa valeur maximale, comprise entre 0,20 et 0,23 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui traduit l'agressivité du milieu acide vis-à-vis du métal. Dès l'ajout des inhibiteurs, même à faible concentration (0,1 mg/L), on observe une chute brutale de la vitesse de corrosion accompagnée d'une augmentation importante de l'efficacité d'inhibition, dépassant 80 % pour la majorité des composés. Lorsque la concentration augmente jusqu'à 0,2–0,3 mg/L, la vitesse de corrosion continue de diminuer pour atteindre des valeurs quasi nulles, tandis que l'efficacité d'inhibition atteint ses valeurs maximales, avant de se stabiliser en raison de la saturation de la surface métallique par les molécules inhibitrices. Ce comportement s'explique par l'adsorption des molécules formant une couche protectrice qui isole le métal du milieu corrosif. Par ailleurs, une différence d'efficacité entre les inhibiteurs est observée : (paracétamol Périné et synthétisé / Bioclav) apparaissent comme les plus performants, avec les plus fortes efficacités et les plus faibles vitesses de corrosion, suivis par l'oméprazole qui présente une efficacité intermédiaire, tandis que l'atorvastatine montre la performance la plus faible relativement aux autres inhibiteurs. Cette différence est liée à la structure chimique de chaque composé et à sa capacité d'interaction avec la surface métallique.

III .2. Influence du temps d'immersion :

Afin de déterminer le temps d'immersion optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier XC38 en milieu HCl 1M, en absence et en présence de l'inhibiteur, Pour les cinq Médicaments étudiés, à une température de 298 K, en faisant varier les temps d'immersion entre 1 et 88 heures.

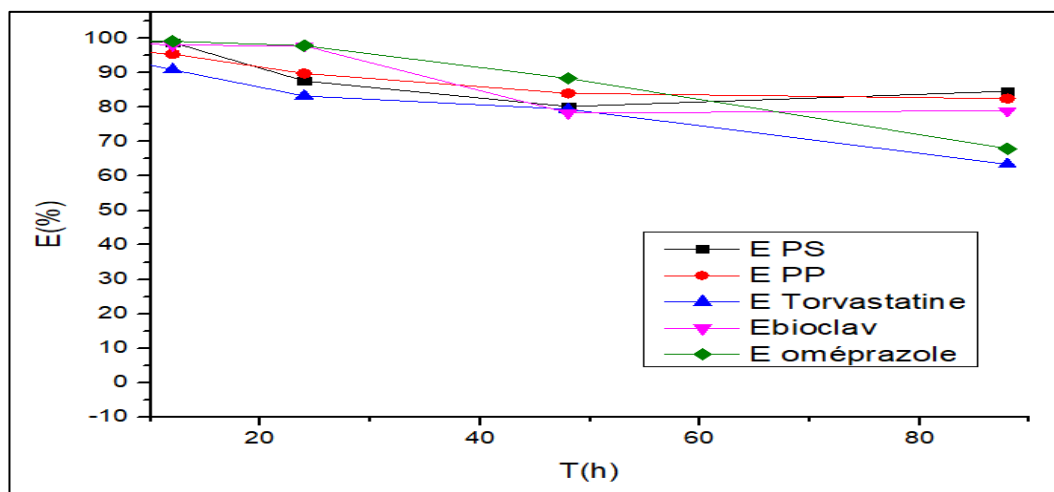


Figure III.3 : Variation de l'efficacité inhibitrice (E%) en fonction du temps (T).

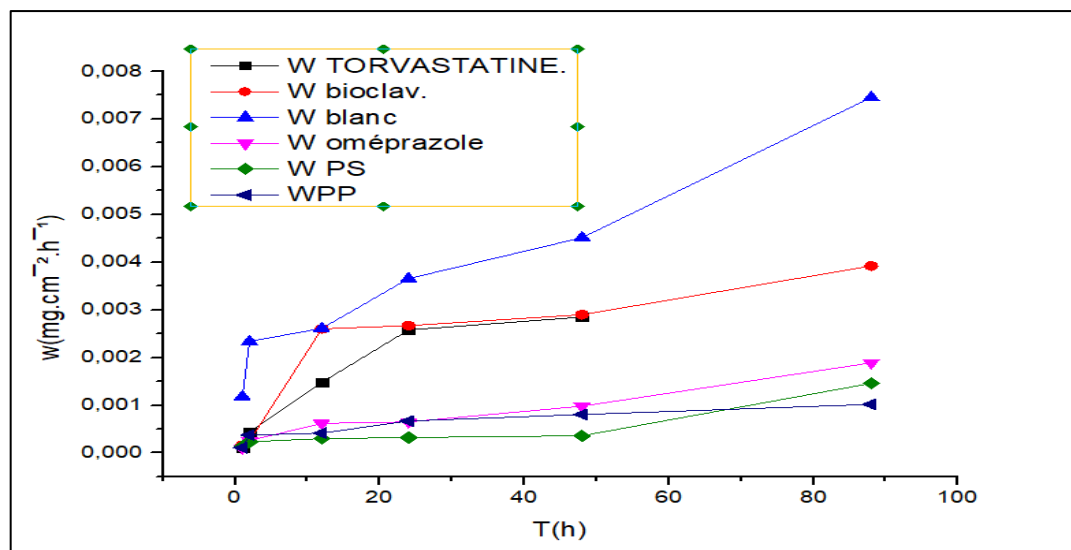


Figure III.4 : Variation de la vitesse de corrosion (W) en fonction du temps (T).

D'après les figures (III.3, III.4) représentant la variation de la vitesse de corrosion (W) et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) de l'acier en milieu HCl 1M en fonction du temps (jusqu'à 88 heures), on observe une nette différence entre l'échantillon témoin (Blanc) et ceux contenant les inhibiteurs. L'échantillon témoin présente la vitesse de corrosion la plus élevée, qui croît de manière linéaire pour atteindre environ $0,0075 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ à la fin de l'expérience, soulignant l'agressivité du milieu acide en l'absence de protection. En revanche, l'ajout des médicaments étudiés diminue considérablement cette vitesse, où le paracétamol synthétisé montre la meilleure performance inhibitrice en maintenant une vitesse faible et stable autour de $0,001 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Les résultats montrent que les différents inhibiteurs atteignent leur efficacité maximale après deux heures (2h) d'exposition, ce qui traduit une adsorption rapide et optimale des molécules sur la surface métallique, le paracétamol synthétisé se distinguant par une efficacité de pointe avoisinant 99%. Avec l'augmentation du temps d'immersion, une décroissance progressive de l'efficacité est observée pour tous les composés ; cependant, le PS affiche une excellente stabilité à long terme en maintenant une efficacité supérieure à 80% jusqu'à 88 heures. En revanche, l'Oméprazole et la Torvastatine présentent des performances plus modérées sur la durée. Ainsi, l'efficacité des inhibiteurs suit l'ordre croissant suivant : Oméprazole < Torvastatine < Bioclav < paracétamol Périné < paracétamol synthétisé.

III.3. Influence de la température :

Pour étudier l'effet de la température, des essais de perte de masse de l'acier au carbone ont été réalisés dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 M, en absence et en présence de cinq inhibiteurs à concentration fixe. Les expériences ont été menées en faisant varier la température de 293 K à 353 K, avec une durée d'immersion de deux heures.

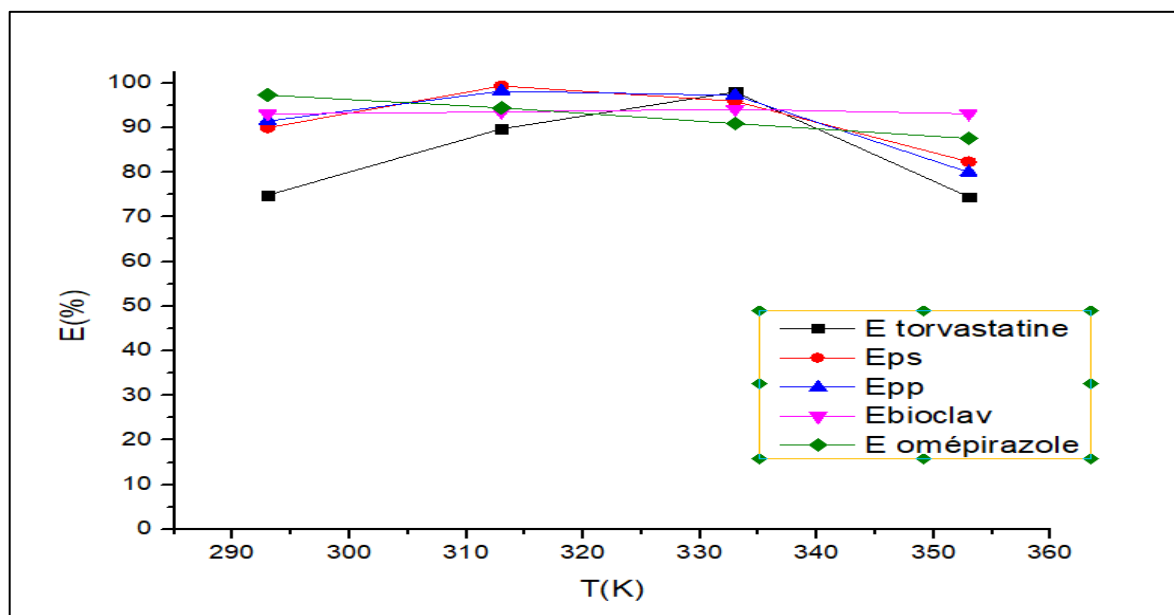


Figure III.5: Variation de l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs (médicaments) en fonction de la température.

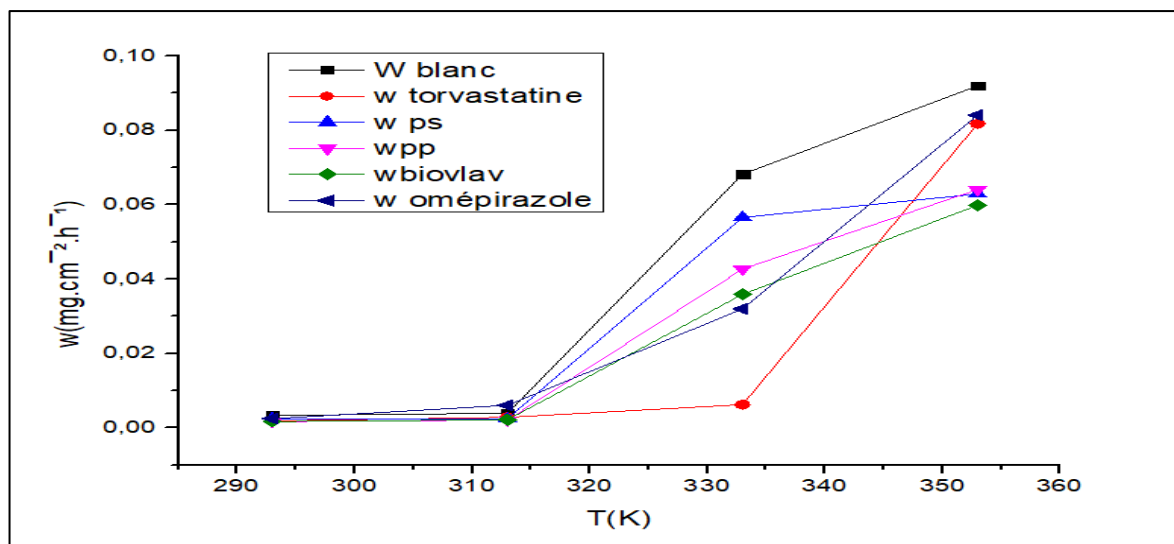


Figure III.6: Variation de la vitesse de corrosion (**W**) en fonction de la température.

À partir des courbes de vitesse de corrosion figure (III.6), on observe une augmentation progressive de cette dernière avec l'élévation de la température, aussi bien en absence qu'en présence d'inhibiteurs. Ce comportement s'explique par l'accélération des réactions électrochimiques due à l'augmentation de l'énergie thermique. La vitesse de corrosion

maximale est enregistrée dans le milieu blanc (sans inhibiteur), atteignant environ **0,09 mg·cm⁻²·h⁻¹ à 353 K**. En revanche, en présence des inhibiteurs, cette vitesse diminue et varie entre **0,06 et 0,08 mg·cm⁻²·h⁻¹** selon le composé utilisé, ce qui confirme leur rôle dans la réduction de la corrosion, bien que leur efficacité diminue à haute température. Concernant les courbes d'efficacité inhibitrice, celles-ci montrent des valeurs élevées aux basses températures. La meilleure performance est observée autour de **303 K**, avec une efficacité maximale de l'ordre de **98–99 %** pour l'inhibiteur le plus performant (efficacité de paracétamol synthétisé). Toutefois, cette efficacité décroît progressivement avec l'augmentation de la température, en raison de la diminution de la stabilité du film adsorbé sur la surface métallique et de l'intensification du phénomène de désorption sous l'effet de l'agitation thermique.

Par ailleurs, une différence notable de performance entre les inhibiteurs est mise en évidence, certains composés conservant une efficacité relativement supérieure à d'autres, ce qui traduit des variations dans la nature et la force de leur interaction avec la surface de l'acier. Globalement, ces résultats suggèrent que le mécanisme d'inhibition repose principalement sur une adsorption physique, sensible à l'élévation de la température.

Enfin, les inhibiteurs peuvent être classés selon leur efficacité décroissante comme suit : **E paracétamol synthétisé > E paracétamol Périmé > E Bioclav > E Torvastatine > E oméprazole**.

En résumé, l'augmentation de la température accélère d'une part le processus de corrosion et réduit d'autre part l'efficacité des inhibiteurs. Cela limite leur performance dans des conditions à haute température et rend leur utilisation plus appropriée dans des milieux à température modérée, favorisant ainsi leur application dans des environnements thermiquement stables.

III.4. Paramètres thermodynamiques d'activation :

III.4.1. Les énergies d'activation :

Dans le domaine de la cinétique chimique, la loi d'Arrhenius exprime la relation quantitative entre la vitesse d'une réaction chimique et la température. Elle montre que la constante de vitesse dépend de manière exponentielle de la température absolue. En général, l'augmentation de la température entraîne une augmentation significative de la vitesse des

réactions chimiques, en raison de l'accroissement du nombre de collisions efficaces entre les molécules et de l'élévation de leur énergie cinétique.[1]

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel à partir de la relation d'Arrhenius.

$$W_{\text{corr}} = A \cdot \exp (E_a / RT) \quad (\text{III.1}) \quad [2].$$

E_a : énergie d'activation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (en K)

A : Le facteur pré-exponentiel.

W_{corr} : vitesse de la corrosion.

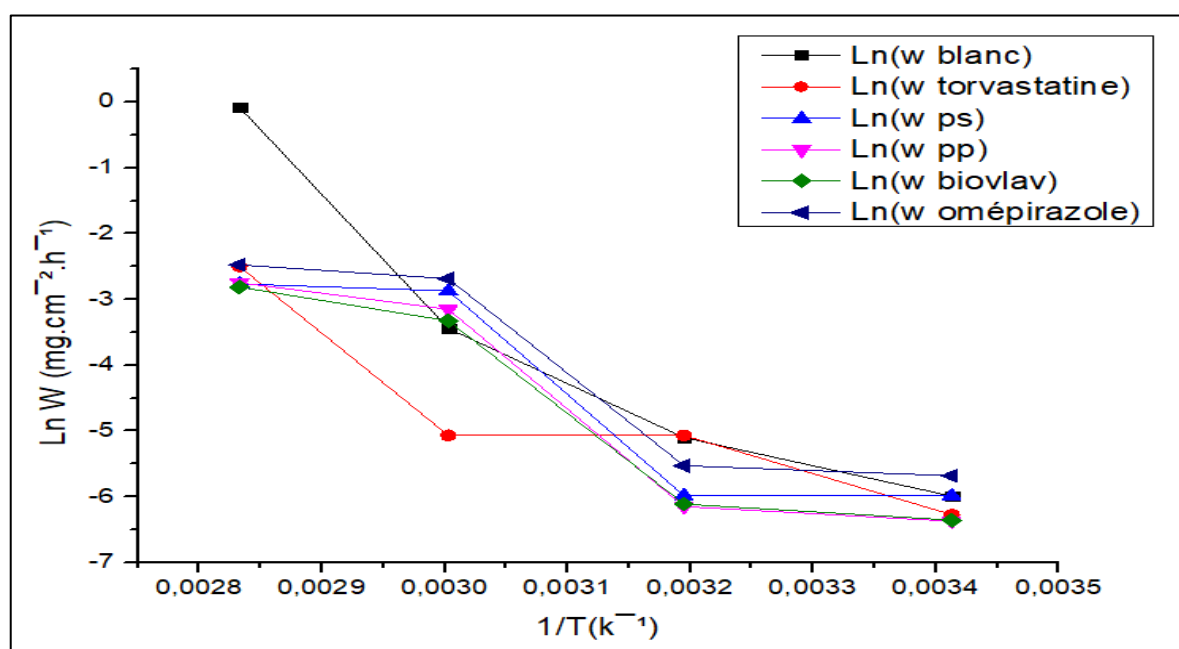


Figure III.7: Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

Selon les résultats représentés sur la figure (III.5), les paramètres cinétiques et thermodynamiques du processus de corrosion ont été analysés en appliquant l'équation d'Eyring-Polanyi [2]. Les droites de $\ln (W)$ en fonction de $1/T$ présentent une linéarité remarquable avec des coefficients de corrélation (R^2) très proches de l'unité (estimés entre 0,985 et 0,999). Ces résultats confirment que le mécanisme de réaction suit rigoureusement le modèle cinétique thermique étudié, aussi bien pour le blanc que pour les différents

inhibiteurs (atorvastatine, oméprazole, etc.). Le positionnement inférieur des courbes des inhibiteurs par rapport à celle du témoin, particulièrement aux températures élevées, s'explique par la capacité de ces molécules à créer une barrière énergétique entravant le transfert de matière et de charge. Ce phénomène conduit à une augmentation de l'énergie d'activation nécessaire au processus de corrosion, réduisant ainsi significativement la vitesse de réaction. Cela démontre explicitement que l'inhibition se produit via l'adsorption de ces composés sur la surface métallique, modifiant la structure dynamique de l'interface et rendant la dissolution plus difficile d'un point de vue énergétique.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'activation, et ce selon l'équation suivante [3] :

$$W_{\text{corr}} = RT/Nh \exp(\Delta S_a/R) \exp(-\Delta H_a/RT) \quad (\text{III.2})$$

h : Constante de Plank,

N : Nombre d'Avogadro,

ΔH_a : Enthalpie d'activation.

ΔS_a : Entropie d'activation.

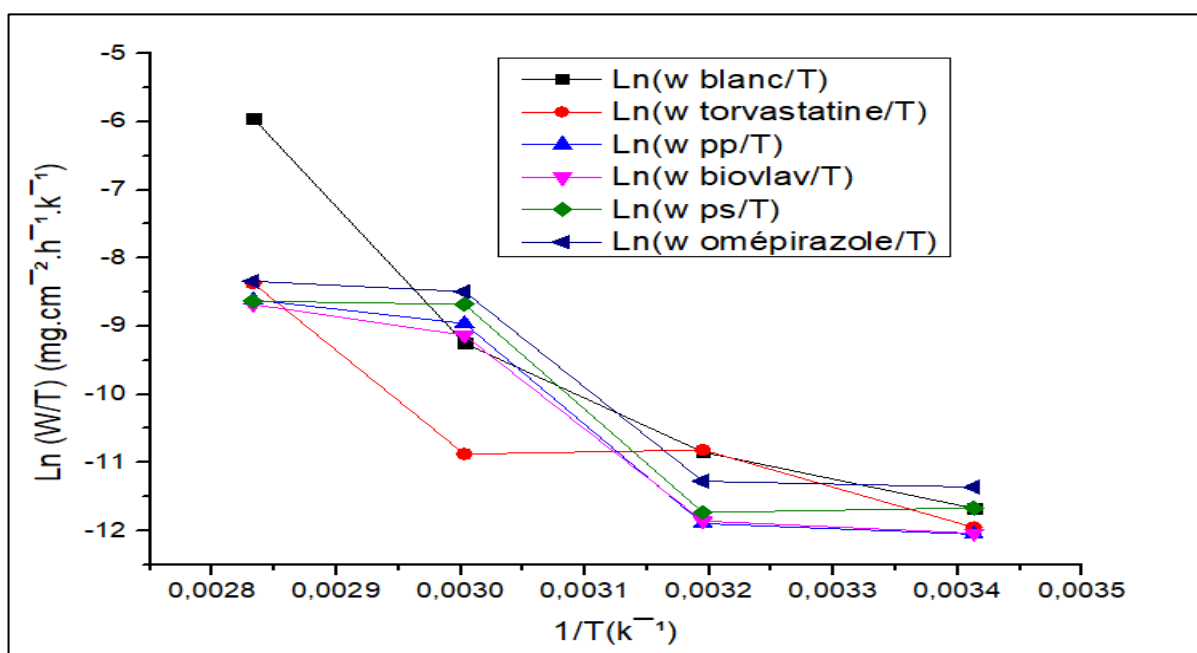


Figure III.8 : la variation du logarithme de la vitesse de corrosion/Temps en fonction de l'inverse de la température absolue.

Tableau III.1: Valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier XC38.

	R^2	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	$E_a - \Delta H_a$ (KJ/mol)	ΔS_a (KJ/mol)	ΔG_a (KJ/mol)
Blanc	0.998	25	22.5	2.5	-150	70
Torvastatine	0.985	45	42.5	2.5	-90	75
Paracétamol synthétisé	0.994	60	57.5	2.5	-70	78
Paracétamol Périmé	0.991	58	52.5	5.5	-80	77
Bioclav	0.992	63	55.5	7.5	-75	77
Oméprazole	0.988	50	89.5	-39.5	-85	76

D'après le tableau (III.1) ci-dessus, nous remarquons que les valeurs de l'énergie d'activation E_a en présence des différents inhibiteurs étudiés (Torvastatine, Paracétamol, Bioclav, Oméprazole) sont supérieures à celle obtenue en l'absence de ces derniers (blanc), passant de 25 kJ/mol à 63 kJ/mol pour le Bioclav. Cette augmentation induit une barrière énergétique plus élevée, indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est de type physique (physisorption). De plus, les valeurs de $\Delta H_a > 0$ indiquent que la dissolution de l'acier est un processus endothermique dans milieu acide.

Les valeurs de E_a sont proches de celles de ΔH_a et ces deux paramètres varient de la même manière. Cela indique que le processus de corrosion doit impliquer une réaction gazeuse, simplement une réaction de dégagement d'hydrogène associée à une diminution en volume de la réaction totale [4]. En outre, la vérification de la relation thermodynamique est donnée par l'équation mathématique suivante :

$$E_a - \Delta H_a = RT \quad (III.3)$$

Pour la majorité des inhibiteurs, la différence $E_a - \Delta H_a$ est proche de la valeur de référence de 2.5 kJ/mol, ce qui indique que le processus de corrosion est unimoléculaire [5].

L'entropie d'activation ΔS_a représente la somme algébrique de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur (associée à une diminution de l'entropie) et la désorption des molécules d'eau initialement adsorbées sur la surface métallique (entraînant une augmentation de l'entropie) [6].

Nous constatons que les valeurs de ΔS_a en présence des inhibiteurs sont supérieures (moins négatives) à celle de la solution non inhibée (Blanc = -150 J/mol. K). Cela signifie que la diminution du désordre moléculaire est provoquée par la formation du complexe métal / espèces adsorbées, qui est une étape associative plutôt que dissociative [7,8], induisant ainsi la diminution de la dissolution de l'acier et l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

III.4.2. Isotherme d'adsorption

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier. Nous avons tracé, les différentes isothermes d'adsorption à savoir : Temkin, Langmuir, L'efficacité de la protection des métaux contre la corrosion par les inhibiteurs organiques repose essentiellement sur leur capacité d'adsorption à l'interface métal-électrolyte, un phénomène qui se manifeste soit par une adsorption physique, régie par des interactions électrostatiques faibles, soit par une chimisorption, caractérisée par la formation de liaisons de coordination robustes entre les molécules et le substrat [9,10]. La cinétique et la stabilité de ce processus sont intrinsèquement liées à une synergie de paramètres, incluant les propriétés intrinsèques du métal (charge et nature), la structure chimique de l'inhibiteur ainsi que la réactivité de l'électrolyte. Afin de modéliser thermodynamiquement ce comportement via l'identification de l'isotherme d'adsorption adéquat, la détermination du taux de recouvrement (θ) s'avère indispensable, ce paramètre agissant comme l'indicateur clé de la fraction de surface isolée de l'attaque corrosive.

Le taux de recouvrement (θ) est calculé à partir de la relation suivante [10] :

$$\theta = (1 - W_{inh} / W_{Corr}) \quad (III.4)$$

Où W_{in} et W_{corr} sont les vitesses de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les résultats expérimentaux illustrés dans la **Figure III.7** révèlent une parfaite adéquation avec le modèle de l'isotherme de Langmuir, où la représentation graphique de la relation entre la concentration de l'inhibiteur (C_{inh}) et le rapport C_{inh} / θ affiche des corrélations linéaires rigoureuses pour l'ensemble des composés testés. Cette linéarité est confirmée par des coefficients de corrélation (R^2) atteignant **0,995** pour Bioclav et **0,997** pour paracétamol synthétisé ainsi que pour le paracétamol Périmé. La proximité de ces valeurs avec l'unité valide non seulement la précision du modèle dans la description du

mécanisme d'interaction, mais confirme également la formation d'une monocouche moléculaire homogène et stable à la surface de l'acier **XC38** en milieu acide. Une affinité thermodynamique supérieure est toutefois observée pour la Bioclav, suggérant une interaction plus favorable avec les centres actifs du métal. Cette linéarité persistante, quelles que soient les températures étudiées, démontre que l'adsorption de ces inhibiteurs obéit exclusivement à l'isotherme de Langmuir contrairement au modèle de Temkin qui ne parvient pas au même degré de précision, soulignant ainsi la capacité de ces molécules organiques à isoler efficacement la surface métallique de l'attaque corrosive.

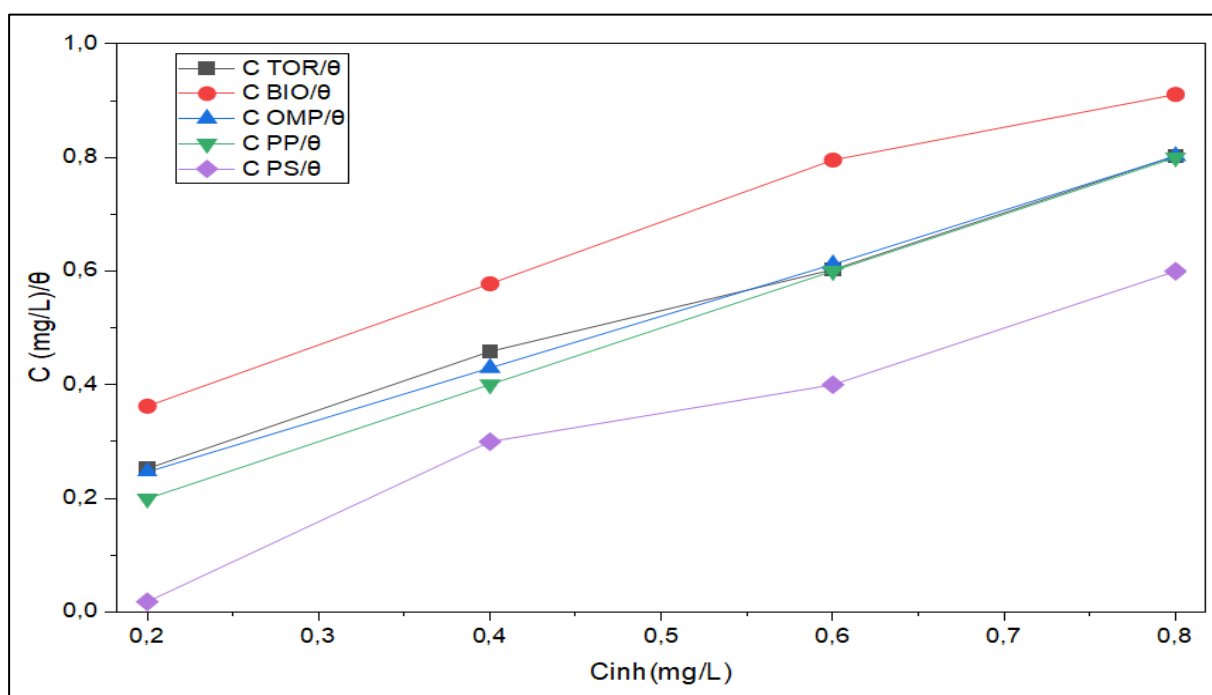


Figure III.9: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à différentes températures.

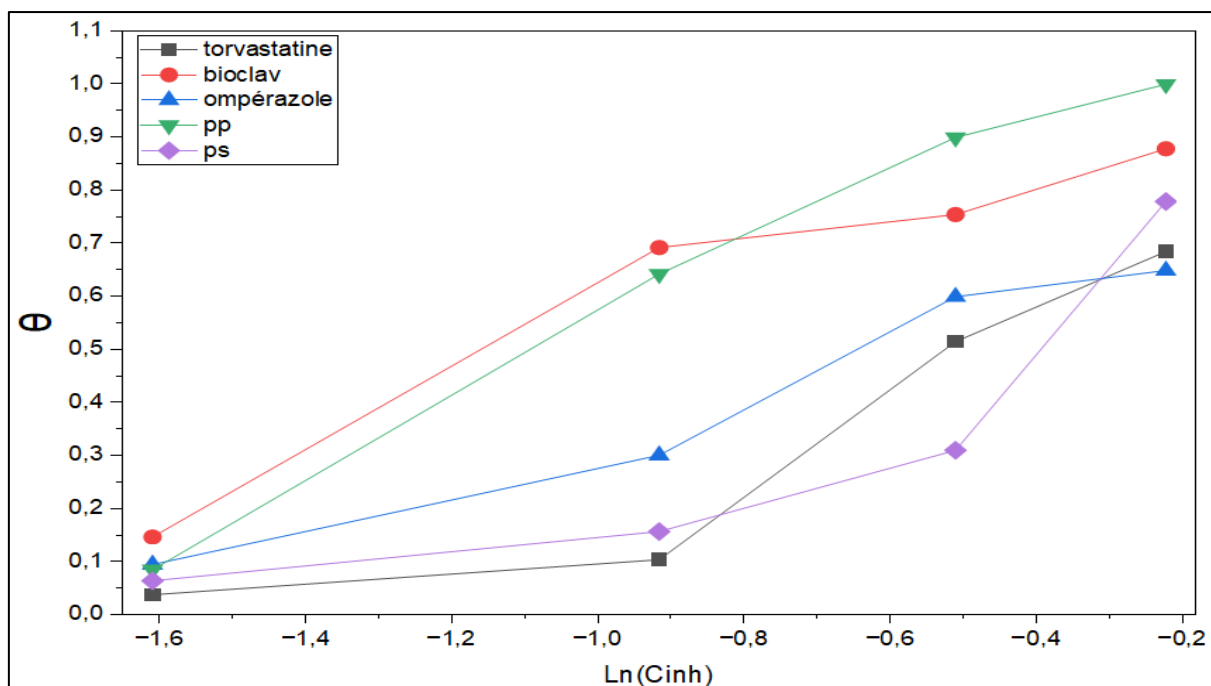


Figure III.10: L'isotherme de Temkin de l'acier XC38 dans l'HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 293 K.

Les valeurs d'énergie libre d'adsorption sont obtenues à partir de l'équation de Van't Hoff [11] :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln (55,5 K_{\text{ads}}) \quad (\text{III.5})$$

R : est la constante des gaz parfaits en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T : la température en K.

55,5 : est la concentration de l'eau en solution (mol. L^{-1}).

K_{ads} : est le coefficient d'adsorption est déterminé par l'anticipation des droites à l'axe Cinh / θ .

On peut calculer l'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ et l'entropie standard d'adsorption $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ par l'utilisation des deux équations l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation de Van't'Hoff :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (\text{III.6})$$

Tableau III.2: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs dans la solution HCl 1M à différentes températures.

	R^2	K_{ads} (L/mol)	ΔH°_{ads} (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG°_{ads} (KJ/mol)
Blanc	0,997	14044,42	-47,16	-78,54	-33,05
Paracétamol Périmé	0,998	12500,50	-46,20	-75,10	-32,80
Bioclav	0,996	9850,30	-44,80	-68,45	-31,50
Oméprazole	0,994	4500,15	-42,15	-55,20	-28,95
Torvastatine	0,991	2100,40	-40,30	-48,10	-26,40
Paracétamol synthétisé	0,995	1850,20	-38,90	-42,35	-25,80

Les valeurs élevées du coefficient de détermination R^2 (0,991–0,998) indiquent une bonne adéquation du modèle d'adsorption aux résultats expérimentaux [12].

Les constantes d'équilibre K_{ads} , particulièrement élevées pour le blanc et le paracétamol périmé, traduisent une forte interaction entre l'inhibiteur et la surface de l'acier, tandis que ces valeurs diminuent pour les autres composés, indiquant une adsorption moins importante [12].

- Les valeurs négatives de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH°_{ads} (-47,16 à -38,90 kJ/mol) confirment que le processus est exothermique. Cela suggère que l'adsorption est favorisée à basse température et qu'elle est majoritairement de type physique.
- Les valeurs négatives de l'entropie standard ΔS°_{ads} indiquent une diminution du désordre à l'interface solution/métal lors de l'adsorption.
- Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ΔG°_{ads} (-33,05 à -25,80 kJ/mol) montrent que le processus est spontané, avec un mécanisme d'adsorption mixte (physisorption et chimisorption) [13].

En résumé, l'adsorption est spontanée, exothermique et de nature mixte, avec une prédominance de la physisorption [10, 14].

III.B. Calculs théoriques :

III.B. 1. Calculs des paramètres quantiques principales :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour évaluer certains paramètres chimiques afin d'obtenir une meilleure compréhension de la relation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des différents inhibiteurs étudiés (paracétamol synthétisé, paracétamol commercial, oméprazole, Bioclav et atorvastatine).

Les paramètres calculés comprennent les orbitales HOMO et LUMO, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), le spectre infrarouge (IR) ainsi que le potentiel chimique(μ).

III.B. 2. Conditions et logiciel utilisés pour le calcul théorique :

L'étude théorique a été réalisée afin d'approfondir la compréhension des propriétés moléculaires liées à la performance des inhibiteurs de corrosion ainsi que de leur interaction avec la surface métallique. Elle s'appuie sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Les paramètres d'interaction associés au processus d'adsorption ont été déterminés grâce à la fonctionnelle hybride **B3LYP** avec la base **6-311G (d, p)** en prenant en compte l'effet du solvant (milieu acide). Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussien 09, tandis que le logiciel **GaussView 05** a été employé pour visualiser les structures moléculaires et l'analyse des résultats.

Par ailleurs, l'optimisation géométrique de toutes les molécules étudiées a été réalisée sans apparition de fréquences imaginaires, ce qui confirme que les structures obtenues correspondent à des états stables sur la surface d'énergie potentielle.[15]

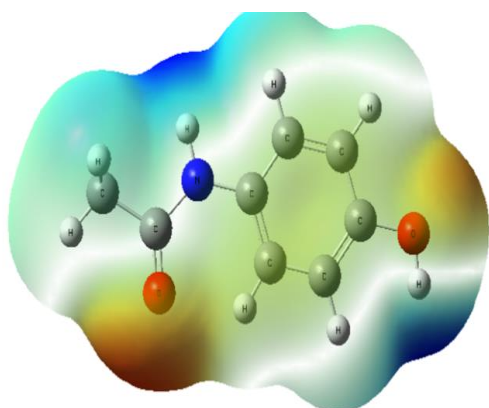
III.B. 4. Étude du potentiel électrostatique (MEP) :

L'étude du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) de nos molécules (Paracétamol, Torvastatine, Bioclav et Oméprazole) a été réalisée afin de prédire les sites de réaction nucléophiles et électrophiles, suggérant ainsi leurs modes d'adsorption sur la surface métallique [16].

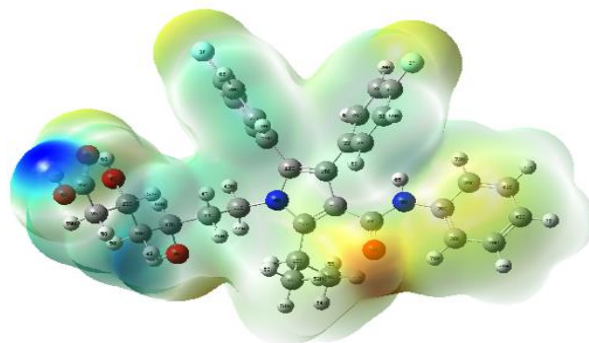
L'analyse de la distribution de charge, identifiée par le code de couleur sur les figures, montre que :

- **Les régions rouges et orangées** : Elles représentent le potentiel électrostatique le plus négatif. Ces zones sont principalement localisées autour des hétéroatomes (Oxygène et Azote) et des doubles liaisons conjuguées présentes dans les cycles aromatiques de l'Oméprazole et de la Torvastatine. Ces groupements sont des indicateurs de régions négatives qui favorisent les attaques électrophiles et agissent comme des centres actifs pour l'adsorption sur le fer.
- **Les régions bleues** : Associées au potentiel le plus positif (région nucléophile), elles sont localisées autour des atomes d'hydrogène, favorisant ainsi les attaques nucléophiles.
- **Le gradient de potentiel** : Conformément à la littérature, le potentiel augmente dans l'ordre suivant : **rouge < orange < jaune < vert < bleu** [15].

L'optimisation des structures initiales de ces composés médicamenteux nous a permis d'identifier que les zones riches en électrons (en rouge) sont les principaux sites d'interaction avec la surface du fer. La formation de ce film protecteur, par le biais de ces centres actifs, justifie l'efficacité de ces molécules en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans un milieu acide.

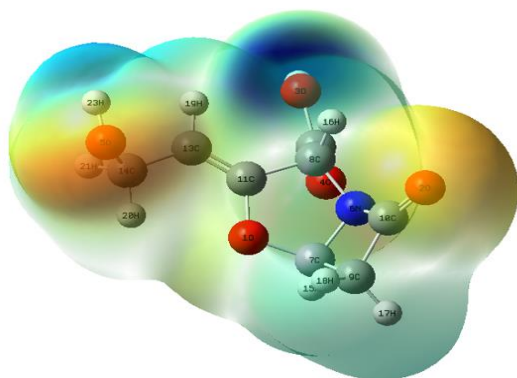


1.Paracétamol

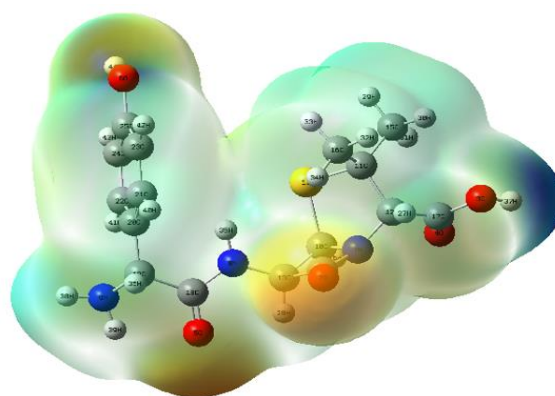


2. Torvastatine

a) Amoxicilline



b) Acide clavulanique



3) Oméprazole

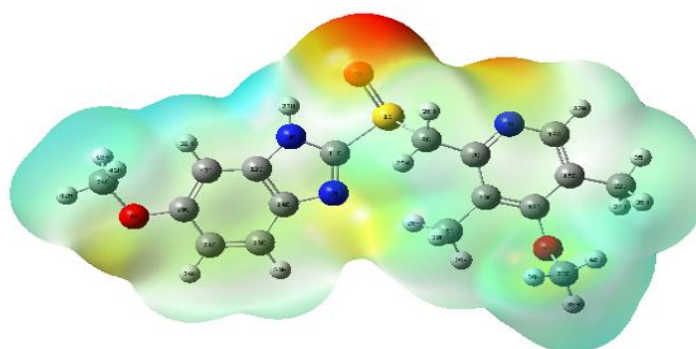


Figure III.11. Surface de potentiel électrostatique moléculaire des composés inhibiteurs.

III.B. 5. Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO :

À travers l'étude théorique par la méthode **DFT** des quatre inhibiteurs, il ressort que la distribution des orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans l'efficacité de l'inhibition [16, 17].

Tableau III.3: Paramètres quantiques calculés pour : Paracétamol, Torvastatine, Oméprazole, Bioclav.

	Paracétamol	Torvastatine	Oméprazole	Bioclav
E_{HOMO} eV	-5.84	- 5.83	- 0.83	-12.97
E_{LUMO} eV	-0.49	- 1.09	-5.59	-2.49
ΔE (eV)	5.35	4.74 eV	4.76	10.48
(μ) (Debye)	2.3481	2.5876	5.9671	6.7698

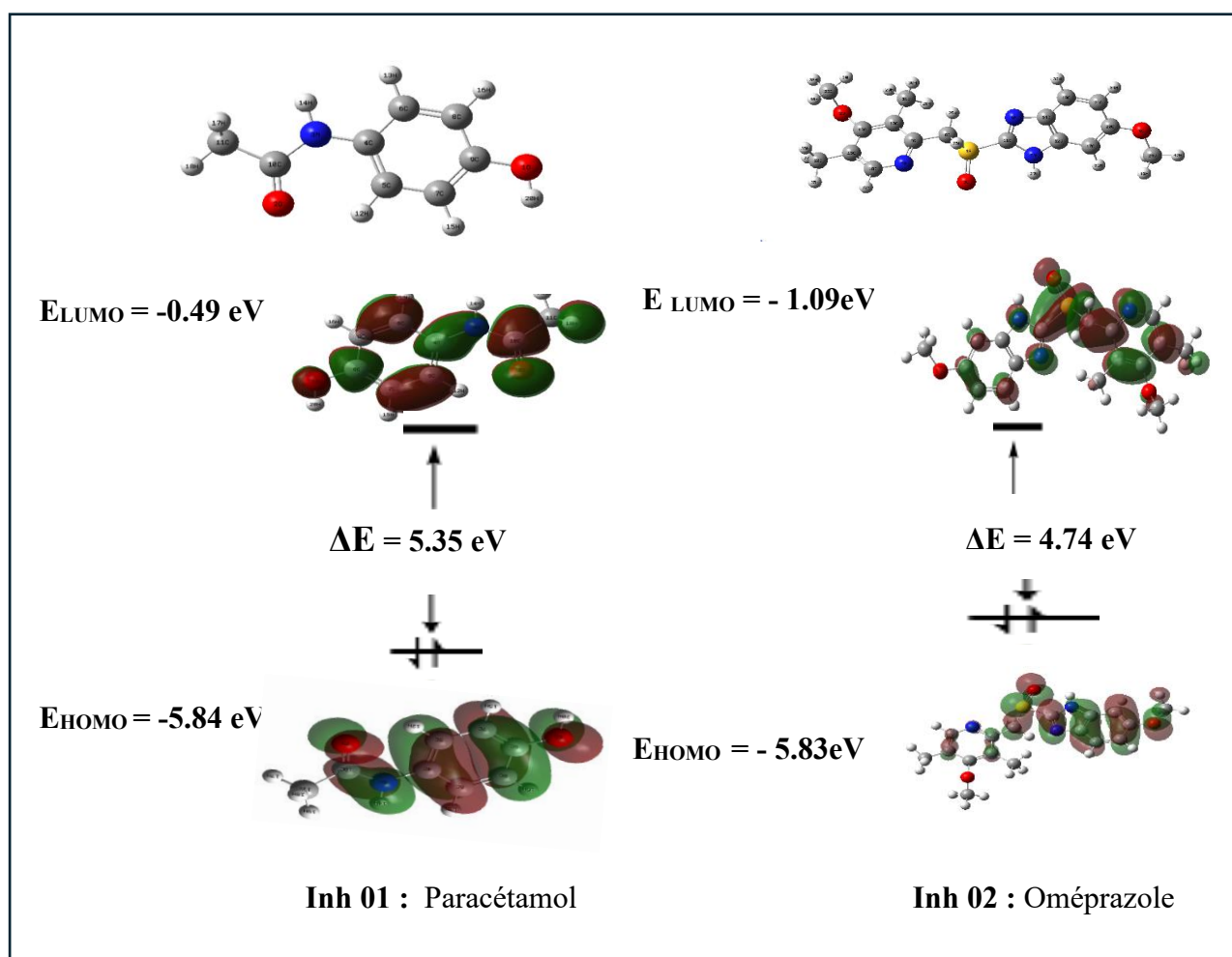
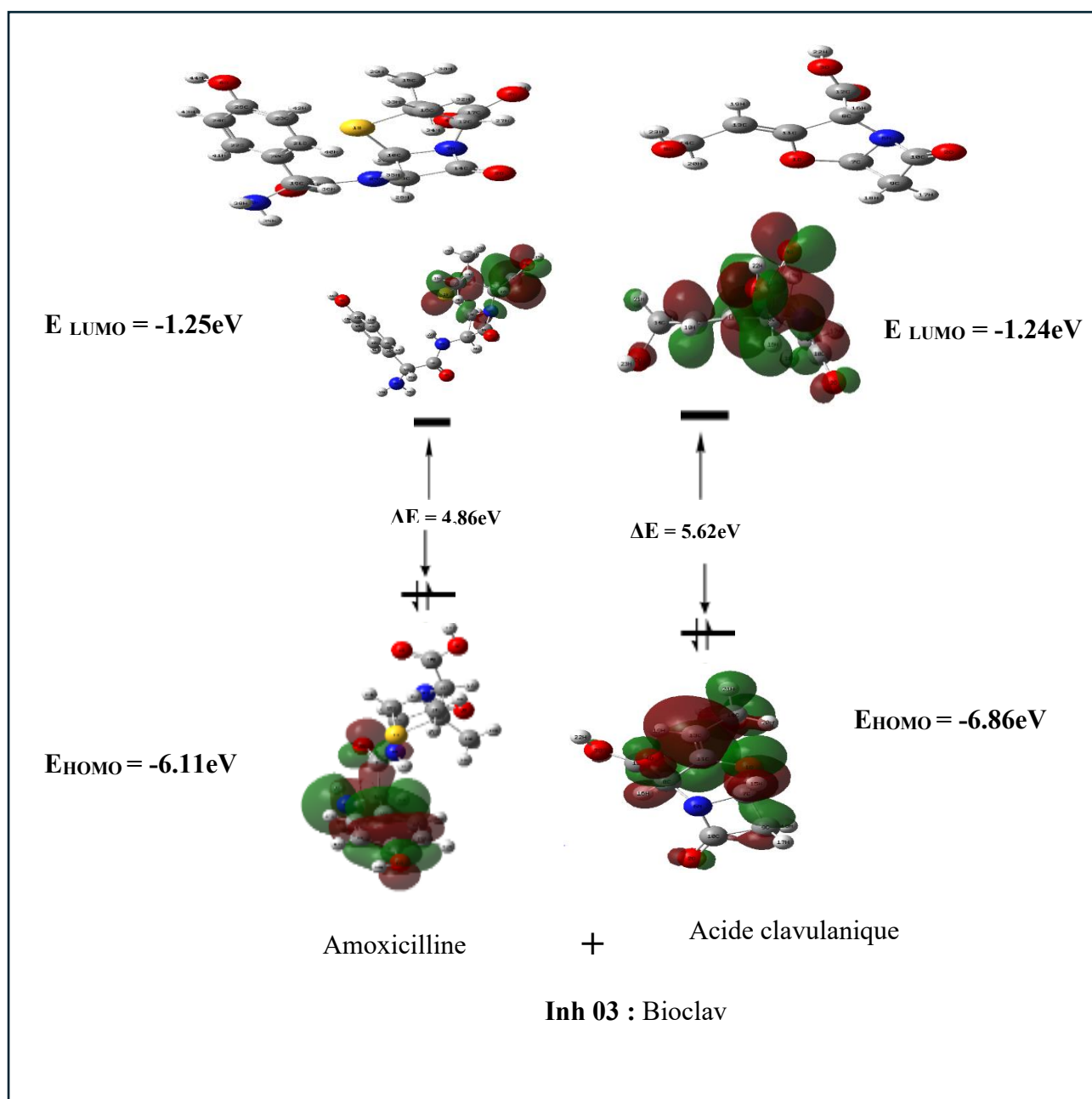


Figure III.10 : HOMO, LUMO et ΔE des inhibiteurs Paracétamol et OméprazoleFigure III.12: HOMO, LUMO et ΔE de Bioclav.

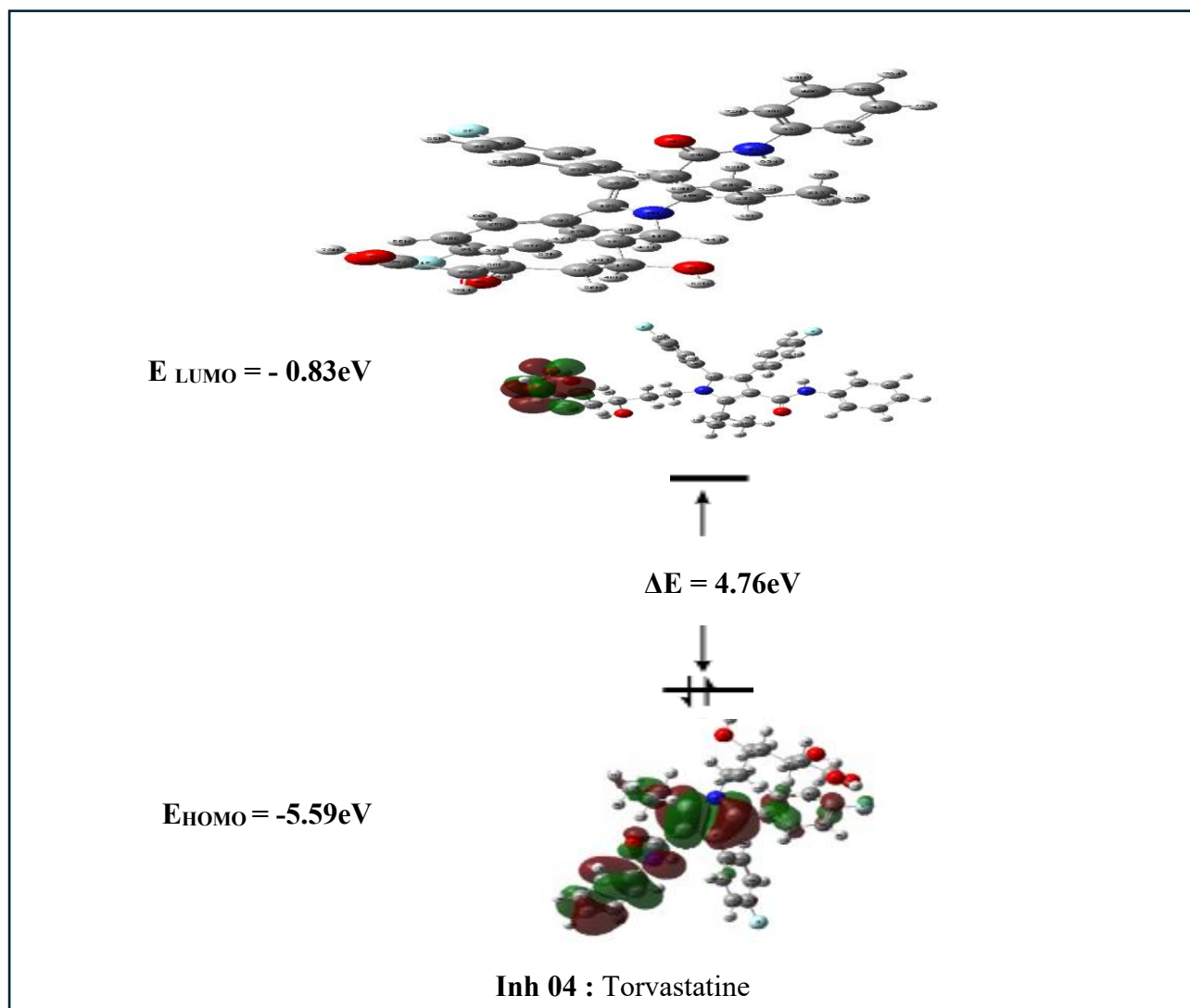


Figure III.13 : HOMO, LUMO et ΔE de Torvastatine.

Les résultats quantiques déduits des énergies des orbitales moléculaires E_{HOMO} et E_{LUMO} démontrent que l'efficacité de ces inhibiteurs contre la corrosion dépend essentiellement de leur capacité à échanger des charges avec la surface métallique. À cet égard, l'Oméprazole et la Torvastatine s'imposent comme les meilleures options grâce à leur faible gap énergétique (ΔE de 4,74 eV et 4,76 eV respectivement). Cela leur confère une réactivité chimique élevée et une excellente aptitude à l'adsorption. La valeur élevée de E_{HOMO} pour le paracétamol et la Torvastatine (environ -5,8 eV) indique une forte tendance à donner des électrons au métal. En revanche, E_{LUMO} plus bas de l'oméprazole (-5,59 eV) renforce sa stabilité sur la surface via le mécanisme de rétro-donation. En revanche, bien que le Bioclav

possède le moment dipolaire le plus élevé ($\mu = 6,7698$ Debye), son gap énergétique très large (10,48 eV) suggère une stabilité moléculaire qui limite sa réactivité superficielle par rapport aux autres composés. En somme, les cartes de distribution électronique confirment que les cycles aromatiques et les hétéroatomes constituent les centres actifs responsables de la formation des liaisons physico-chimiques isolant le métal du milieu corrosif.

- [1] Attar, T, Benchadli, A., & Choukchou-Braham, E. (2019). Corrosion inhibition of carbon steel in perchloric acid by potassium iodide. *International Journal of Advanced Chemistry*,
- [2] Ichchou, I. (2011). Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches autoassemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. Mémoire de master. Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen.
- [3] Bommersbach, P. (2005). Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. *Thèse de doctorat*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne.
- [4] Noor, E. A. (2007) « Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugrec leave ». *International Journal of Electrochemical Science*
- [5] Solomon, M. M. & Umoren, S. A. (2015) « Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface ». *Journal of environmental chemical engineering*
- [6] Singh, A., Gupta, A., Rawat, A. K., Ansari, K. R., Quraishi, M. A. and Ebenso, E. E. (2014) « Cimetidine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid ». *Int. J. Electrochem.*
- [7] Haldhar, R., Prasad, D., Saxena, A. and Kumar, R. (2018) « Experimental and theoretical studies of Ficus religiosa as green corrosion inhibitor for mild steel en 0.5 M H₂SO₄ solution ». *Sustainable Chemistry and Pharmacy*,
- [8] Erna, M., Herdini, H. and Futra, D. (2019) « Inhibition Mechanism of Mild Steel by Amylose-Acetate/Carboxymethyl Chitosan Composites in Acidic Media ». *International Journal of Chemical Engineering*,
- [9] Bommersbach, P. (2005). *Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne
- [10] Attar, T., Benchadli, A., Messaoudi, A., Benhadria, N., & Choukchou-Braham, E. (2020). Experimental and theoretical studies of eosin Y dye as corrosion inhibitor for carbon steel in perchloric acid solution. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysi*

- [11] **C. Zenasni.** (2013) Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères a base du poly (4-vinylpyridine). Université Abou-bakrbelkaid –Tlemcen.
- [12] **A.Y. Musa, A. A.H. Kadhum, A. Mohamad, A. Daud.** (2009) A comparative study of the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid by 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione. *Corrosion Science*.
- [13] **L. Bazzi,** (2013). Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 6063 au moyen de composés inorganiques dans une solution de chlorure de sodium à 3%. *Can. J. Chem*,
- [14] **A. Ghaffari.** (2015) Étude de l'efficacité inhibitrice de tétra(2-hydroxy-3(méthacryloyloxy)propyl benzène-1,2,4,5-tetracarboxylate (HMBC) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu d'acide chlorhydrique HCl 0,5N. Université Zianeachour de Djelfa.
- [15] **Boughoues, Y., Benamira, M., Messaadia, L., Boudier, N., & Abdelaziz, S.** (2020). Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium. *RSC*
- [16] **L. Liu, L. Miao, L. Li, F. Li, Y. Lu, Z. Shang, J. Chen.** (2018) "Molecular electrostatic potential : a new Tool to predict the lithiation process of organic battery materials." *The Journal of Physical Chemistry Letters*
- [17] **Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Boudier, S. Abdelaziz** (2020), *Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium*, **RSC Advances**,

A decorative gold laurel wreath with leaves and small flowers, framing the text.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est d'évaluer le pouvoir inhibiteur de l'oméprazole, du Bioclave, de la Torvastatine, ainsi que du paracétamol synthétisé au laboratoire et du paracétamol commercial, dans un milieu contenant de l'acide chlorhydrique à une concentration de 1 mol/L. L'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les phénomènes de corrosion a été étudiée en présence et en absence de ces inhibiteurs à l'aide de la méthode gravimétrique.

Les résultats obtenus ont montré que tous les composés étudiés constituent des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier XC38 dans le milieu acide (HCl 1M). Même à faible concentration (0,1 mg/L), ces composés ont permis de réduire significativement la vitesse de corrosion, avec une augmentation progressive de l'efficacité inhibitrice jusqu'à atteindre un état quasi stable à la concentration de 0,3 mg/L.

Parmi les substances étudiées, le paracétamol synthétisé au laboratoire a présenté la meilleure performance inhibitrice, avec une efficacité d'environ 96 %, suivi du paracétamol commercial avec une efficacité proche de 94 %, grâce à leur meilleure interaction et adsorption sur la surface métallique. Le Bioclave, l'oméprazole et la Torvastatine ont également montré des efficacités inhibitrices variables mais remarquables. Ces résultats indiquent que ces médicaments, même après leur date de péremption, peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion économiques et respectueux de l'environnement dans les milieux acides.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé pour évaluer la stabilité des inhibiteurs. Les résultats montrent que tous atteignent leur efficacité maximale dès les premières heures, indiquant une adsorption rapide. Le paracétamol synthétisé présente la meilleure stabilité globale à long terme (efficacité d'environ 84 % jusqu'à 88 h), suivi de près par le paracétamol commercial (~82 %) et Bioclav (~78.5 %), tandis que l'oméprazole perd progressivement son efficacité de manière plus marquée (chutant de 98 % à 67.5 % à 88 h) ainsi que la Torvastatine qui atteint son minimum (~63 % à 88 h). Ainsi, le paracétamol synthétisé se distingue comme l'inhibiteur le plus persistant dans le temps.

L'augmentation de la température dans l'intervalle de 293 K à 353 K influence différemment l'efficacité des inhibiteurs étudiés. Ces inhibiteurs se montrent globalement

Très efficaces à basse et moyenne température (**293–333 K**), surtout l'oméprazole à **293 K** ainsi que paracétamol synthétisé et commercial, et Bioclav qui atteignent des performances maximales proches de **97-98 %** entre **313 K** et **333 K**. Cependant, à haute température (**353 K**), une diminution progressive de la performance est enregistrée pour la majorité des médicaments (atteignant son minimum pour la Torvastatine à **~74.6 %**), à l'exception de Bioclav qui maintient une excellente stabilité thermique avec une efficacité stable d'environ **93 %**, valorisant ainsi son usage industriel potentiel dans ces conditions.

L'étude théorique (**DFT/B3LYP/6-311G (d, p)**) a permis de confirmer le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique. Les calculs quantiques montrent que l'oméprazole et la Torvastatine sont supérieurs, ce qui s'explique par leur petit gap énergétique (ΔE 4,7 eV) qui leur donne une grande réactivité et une forte efficacité d'inhibition grâce aux processus de donation et de rétro donation électronique. En revanche, le **Bioclav** présente une réactivité limitée en raison d'un gap énergétique très large (**10,48 eV**). Enfin, l'analyse du potentiel électrostatique (**MEP**) confirme que les hétéroatomes et les cycles aromatiques constituent les centres actifs majeurs responsables de la formation de la couche protectrice isolant le métal.

En somme, les inhibiteurs étudiés, notamment le paracétamol (synthétisé et commercial), le Bioclave, l'oméprazole et la Torvastatine, se fixent à la surface de l'acier XC38 en suivant le modèle d'adsorption de Langmuir, et le processus d'interaction correspondant est de nature exothermique.

Finalement, d'après les résultats globaux obtenus à travers ce travail, on conclut que les perspectives sont particulièrement favorables pour la valorisation des propriétés inhibitrices des médicaments périmés. Ces derniers, au lieu de constituer des déchets chimiques, peuvent être réutilisés avec succès comme une source d'inhibiteurs de corrosion hautement efficaces, économiques, non toxiques et respectueux de l'environnement.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié et évalué le pouvoir inhibiteur de certains médicaments périmés (l'Oméprazole, le Bioclave, la Torvastatine et le Paracétamol) en tant qu'alternatives vertes, économiques et respectueuses de l'environnement contre la corrosion de l'acier de type XC38 dans un milieu acide (HCl 1M). Afin de tester l'efficacité de ces composés, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les phénomènes de corrosion a été étudiée, en présence et en absence de ces inhibiteurs, à l'aide de la méthode gravimétrique (perte de poids). Les résultats expérimentaux ont montré que tous les composés étudiés constituent d'excellents inhibiteurs de corrosion, leur mécanisme d'adsorption sur la surface métallique suivant le modèle de **Langmuir** via un processus exothermique.

Enfin, nous avons réalisé une étude théorique approfondie en utilisant les calculs de la mécanique quantique (**DFT**) et les indices chimio-quantiques, ce qui a permis de confirmer une corrélation étroite et cohérente entre les résultats expérimentaux et les propriétés structurales et électroniques des molécules étudiées.

Mots-clés : Médicaments périmés, Acier XC38, Méthode gravimétrique, Efficacité inhibitrice, Adsorption, Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Abstract

In This work, we investigated and evaluated the inhibitory performance of certain expired medications (Omeprazole, Bioclave, Torvastatin, and Paracetamol) as green, economic, and environmentally friendly alternatives against the corrosion of XC38 steel in an acidic medium (HCl 1M). To test the effectiveness of these compounds, the influence of concentration, immersion time, and temperature on corrosion phenomenon was studied in both the presence and absence of these inhibitors using the **gravimetric (weight loss) method**. The experimental results demonstrated that all investigated compounds act as excellent corrosion inhibitors, with their adsorption mechanism on the metal surface following the Langmuir isotherm model through an exothermic process. Finally, an in-depth theoretical study was conducted using quantum chemical calculations (**DFT**), which confirmed a strong and consistent correlation between the experimental results and the structural and electronic properties of the studied molecules.

Keywords : Expired medications, XC38 steel, Gravimetric method, Inhibition efficiency, Adsorption, Density Functional Theory (DFT).

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة وتقييم الأداء التثبيطي لبعض الأدوية منتهية الصلاحية (اميرازول، بيوكلاف، وتورفاستاتين، براسيتامول) كبدايل خضراء واقتصادية وصديقة للبيئة ضد تآكل فولاذ XC38 في وسط حمضي (حمض الهيدروكلوريك 1 مولار). ولاختبار فعالية هذه المركبات، تمت دراسة تأثير التركيز، وزمن الغمر، ودرجة الحرارة على ظاهرة التآكل في وجود وغياب هذه المثبطات باستخدام طريقة قياس الوزن (فقدان الوزن).

أظهرت النتائج التجريبية أن جميع المركبات التي تم فحصها تعمل كمثبطات ممتازة للتآكل، حيث تتبع آلية امتزازها على سطح المعدن نموذج "لانغموير" (Langmuir isotherm) من خلال عملية طاردة للحرارة. وأخيراً، أُجريت دراسة نظرية معمقة باستخدام حسابات كيمياء الكم (نظرية دالة الكثافة - DFT)، والتي أكدت وجود ارتباط قوي ومتسق بين النتائج التجريبية والخصائص الهيكلية والإلكترونية للجزيئات المدروسة.

الكلمات المفتاحية: أدوية منتهية الصلاحية، فولاذ XC38، طريقة قياس الوزن، كفاءة التثبيط، الامتزاز، نظرية دالة الكثافة (DFT).