

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de génie mécanique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des procédés des
matériaux
Domaine : Sciences et technologie
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux
Thème

**Amélioration de la résistance à la corrosion du cuivre dans
un milieu acide par l'utilisation d'un médicament périmé**

Présenté Par : Melle Soussi Narimane

Devant le jury composé de :

Dr.BACHIR Cherifa	Prof	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr.MANSOUR Meriem	MCB	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr.BENHADRIA Naceur	MCA	E.S.S.A (Tlemcen)	Encadrant
Pr.TARIK Attar	Prof	E.S.S.A (Tlemcen)	Co-Encadrant

Année Universitaire 2023/2024

Remerciement

Je ne peux entamer cette thèse, sans exprimer toute ma gratitude et mes Sincères remerciements à Dieu, le tout puissant, qui grâce à lui j'ai pu réaliser Cet humble travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire TOXICOMED de l'Université ABOU-BAKR BELKAÏD Tlemcen.

Un immense merci à mon encadrant, M.BENHADRIA NACEUR, pour ses conseils éclairés, son soutien constant et son inspiration.

Nous tenons aussi à remercier M. BENCHADLI ABBES, M.TARIK ATTAR pour l'intérêt qu'ils a bien voulu porter à ce travail.

Tous mes remerciements à Madame Mansour Meriem et Madame Bachir pour leur soutien et leur dévouement tout au long de ces années d'études.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien moral et financier, et leurs encouragements constants. Vous avez toujours cru en moi et je vous en suis éternellement reconnaissant.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à ma grand-mère pour ses prières bienveillantes. Merci du fond du cœur.

À mes frères et à ma sœur, je vous remercie pour votre soutien et votre compréhension durant les moments difficiles. Votre présence à mes côtés a été une source de réconfort et de motivation.

Un remerciement spécial à mon beau-frère, pour son aide précieuse et ses encouragements.

Je n'oublie pas mes nièces, qui ont apporté joie et légèreté dans ma vie, me rappelant l'importance de l'équilibre entre travail et famille.

Enfin, à tous mes amis, merci pour votre soutien, vos mots d'encouragement et votre amitié.

À tous, merci du fond du cœur. Cette thèse est autant le fruit de votre soutien que de mon travail acharné.

Dédicaces

Je dédie ce travail à tous les membres de ma famille et sur tous mes Parents « ABDEL RAHMAN ET NOURA », ma grandmère 'ABENMOUSSA FETNA' et mes frères «

SIFOU ET

HOUSSEM » ma sœur ' IMENE ' mon beau Frère 'SAMIR' son oubliée mes nièces « RINAD et KAMAR ».

Je n'oublie pas non plus ma cousine 'RACHDA RIFFI' pour son aide, mes amis « MERIEM, AYA et TAYEB », et toutes

mes tantes sur tout « RIFFI NACERA et RIFFI NASSIMA ».

Résumé

L'étude de l'efficacité inhibitrice du produit pharmaceutique périmé (Prédo) contre la corrosion du cuivre dans une solution d'acide 1M a été réalisée par la méthode gravimétrique. Plusieurs paramètres clés ont été examinés, notamment la concentration, la température et le temps d'immersion. L'efficacité maximale du produit pharmaceutique, atteignant 90 %, a été observée pour une concentration d'inhibiteur de 1,25 % v/v à une température de 323K pendant une heure. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'efficacité inhibitrice, tandis que l'augmentation de la quantité d'inhibiteur améliore également l'inhibition. Cependant, la prolongation du temps d'immersion a un effet négatif sur l'efficacité de l'inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre suit le modèle isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption montrent que le processus est endothermique et que l'adsorption de l'inhibiteur se fait de manière spontanée, formant une couche protectrice sur la surface du métal. L'étude révèle également que l'énergie d'activation des solutions inhibées est plus basse que celle de la solution témoin, indiquant que le processus de dissolution du cuivre est influencé par l'augmentation de la température. Les valeurs positives de ΔS_a indiquent qu'une augmentation du désordre se produit lors de la transition des réactifs au complexe activé.

Abstract

The study of the inhibitory effectiveness of the expired pharmaceutical product (Prédo) against copper corrosion in a 1M acid solution was conducted using the gravimetric method. Several key parameters were examined, including concentration, temperature, and immersion time. The maximum inhibitory efficiency of the pharmaceutical product, reaching 90%, was observed at an inhibitor concentration of 1.25% v/v and a temperature of 323K for one hour. An increase in temperature leads to an increase in inhibitory efficiency, while an increase in the amount of inhibitor also enhances inhibition. However, extending the

immersion time has a negative effect on the inhibitor's effectiveness. The adsorption of the inhibitor on the copper surface follows the Langmuir isotherm model. The thermodynamic parameters of adsorption indicate that the process is endothermic and that the inhibitor adsorption occurs spontaneously, forming a protective layer on the metal surface. The study also shows that the activation energy of the inhibited solutions is lower than that of the control solution, suggesting that the copper dissolution process is affected by the increase in temperature. Positive values of ΔS_a indicate that an increase in disorder occurs during the transition from reactants to the activated complex.

ملخص

تمت دراسة فعالية التثبيط للمنتج الصيدلاني المنتهي الصلاحية (بريدو) ضد تآكل النحاس في محلول حمضي بتقنية الوزن. تم فحص عدة معلمات رئيسية، بما في ذلك التركيز، ودرجة الحرارة، وزمن الغمر. تم ملاحظة أقصى فعالية للمنتج الصيدلاني بنسبة 90% عند تركيز المثبط 1.25% حجم/حجم عند درجة حرارة 323K لمدة ساعة واحدة. الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في فعالية التثبيط، بينما تحسن زيادة كمية المثبط أيضًا التثبيط. ومع ذلك، فإن زيادة زمن الغمر تؤثر سلبًا على فعالية المثبط. امتزج المثبط على سطح النحاس يتبع نموذج لانجمير الأيزوثيرمي. تشير المعلمات الحرارية للامتزاج إلى أن العملية حرارية وأن امتزاج المثبط يحدث بشكل ذاتي، مكونًا طبقة واقية على سطح المعدن. كما تكشف الدراسة أن طاقة التنشيط للمحاليل المثبطة أقل من تلك للمحلول الضابط، مما يدل على أن عملية ذوبان النحاس تتأثر بزيادة درجة الحرارة. تشير القيم الإيجابية لـ ΔS_a إلى حدوث زيادة في الفوضى خلال التحول من المواد الخام إلى المركب المنشط.

Table des matières

Introduction Générale :	15
I.1.1. INTRODUCTION :	6
I.1.2 L'importance d'étudier la corrosion	7
I.1.2.1 Préservation des infrastructures et des équipements	7
I.1.2.3 Durabilité des matériaux	7
I.1.2.4 Protection de l'environnement	7
I.1.2.5 Economie.....	7
I.1.3 Les causes de la corrosion :	8
I.1.3.1 Réactions chimiques :	8
I.1.3.2 Électrolytes :	8
I.1.3.3 Oxydation :	8
I.1.3.4 Acidité ou alcalinité :	8
I.1.3.5 Température :	9
I.1.3.6 Érosion-corrosion :	9
I.1.4 Les types de la corrosion	9
I.1.4.1 Corrosion chimique	9
I.1.4.2 Corrosion électrochimiques	9
I.1.4.3 La corrosion biochimique	10
I.1.5. Les différents forme de corrosion	10
I.1.5.1 Corrosion uniforme :	10
I.1.5.2 Corrosion localisée :	11
I.1.5.2.1 Corrosion inter granulaire	11
I.1.5.2.2 Fissuration par corrosion sous contrainte :	12
I.1.5.2.3 La corrosion érosion :	13
I.1.5.2.4 La corrosion galvanique :	14

I.1.5.2.5 Corrosion par piqure :	15
I.1.5.2.6 La corrosion caverneuse :	16
I.1.6 Les facteurs de la corrosion :	16
I.2.1 Introduction	18
I.2.2 Les différents types d'inhibiteurs de corrosion.	18
I.2.2.1 Les inhibiteurs organiques	18
I.2.2.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)	18
I.2.2.3 Inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement	19
I.2.2.4 Inhibiteurs anodiques ou passivant :	20
I.2.2.5 Inhibiteurs cathodiques	20
I.2.2.6 Inhibiteurs mixtes :	21
I.2.3 Aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion	21
I.2.3.1 Formation de la couche protectrice	21
I.2.3.2 Interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique	21
I.2.3.3 Inhibition des réactions électrochimiques	22
I.2.4 L'adsorption de l'inhibiteur de corrosion et ses isothermes	22
Partie 01 : matériel et méthodes	32
II.1. Introduction	33
II.1.1 .Dispositifs	33
II.1.2. Produits chimiques utilisés	33
II.1.3. Principe actif de la solution inhibitrice	34
II.1.4. Caractéristiques du cuivre	34
II.1.5. Préparation du matériau et des solutions	35
II.1.6. Méthode gravimétrique (perte de masse)	35
II.2.1. Introduction :	38
II.2.2 Effet de la concentration de l'inhibiteur	38
II.2.3 Effet de la température	40
II.2.4 Interaction entre la concentration et la température	41
II.2.5 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température	41
II.2.6 Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion	43
II.2.7 Effet du temps d'immersion sur la perte de masse	44
II.2.8 Dynamique de la corrosion	46
II.2.9 La variation de l'inhibition en fonction du temps d'immersion	46
II.2.10 Les paramètres d'activation de la cinétique de corrosion	47
II.2.11 Isothermes d'adsorption	51
II.2.11.a) Isotherme d'adsorption de Langmuir :	52
II.2.11.b) Isotherme d'adsorption de Freundlich :	52
II.2.11.c) Isotherme d'adsorption de Temkin	53

II.2.11.d) Isotherme d'adsorption de Frumkin.....	54
II.2.11.e) Isotherme d'adsorption de El-Awady :.....	55
II.2.11.e) Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins.....	56
II.2.12.Etude comparative	60

Liste des figures :

Figure 1 : Corrosion uniforme d'une plaque métallique.....	11
Figure 2 : Représentation schématique de la microstructure d'un alliage.....	12
Figure 3 : Corrosion sous contrainte.....	13
Figure 4 : la corrosion-érosion.....	14
Figure 5 : Formation de cathode et d'anode entre de deux métaux dans un électrolyte.....	15
Figure 6: Formation de piqures sur une surface métallique.....	15
Figure 7 : Structure chimique de la molécule prednisolone sodium phosphate.....	34
Figure 8 : Modèle cristallin du cuivre.....	39
Figure 9: Évolution de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction De sa concentration après 1h d'immersion.....	40
Figure 10 : Variation de l'inhibition en fonction de température (après 1h d'immersion).....	42
Figure 11: Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température (immersion : 1hr et H ₂ SO ₄ à 0.5M).....	43
Figure 12: Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion (Inhibiteur 1%, v/v dans H ₂ SO ₄ 0,5 M à 303K.....	43
Figure 13 : La courbe $\Delta m/S$ en fonction du temps d'immersion.....	45
Figure 14: Variation de l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion, milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M et concentration en inhibiteur 1% v/v.....	46
Figure 15: Droites d'Arrhenius de la dissolution du cuivre à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur dans le H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	49
Figure 16: Variation de $\ln (W/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'inhibiteur.....	50
Figure 17: Courbe de C / θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	52
Figure 18 : Variation de $\log \theta$ en fonction de $\log C$	53
Figure 19 : Variation de θ en fonction de $\ln C$	54
Figure 20 : Variation de $\log (\theta / (1 - \theta))$ en fonction de θ	55
Figure 21 : Variation de $\log (\theta / (1 - \theta))$ en fonction de $\log C$	56
Figure 22 : Variation de $\log (\theta / C)$ en fonction de $\log (1 - \theta)$	57

Liste des tableaux

- **Tableau 1** : Paramètres d'activation de la dissolution du cuivre en absence et en présence de l'inhibiteur dans H₂SO₄ 0.5 M.....51
- **Tableau 2** : Les coefficients de corrélation (R^2) déterminés pour chaque modèle...58
- **Tableau 3**: Paramètres d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de cuivre.....60
- **Tableau 4** : Evaluation de l'efficacité inhibitrice des médicaments périmés et des composés organiques dans divers environnements corrosif.....61

Introduction Générale :

La corrosion est un phénomène naturel et inévitable qui affecte tous les matériaux métalliques exposés à des environnements corrosifs. Ce processus de dégradation à des impacts économiques et structurels significatifs, notamment dans les industries de la construction, de l'automobile, de l'aéronautique, et bien d'autres. Comprendre la corrosion est crucial pour prévenir les pertes matérielles, économiques et sécuritaires. Les infrastructures et les équipements industriels dépendent de la durabilité des matériaux métalliques, rendant ainsi l'étude de la corrosion essentielle pour prolonger leur durée de vie et assurer leur fonctionnement sécurisé. Parmi les remèdes de la corrosion est l'utilisation des différents inhibiteurs. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'ajoutées en petites quantités à un environnement corrosif, réduisent significativement le taux de corrosion du métal exposé. Ils jouent un rôle crucial dans la protection des métaux et prolongent la durée de vie des équipements et infrastructures métalliques. Plusieurs études et rapports scientifiques ont été publiés sur des inhibiteurs organiques puissants contenant des hétéroatomes comprenant de l'oxygène, de l'azote, du phosphore et du soufre ainsi que des liaisons pi et/ou des cycles aromatiques dans leurs structures moléculaires [1]. Les scientifiques ont récemment utilisé des médicaments périmés, tels que l'Ampicilline [2], des antidiabétiques [3], des extraits à base de plantes [4], l'Ampicilline et la Flucloxacilline [5], l'Acyclovir et l'Omeprazole [6], le Ceftin [7], des antihypertenseurs [8], des antifongiques [9], la 6-mercaptopurine et la 6-thioguanine [10], la Ciprofloxacine [11], la Glucosamine [12], etc., pour inhiber la corrosion de différents métaux. Le cuivre est couramment utilisé pour la fabrication de câbles, de composants électriques et électroniques, ainsi que de matériaux de construction [13, 14]. En raison de sa bonne ductilité, de sa conductivité électrique et thermique, et de son faible coût par rapport aux métaux précieux, le cuivre est souvent appelé "Or industriel" [15]. Cependant, tout comme les produits en acier, les composants en cuivre peuvent également se corroder dans les différents environnements.

Ce manuscrit comporte deux chapitres :

- Le chapitre I est subdivisé en deux parties, la première partie est consacrée à une revue bibliographique sur des généralités de la corrosion et la deuxième partie se focalise sur les inhibiteurs de la corrosion.
- Le chapitre II est aussi répartie en deux parties, dans la première partie on trouve le matériel utilisé, préparation des solutions et des pièces de cuivre, et la méthode gravimétrique employée dans les tests de corrosion. L'autre partie comporte les résultats et les discussions concernant le test d'inhibition contre la corrosion du cuivre par un produit pharmaceutique.

Références :

- [1] Iman, A., Annon, A., Ahmed, S., Abbas, A., Waleed, K., Al-Azzawi, B., Mahdi, M., Hanoon, A., Ahmed, A., Alamiery, C., Wan Nor Roslam, Wan Isahak, C., Abdul Amir, H., Kadhum, South African Journal of Chemical Engineering, 41 (2022) 244–252.
- [2] Alamry, A.A., Khan, A., Aslam, J., Haussien, M.A., Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by the Expired Ampicillin Drug. Sci, 13 (2023) 6724.
- [3] Sundaram, R.G., Vengatesh, G., Sundaravadivelu, M., Surface Morphological and Quantum Chemical Studies of some Expired Drug Molecules as Potential Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Chloride Medium. J. Surf. Interface, 22 (2021) 100841.
- [4] Zakaria, K., Abbas, M.A., Bedair, M.A., Herbal, Expired Drug Bearing Glycosides and Polysaccharides Moieties as Green and Cost-effective Oilfield Corrosion Inhibitor, Electrochemical and Computational Studies. J. Mol. Liq, 352 (2022) 118689.
- [5] Alfakeer, M., Abdallah, M., Fawzy, A., Corrosion Inhibition Effect of Expired Ampicillin and Flucloxacillin Drugs for Mild Steel in Aqueous Acidic Medium. Int. J. Electrochem. Sci. 15 (2020) 3283–3297.
- [6] Abdallah, M., Fawzy, A., Al Bahir, A., The Effect of Expired Acyclovir and Omeprazole Drugs on the Inhibition of Sabic Iron Corrosion in HCl Solution. Int. J. Electrochem. Sci. 15 (2020) 4739–4753.
- [7] Raghavendra, N.V., Hublikar, L.V., Ganiger, P.J., Bhinge, A.S., Expired Ceftin as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel en 5% HCl Solution. Int. J. Green Herbal Chem. 8 (2019) 610–616.
- [8] Njoku, C.N., Enendu, B.N., Okechukwu, S.J., Igboko, N., Anyikwa, S.O., Ikeuba, A.I., Onyeachu, I.B., Etim, I.N., Demian, I., Njoku, D.I., Review on Anti-Corrosion Properties of Expired Antihypertensive Drugs as Benign Corrosion Inhibitors for Metallic Materials in Various Environments. Results Eng. 18 (2023) 101183.
- [9] Abdallah, A., Soliman, K.A., Alfakeer, M., Hawsawi, H., Mohsen Al-bonayan, A., Al-Juaid, S.S., Salah Abd El Wanees, S.A., Motawea, M.S., Expired Antifungal Drugs as Effective Corrosion Inhibitors for Carbon Steel en 1 M HCl Solution: Practical and Theoretical Approaches. ASC Omega 8 (2023) 34516–34533.
- [10] Ibrahim, M.A.A., Moussa, N.A.M., Mahmoud, A.H.M., Sayed, S.R.M., Sidhom, P.A., Abd El-Rahman, M.K., Shoeib, T., Mohamed, L.A., Density Functional Theory Study of

The Corrosion Inhibition Performance of 6–Mercaptopurine and 6–thioguanine Expired Drugs toward the Aluminum (111) Surface. *RSC Adv.* 13 (2023) 29023.

- [11] Montaser, A.A., El–Mahdy, M.S., Elsayed, E.E., Mahmoud, E.E.E., Fouda, A.S., Recycling of Expired Ciprofloxacin in Synthetic Acid Rain (SAR) Solution as A Green Corrosion Inhibitor for Copper: A Theoretical and Experimental Evaluation. *J. Appl. Electrochem.* 54 (2024) 439–456.
- [12] Feng, L., Zhang, S., Rongkai Pan, Y.Z., Du, H., Liu, F., Yang, Y. Expired Glucosamine Drugs as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in H₂SO₄ Solution and Synergistic Effect of Glucosamine Molecules with Iodide Ions: Combined Experimental and Theoretical Investigations. *Crystals* 13(2023) 205.
- [13] Y. Qiang, S. Zhang, S. Xu, and W. Li, *Journal of Colloid and Interface Science*, 472 (2016) 52-59.
- [14] Y. Qiang, S. Zhang, H. Zhao, B. Tan, and L. Wang, *Corrosion Science*, 161 (2019) 108193.
- [15] Y. Wu, W. Zhao, Z. Lu, and L. Wang, *Carbon*, 179 (2021) 445-457.

Chapitre I :

Partie 1 : Généralités sur la corrosion

I.1.1. INTRODUCTION :

La corrosion est un phénomène électrochimique qui conduit à la dégradation des matériaux, principalement des métaux, sous l'effet de réactions chimiques avec leur environnement. Elle représente un enjeu majeur dans divers secteurs industriels, notamment la construction, les transports, et les infrastructures, en raison des coûts économiques et des risques de sécurité associés à la détérioration des matériaux. Scientifiquement, la corrosion peut être définie comme le processus par lequel un matériau, généralement un métal, est dégradé par des réactions chimiques ou électrochimiques avec son environnement [1]. Ces réactions entraînent la formation de produits de corrosion, comme les oxydes, hydroxydes, ou sulfures, qui compromettent l'intégrité et la fonctionnalité du matériau d'origine. La corrosion peut prendre différentes formes. Chaque type de corrosion présente des mécanismes distincts et des impacts variés sur les matériaux concernés [2]. L'étude de la corrosion implique la compréhension des principes thermodynamiques et cinétiques qui régissent les réactions électrochimiques. La thermodynamique permet de déterminer si une réaction de corrosion est possible, tandis que la cinétique s'intéresse à la vitesse à laquelle la corrosion se produit [3]. Des techniques analytiques et des méthodes expérimentales, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microscopie électronique à balayage, sont couramment utilisées pour étudier les processus de corrosion et évaluer la performance des matériaux dans divers environnements [4].

Les efforts pour prévenir et contrôler la corrosion incluent l'utilisation de revêtements protecteurs, l'application de méthodes de protection cathodique, l'alliage de métaux pour améliorer leur résistance, et le contrôle de l'environnement [5]. Une gestion efficace de la corrosion est essentielle pour prolonger la durée de vie des structures et des équipements, assurer la sécurité, et réduire les coûts de maintenance et de remplacement.

I.1.2 L'importance d'étudier la corrosion

Les principales raisons qui nous mènent à l'étude de la corrosion sont :

I.1.2.1 Préservation des infrastructures et des équipements

La corrosion peut entraîner la détérioration des structures métalliques, des équipements et des infrastructures, compromettant ainsi leur intégrité et leur fonctionnalité [6]. La compréhension des mécanismes de la corrosion permet de développer des stratégies de prévention et de protection pour prolonger la durée de vie des installations [7].

I.1.2.2 Sécurité :

La corrosion peut provoquer des défaillances inattendues dans les structures et les équipements, ce qui représente un risque pour la sécurité des personnes. Par exemple, la corrosion des ponts, des pipelines ou des équipements industriels peut entraîner de graves accidents[8]. L'étude de la corrosion permet de mettre en place des mesures préventives pour assurer la sécurité des personnes [9].

I.1.2.3 Durabilité des matériaux

La compréhension des mécanismes de corrosion permet de concevoir des matériaux plus résistants à la corrosion. Ceci est particulièrement crucial dans les industries telles que l'aérospatiale, l'automobile, la construction navale et l'industrie pétrolière, où les matériaux sont exposés à des environnements corrosifs [9].

I.1.2.4 Protection de l'environnement

La corrosion peut entraîner la fuite de substances nocives dans l'environnement, ce qui peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes [10].

I.1.2.5 Economie

La corrosion entraîne des coûts importants en termes de réparation, de remplacement d'équipement et de pertes de production [11]. En comprenant les mécanismes de la corrosion

et en mettant en place des stratégies de prévention [12]. Les industries et les entreprises peuvent économiser d'importantes ressources financières.

En résumé, l'étude de corrosion est cruciale pour assurer la sécurité, les durabilités des infrastructures, la protection de l'environnement et réaliser d'importantes économies dans divers secteurs industriels.

I.1.3 Les causes de la corrosion :

La corrosion est un processus complexe qui peut être provoqué par différents facteurs. Voici quelques-unes des principales causes de la corrosion :

I.1.3.1 Réactions chimiques :

La corrosion survient souvent suite à des réactions chimiques entre un matériau métallique, tel que le fer ou l'aluminium, et son environnement [7]. Par exemple, la corrosion du cuivre est également causée par la réaction entre le cuivre, l'oxygène de l'air et l'eau, ce qui entraîne la formation d'oxyde de cuivre, également connu sous le nom de rouille [13].

I.1.3.2 Électrolytes :

La présence d'un électrolyte, comme l'eau ou des solutions contenant des ions, est souvent nécessaire pour que la corrosion se produise. L'eau peut servir de conducteur pour les réactions électrochimiques qui se produisent lors de la corrosion [14].

I.1.3.3 Oxydation :

La présence d'oxygène dans l'air est l'une des principales causes de la corrosion des métaux. Lorsque les métaux entrent en contact avec l'oxygène, des réactions d'oxydation peuvent se produire entraînant la formation de produits de corrosion tels que des oxydes, des hydroxydes ou des sulfates [14].

I.1.3.4 Acidité ou alcalinité :

La corrosion s'accélère quand il y a une grande concentration en proton dans le milieu.

La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [15].

I.1.3.5 Température :

Les variations de température peuvent également avoir un impact sur la vitesse de la corrosion. Dans cas, des températures élevées peuvent accélérer la corrosion en augmentant la vitesse des réactions chimiques, tandis que dans d'autres cas, des températures plus froides peuvent favoriser la formation de produits de corrosion producteurs [16].

I.1.3.6 Érosion-corrosion :

Est un phénomène dans lequel la corrosion est accélérée par une action mécanique, comme l'écoulement rapide d'un fluide corrosif contre une surface métallique. Cette combinaison de processus peut entraîner une détérioration rapide des matériaux.

Tous ces facteurs peuvent agir seuls ou en combinaison les uns avec les autres pour provoquer la corrosion des matériaux métalliques. Il est essentiel de comprendre ces causes afin de développer des stratégies efficaces de prévention et de protection contre la corrosion [17].

I.1.4 Les types de la corrosion

I.1.4.1 Corrosion chimique

La corrosion chimique, également connue sous le nom de corrosion sèche, se produit par des réactions chimiques directes entre un métal et son environnement, sans l'intervention de processus électrochimiques. Ce type de corrosion nécessite généralement des températures élevées et est caractérisé par des réactions telles que l'oxydation, où le métal réagit avec l'oxygène ou d'autres gaz [18]. Une réaction typique peut être représentée comme suit : Métal + Agent oxydant → Produit de corrosion

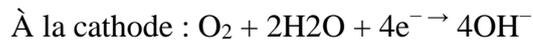
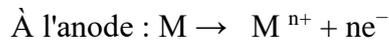
Par exemple, l'oxydation du fer en présence d'oxygène pour former de l'oxyde de fer (rouille) est un cas courant de corrosion chimique.

I.1.4.2 Corrosion électrochimiques

La corrosion électrochimique est un processus de dégradation des métaux causé par des réactions électrochimiques. Ce type de corrosion se produit lorsque des électrodes anodiques et

cathodiques se forment à la surface du métal, généralement en présence d'un électrolyte, créant une cellule électrochimique. Un courant électrique circule entre ces électrodes, entraînant la dissolution du métal à l'anode [18].

La réaction de corrosion électrochimique typique peut être représentée comme suit :



Où M représente le métal, M^{n+} l'ion métallique, et e^{-} l'électron. Ce type de corrosion est influencé par divers facteurs tels que la composition du métal, la nature de l'électrolyte, la température, et la présence d'oxygène.

I.1.4.3 La corrosion biochimique

La corrosion biochimique, également connue sous le nom de corrosion microbienne, est un type de corrosion causée par la présence et les activités de micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les micro algues. Ces micro-organismes peuvent induire ou accélérer des processus de corrosion en créant des conditions électrochimiques favorables, en produisant des substances corrosives ou en modifiant la composition chimique de l'environnement autour du métal. Ce type de corrosion peut entraîner diverses formes de corrosion localisée, notamment la corrosion par piqûres, la fissuration par corrosion sous contrainte et la fragilisation par hydrogène [19], [20].

I.1.5. Les différents forme de corrosion

Il existe divers types de corrosion, chacun étant influencé par des facteurs environnementaux et des mécanismes spécifiques. Voici une liste des types de corrosion les plus courants :

I.1.5.1 Corrosion uniforme :

La corrosion uniforme se déroule sur une grande fraction de la surface métallique et entraîne une réduction uniforme de l'épaisseur (Figure 1). Le métal en corrosion doit avoir une composition homogène. En l'absence de sites de corrosion préférentiels, les zones cathodiques

et anodiques ne sont pas fixes, ce qui conduit à une corrosion uniforme. Les taux de corrosion sont mesurés par des techniques de corrosion électrochimiques ou par perte de poids [21].



Figure 1 : Corrosion uniforme d'une plaque métallique.

I.1.5.2 Corrosion localisée :

La corrosion localisée est très différente de la corrosion générale. Alors que la corrosion générale se produit sur une surface relativement large, la corrosion localisée se manifeste sur une zone comparativement plus petite [21]. Ce type de corrosion survient lorsque de petites zones de la surface métallique sont attaquées beaucoup plus facilement que l'ensemble de la surface dans un environnement corrosif. Les différents types de la corrosion localisée sont :

I.1.5.2.1 Corrosion inter granulaire

Pour appréhender la corrosion inter-granulaire, envisagez que tous les métaux sont composés de "grains". À l'intérieur de chaque grain, les atomes sont agencés de façon régulière pour former un réseau cristallin tridimensionnel. Ce type de corrosion affecte le matériau au niveau des joints de grains, là où les grains constitutifs du métal se rejoignent (Figure 2). Cette forme de corrosion est souvent présente dans certains alliages métalliques, comme les aciers inoxydables et certains alliages d'aluminium [22]. Les causes principales de la corrosion inter-granulaire sont la sensibilisation, la déformation plastique, les variations de composition chimique et les contraintes résiduelles.

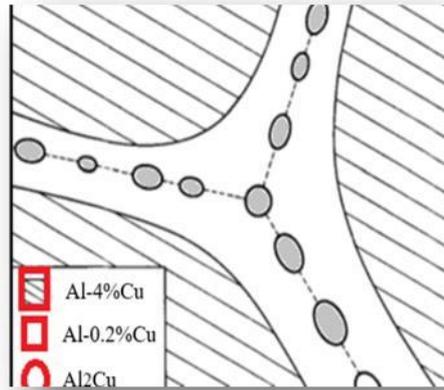


Figure 2 : Représentation schématique de la microstructure d'un alliage

Al-4%cu vieilli

La sensibilisation est un processus dans lequel certains éléments, comme le carbone, se concentrent le long des joints de grains, rendant ces zones plus susceptibles à la corrosion [23].

I.1.5.2.2 Fissuration par corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte (CSC) résulte d'un processus synergique combinant une dégradation chimique localisée du matériau et l'effet de contraintes mécaniques, qu'elles soient résiduelles ou appliquées. Ce phénomène conduit à l'amorçage de fissures fragiles, à leur propagation dans le matériau ductile, et éventuellement à la défaillance finale de la pièce (Figure 3). Ce type d'attaque se produit dans certains milieux. Tous les métaux sont potentiellement sujets à la corrosion sous contrainte (CSC) [24]. Les conditions nécessaires à la corrosion sous contrainte sont :

- ✓ Un environnement approprié
- ✓ Une contrainte de traction
- ✓ Un métal sensible
- ✓ Des valeurs de température et de pH adéquates

Pour prévenir la fissuration par corrosion sous contrainte, plusieurs approches peuvent être adoptées, notamment la sélection de matériaux résistants à une telle corrosion, la conception d'équipements permettant de minimiser les contraintes mécaniques, le contrôle de

l'environnement corrosif et l'utilisation de traitements thermiques ou de revêtements de fissuration par corrosion sous contrainte pour améliorer la résistance à la corrosion [25].

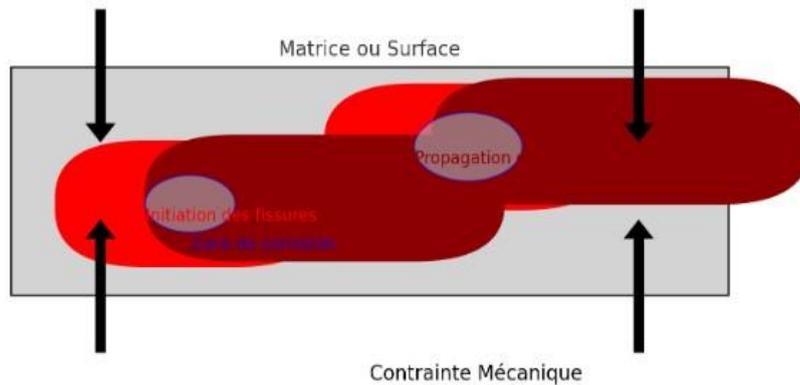


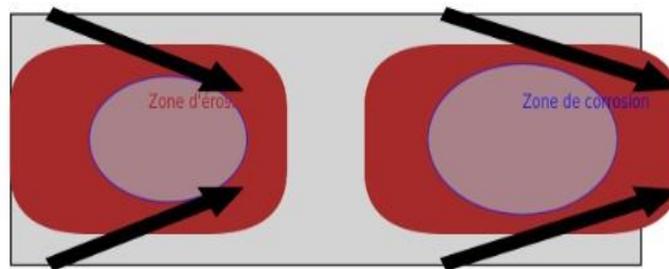
Figure 3 : *Corrosion sous contrainte*

I.1.5.2.3 La corrosion érosion :

La corrosion et l'érosion sont deux processus différents qu'ils peuvent souvent se produire simultanément et se renforcer mutuellement dans la dégradation des matériaux.

La corrosion est un processus chimique qui implique la dégradation d'un matériau par réaction avec son environnement. Cela peut se produire en raison de réactions chimiques avec l'eau, l'oxygène ou d'autres substances présentes dans l'environnement [26]. L'érosion, quant à elle, est un processus physique impliquant l'usure et la dégradation des matériaux dues à des forces mécaniques telles que le frottement, l'abrasion ou l'impact. Cela peut être dû à des particules en suspension dans le fluide (cavitation), à des matériaux transportés par le fluide (abrasion) ou à d'autres mécanismes [27].

Surface Du matériau



Flux de fluide (causant l'érosion)

Figure 4 : la corrosion-érosion

Dans de nombreux cas, la corrosion affaiblit la surface d'un matériau, le rendant plus sensible à l'érosion. Par exemple, le métal corrodé peut être plus sensible à l'érosion sous l'action du vent ou de l'eau. De même, l'érosion peut exposer de nouvelles surfaces à l'environnement, augmentant ainsi le risque de corrosion [17].

I.1.5.2.4 La corrosion galvanique :

La corrosion galvanique est un type particulier de corrosion qui se produit lorsque deux métaux différents sont en contact électrique et qu'un électrolyte est présent. Dans ce processus, un métal fait office d'anode (la partie qui se corrode) et l'autre métal fait office de cathode (la partie protégée) (Figure 5). L'anode se corrode plus rapidement que lorsqu'elle est laissée seule, tandis que la cathode reste relativement intacte. Cela est dû à la différence de potentiel électrochimique entre les métaux, qui crée un courant électrique à travers l'électrolyte, accélérant ainsi le processus de corrosion anodique [27]. Un exemple courant de corrosion galvanique se produit lorsque le fer (comme les clous en fer) entre en contact avec le zinc (comme la galvanisation) en présence d'eau. Dans ce cas, le fer joue le rôle d'anode et se corrode plus rapidement, tandis que le zinc joue le rôle de cathode et est protégé. La corrosion galvanique peut être évitée en évitant le contact direct entre des métaux différents, en utilisant des revêtements isolants ou en utilisant des matériaux compatibles galvaniquement [22, 26].

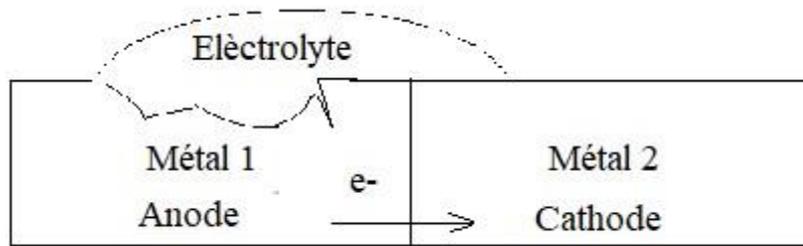


Figure 5 : Formation de cathode et d’anode entre de deux métaux dans un électrolyte

I.1.5.2.5 Corrosion par piqure :

La corrosion par piqûres est un type important de corrosion localisée. Ce type de corrosion débute initialement dans une zone relativement petite sur un matériau. Au fil du temps, la zone s'agrandit et s'approfondit, formant des piqûres sur la surface du matériau (Figure 6). Le début d'une piqûre peut être dû à la dégradation du film protecteur sur la surface du matériau [28].



Figure 6 : Formation de piqures sur une surface métallique

La corrosion par piqûres se caractérise par plusieurs éléments distincts. Premièrement, elle nécessite généralement une période d'initiation prolongée avant que des piqûres visibles n'apparaissent. Ensuite, les conditions régnant à l'intérieur de la piqûre la rendent auto propagatrice sans stimulus externe, ce qui fait que, une fois initiée, la piqûre croît à un rythme de plus en plus rapide. De plus, les conditions de solution stagnante favorisent la formation de piqûres. Les aciers inoxydables, l'aluminium et leurs alliages sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion. Enfin, la plupart des piqûres sont associées aux ions halogénures (chlorures, bromures) et aux hypochlorites, qui sont particulièrement agressifs.

I.1.5.2.6 La corrosion caverneuse :

Les crevasses se forment aux soudures, dans les condensateurs et entre les surfaces métalliques et les vannes. Ce type de corrosion est initié par de petits volumes de solution capturés dans des crevasses sous des boulons, des joints d'étanchéité, des rivets ou des dépôts de surface [29].

La corrosion caverneuse peut se produire sur n'importe quel métal et dans n'importe quel environnement corrosif. Cependant, les métaux comme l'aluminium et les aciers inoxydables, qui dépendent de leur film d'oxyde de surface pour la résistance à la corrosion, sont particulièrement sujets à la corrosion caverneuse, surtout dans des environnements comme l'eau de mer qui contient des ions chlorure [30].

I.1.6 Les facteurs de la corrosion :

La corrosion est une propriété naturelle de la plupart des métaux, à l'exception de l'argent, de l'or et du platine. La vitesse de corrosion dépend de nombreux facteurs. Les facteurs du milieu corrosif incluent la concentration en réactif, la teneur en oxygène, le pH, la température, la pression et l'ajout d'inhibiteurs. Les facteurs métallurgiques concernent la composition de l'alliage, le processus de fabrication, les impuretés et les traitements mécaniques et thermiques. Les conditions d'emploi telles que l'état de surface, la forme des pièces, les contraintes mécaniques et les procédés d'assemblage influencent également la corrosion. Enfin, les facteurs temporels comme le vieillissement, les contraintes mécaniques et le remplacement du revêtement protecteur jouent un rôle crucial. Les métallurgistes et spécialistes de la corrosion cherchent constamment à améliorer la résistance à la corrosion en modifiant les alliages et les traitements thermiques [31].

Ainsi, pour prévenir et contrôler la corrosion, il est essentiel de comprendre et de gérer ces divers facteurs en fonction du métal utilisé et de son environnement d'exposition.

Partie 2 : Les inhibiteurs de la corrosion

I.2.1 Introduction

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques qui, lorsqu'ils sont ajoutés à faibles concentrations à un environnement corrosif, peuvent ralentir ou arrêter le processus de corrosion des métaux en contact avec cet environnement. Leur rôle est crucial pour protéger les métaux de la détérioration due à la corrosion. Ils sont utilisés dans diverses applications industrielles pour prolonger la durée de vie des matériaux exposés à des environnements corrosifs [32]. Le choix de certains médicaments comme inhibiteurs de corrosion repose sur plusieurs critères [33] :

- La molécule du médicament doit contenir des hétéroatomes en tant que centres actifs ;
- L'inhibiteur ne doit pas contenir d'atomes toxiques ;
- Le médicament doit être biodégradable et respectueux à l'environnement ;
Enfin, il doit être facilement produit et purifié.

I.2.2 Les différents types d'inhibiteurs de corrosion.

I.2.2.1 Les inhibiteurs organiques

Inhibiteurs organiques : ces inhibiteurs sont des composés organiques contenant des groupes fonctionnels tels que des amines, des Amin thiols et des imidazoles. Ils s'adsorbent sur les surfaces métalliques et forment une barrière protectrice. Empêche la corrosion en formant une couche protectrice sur les surfaces métalliques. Il peut s'agir de simples composés organiques ou de polymères organiques et sont souvent utilisés dans des applications nécessitant une protection à long terme [15, 34].

I.2.2.2 Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Contrairement aux inhibiteurs organiques, les inhibiteurs inorganiques sont constitués de composés qui sont généralement des sels métalliques comme les nitrates, les chromates et les phosphates. Leur fonction est de créer une couche protectrice sur les surfaces métalliques

afin de prévenir la corrosion. Leur utilisation est répandue dans de nombreuses applications industrielles [35].

I.2.2.3 Inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement

Les inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement sont des substances qui préservent les surfaces métalliques de la corrosion tout en minimisant leur impact sur l'écosystème. Ils peuvent être fabriqués à partir de matériaux biodégradables ou renouvelables, ou être formulés de manière à être moins toxiques et moins persistants dans l'environnement que les produits conventionnels. Leur objectif est d'assurer une protection efficace tout en réduisant leur empreinte écologique [34, 35].

I.2.2.3.a Inhibiteurs naturels de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion naturels sont des substances issues d'éléments naturels, comme des extraits de plantes, des huiles végétales ou des minéraux, qui sont employés pour préserver les surfaces métalliques de la corrosion. Leur sélection se fait souvent en raison de leur compatibilité avec l'environnement et de leur capacité à fournir une protection efficace tout en réduisant les impacts nocifs [36].

I.2.2.3.b Les composés pharmaceutiques

À la recherche d'autres inhibiteurs respectueux à l'environnement (inhibiteurs verts), l'intérêt des chercheurs s'est porté sur les substances actives des médicaments car la grande majorité d'entre eux contiennent des structures moléculaires favorisant le processus d'adsorption à l'interface métal-solution aqueuse. Parmi les premiers médicaments étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion figuraient des antibiotiques tels que l'Ampicilline, la Cloxacilline, la Flucloxacilline et l'Amoxicilline, dont les efficacités inhibitrices ont atteint jusqu'à 90% [37].

. Dans les mêmes solutions, des médicaments antihypertenseurs (Énalapril maléate, Aténolol et Étiléfrine) ont également été testés avec succès [38]. Les films d'acétate de cellulose dopés à l'Amoxicilline se sont également révélés efficaces pour la protection anticorrosion de l'aluminium dans des solutions de chlorure de sodium [39]. Arslan et al. [40] ont rapporté une efficacité d'inhibition allant jusqu'à 95% pour l'acier au carbone dans des solutions acides, en utilisant des médicaments à base de sulfamides tels que la Sulfaguanidine, la Sulfaméthazine, la Sulfaméthoxazole et la Sulfadiazine. Sudhish et al. [41] ont réussi à inhiber avec une grande

efficacité (88,5%) la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M en utilisant la Streptomycine (un médicament disponible commercialement à l'état pur). La Cefazoline, le Ceftazidime et le Cefatrexil ont montré une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier au carbone dans des solutions acides [42-44] ; également pour l'acier au carbone dans des environnements acides, des efficacités inhibitrices allant jusqu'à 92% ont été rapportées pour le Triméthoprime [45]. Un inhibiteur utile pour réduire le taux de corrosion du cuivre dans une solution de nitrate de potassium est la Caféine (efficacité inhibitrice jusqu'à 66%) [46]. et le Chitosane est adapté aux solutions acides (efficacité inhibitrice jusqu'à 95%) [47]. Comme prévu, certains antibiotiques réduisent le taux de corrosion des métaux produits en présence de bactéries réductrices de sulfates [48]. Dans une excellente revue, Gece [49] a identifié 17 classes de médicaments pouvant être utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour divers métaux et alliages (acier au carbone et inoxydable, Al et alliages d'Al, Cu, Zn et Ti), dans divers environnements corrosifs (solutions de HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et NaCl).

I.2.2.4 Inhibiteurs anodiques ou passivant :

Les inhibiteurs anodiques, aussi appelés inhibiteurs passivant, favorisent la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique, composée généralement d'oxydes, de nitrures ou de carbonates. Cette couche passive agit comme une barrière qui empêche le métal de réagir avec l'environnement corrosif, ralentissant ainsi la corrosion. Ils sont largement utilisés dans diverses industries pour protéger les équipements et les structures métalliques. L'efficacité des inhibiteurs anodiques dépend du type de métal, de l'environnement corrosif et des conditions d'utilisation, nécessitant souvent des études approfondies pour une application adéquate [10].

I.2.2.5 Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la corrosion en supprimant les réactions cathodiques, qui produisent les électrons nécessaires au processus de corrosion. Ils agissent en réduisant la disponibilité des électrons, ce qui limite la vitesse de corrosion. Ces inhibiteurs sont souvent des composés chimiques qui réagissent avec les produits de la corrosion ou modifient les conditions environnementales pour rendre moins favorable la réduction des ions métalliques

en solution. Ils sont largement utilisés dans des industries telles que le pétrole et le gaz, le traitement des eaux et la production d'énergie pour protéger les métaux contre la corrosion [18].

I.2.2.6 Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes combinent les mécanismes d'action des inhibiteurs anodiques et cathodiques pour fournir une protection contre la corrosion à large spectre. Ils agissent en formant une couche protectrice sur la surface métallique et en supprimant les réactions cathodiques impliquées dans le processus de corrosion. Cette combinaison d'actions leur permet d'offrir une protection efficace contre différents types de corrosion et dans divers environnements corrosifs. Ils sont couramment utilisés dans des industries telles que l'industrie pétrochimique, la fabrication navale et l'industrie de l'énergie pour protéger les équipements et les structures métalliques contre la corrosion [10].

I.2.3 Aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion

Comprendre les aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion est crucial pour développer des stratégies efficaces de protection contre la corrosion. Voici quelques points clés à considérer :

I.2.3.1 Formation de la couche protectrice

De nombreux inhibiteurs de corrosion agissent en formant une couche protectrice sur la surface métallique. Les mécanismes impliqués dans la formation de cette couche varient en fonction du type d'inhibiteur et du métal concerné [50].

I.2.3.2 Interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique

Les inhibiteurs de corrosion interagissent avec la surface métallique à différents niveaux. Certains inhibiteurs se fixent physiquement à la surface métallique par adsorption, tandis que d'autres réagissent chimiquement avec la surface pour former une couche protectrice [50,51].

I.2.3.3 Inhibition des réactions électrochimiques

La corrosion est un processus électrochimique complexe impliquant des réactions d'oxydation et de réduction. Les inhibiteurs de corrosion interfèrent avec ces réactions en modifiant les propriétés électrochimiques de la surface métallique ou en perturbant les réactions qui conduisent à la corrosion [50, 52].

I.2.4 L'adsorption de l'inhibiteur de corrosion et ses isothermes

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion organiques est largement attribuée à leur capacité à s'adsorber sur la surface des matériaux, formant ainsi une barrière protectrice contre les agents corrosifs. Cette adsorption peut se produire sous trois formes principales : l'adsorption physique, la chimisorption, et l'adsorption mixte. Chacune de ces formes a des caractéristiques distinctes qui influencent l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique.

L'adsorption physique se produit principalement par des forces de Van der Waals, qui sont des interactions électrostatiques faibles entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique.

Voici quelques caractéristiques de la physisorption [53] :

- ✓ Elle est généralement réversible. Les molécules d'inhibiteur peuvent facilement désorber de la surface métallique.
- ✓ L'énergie d'adsorption est relativement faible, typiquement de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol.
- ✓ Elle est favorisée à des températures plus basses, car les forces de Van der Waals diminuent avec l'augmentation de la température.
- ✓ La structure électronique de la surface métallique n'est pas significativement modifiée.

La chimisorption implique la formation de liaisons chimiques entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique. Les caractéristiques de la chimisorption sont [54] :

- ✓ La réaction est souvent irréversible en raison des liaisons chimiques formées.
- ✓ L'énergie d'adsorption varie généralement de 40 à 400 kJ/mol.
- ✓ Elle est favorisée à des températures plus élevées, car l'énergie thermique supplémentaire aide à surmonter la barrière énergétique pour la formation des liaisons chimiques.
- ✓ Elle peut modifier la structure électronique de la surface métallique, ce qui peut affecter ses propriétés électrochimiques.

L'adsorption mixte combine les caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption. Dans ce cas, l'inhibiteur peut commencer par s'adsorber physiquement sur la surface et, avec le temps ou l'augmentation de la température, former des liaisons chimiques plus fortes. L'adsorption peut passer de la physisorption à la chimisorption ou vice versa, selon les conditions environnementales telles que la température, le pH, et la concentration de l'inhibiteur. Les molécules organiques sont d'abord attirées vers la surface métallique par des forces électrostatiques (physisorption). Des interactions dipôle-dipôle ou dipôle-induit peuvent jouer un rôle dans cette étape initiale. Si les conditions sont favorables, des liaisons chimiques peuvent se former entre les atomes ou les groupes fonctionnels de l'inhibiteur et les sites actifs sur la surface métallique (chimisorption). Une fois adsorbées, les molécules organiques peuvent s'organiser en une couche compacte, réduisant ainsi la surface disponible pour les agents corrosifs. Cette couche agit comme une barrière physique et chimique, ralentissant ou empêchant le processus de corrosion. Dans ce qui suit, les modèles d'isothermes d'adsorption les plus importants proposés pour le processus d'adsorption des inhibiteurs de corrosion sont brièvement discutés.

I.2.4.a I isotherme d'adsorption de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est couramment utilisé pour décrire l'adsorption de molécules sur une surface homogène. Ce modèle d'adsorption suppose qu'il existe un certain nombre de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce d'adsorption. De plus, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées et que l'énergie Θ d'adsorption est constante. Le modèle de Langmuir est donné par l'équation suivante [53,54] :

$$C / \Theta = 1 / K_{ads} + C \quad (1)$$

Où Θ est le taux de recouvrement de la surface métallique

K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption ou coefficient d'adsorption.

C est la concentration de l'inhibiteur.

I.2.4.b Isotherme d'adsorption de Freundlich :

Le modèle d'isotherme de Freundlich est utilisé pour décrire les systèmes énergétiques de surface hétérogènes et pour la description de l'adsorption en multicouches avec interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich peut être décrite par l'équation suivante [55] :

$$\text{Log } \theta = \text{Log } K_{\text{ads}} + n (\text{log } C) \quad (2)$$

Où θ est le taux de recouvrement de la surface d'adsorbant

K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption.

C est la concentration de l'inhibiteur.

N'est une constante liée à la distribution de la force des liaisons.

I.2.4.c Isotherme d'adsorption de Temkin

L'isotherme de Temkin est un modèle d'adsorption qui intègre des interactions entre les molécules adsorbées et considère que la chaleur de l'adsorption diminue linéairement avec la couverture de la surface due à ces interactions. Comme le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin est applicable aux surfaces hétérogènes, mais il est plus adapté aux systèmes où les interactions moléculaires jouent un rôle significatif. Le modèle est décrit par la relation [56] :

$$\theta = B \ln C + A \quad (3)$$

Où :

θ est la fraction de la surface couverte par l'inhibiteur.

C est la concentration de l'adsorbat en solution.

A et B sont des constantes liées aux propriétés du système.

I.2.4.d Isotherme d'adsorption de Frumkin

L'isotherme d'adsorption de Frumkin est un modèle utilisé pour décrire l'adsorption des molécules sur une surface hétérogène, en tenant compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées. Ce modèle est particulièrement utile pour les systèmes où il y a une attraction ou une répulsion significative entre les molécules adsorbées. Ce modèle d'adsorption est représenté par l'expression suivante [58] :

$$\text{Log} [C (\Theta / 1- \Theta)] + 2a\Theta + 2.303\log K_{ads} \quad (4)$$

Θ est la fraction de la surface occupée par l'adsorbat.

K est la constante d'équilibre d'adsorption.

C est la concentration de l'adsorbat.

a est un paramètre qui représente l'interaction entre les molécules adsorbées.

Si $a > 0$, cela signifie qu'il y a une interaction attractive entre les molécules adsorbées.

Si $a < 0$, cela signifie qu'il y a une interaction répulsive entre les molécules adsorbées.

Si $a = 0$, cela signifie qu'il n'y a pas d'interaction latérale significative entre les molécules adsorbées.

Ce modèle est particulièrement pertinent lorsque les interactions entre les molécules adsorbées ne peuvent pas être négligées, et il fournit une compréhension plus complète du comportement d'adsorption par rapport à des modèles plus simples comme ceux de Langmuir ou de Freundlich.

I.2.3.e Isotherme d'adsorption d'El- Awady :

L'isotherme d'adsorption d'El-Awady est une modification des isothermes classiques, souvent utilisée pour décrire le comportement d'adsorption des inhibiteurs de corrosion sur des surfaces métalliques. L'équation de base de cette isotherme est la suivante [57].

$$\text{Log} (\Theta / 1-\Theta) = Y \log (C) + \log K_{ads} \quad (5)$$

Où :

- θ est la fraction de la surface couverte par l'inhibiteur.
- C est la concentration de l'inhibiteur en solution.
- K est la constante d'équilibre d'adsorption.

y est le nombre de molécules d'inhibiteur occupant un site d'adsorption.

I.2.3.e Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins :

L'isotherme d'adsorption de Flory-Huggins est un modèle qui décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface adsorbante, en prenant en compte l'entropie et l'enthalpie d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal. Ce modèle est particulièrement utile pour les systèmes où les molécules adsorbées occupent plus d'un site d'adsorption. L'isotherme de Flory-Huggins peut être exprimée par la relation suivante [58,60] :

$$\text{Log} (\Theta / C) = \ln K + n \ln (1 - \Theta) \quad (6)$$

Où :

Θ est la fraction de surface couverte par l'adsorbant.

C est la concentration de l'inhibiteur en solution.

K est la constante d'adsorption.

N est le nombre de sites de surface occupés par chaque molécule adsorbée.

Références

- [1] Revie, R. W. & Uhlig, H. H. Corrosion and Corrosion Control : An Introduction to Corrosion Science and Engineering. John Wiley & Sons, (2008).
- [2] Jones, D. A. Principles and Prevention of Corrosion. Prentice Hall. (2013).
- [3] Fontana, M. G. Corrosion Engineering. McGraw-Hill. (1986).
- [4] Scully, J. R., Silverman, D. C., & Kendig, M. W. Electrochemical Impedance : Analysis and Interpretation. ASTM International. (1993).
- [5] Shreir, L. L., Jarman, R. A., & Burstein, G. T. Corrosion : Metal/Environment Reactions. Butterworth-Heinemann. (1994).
- [6] SHYAM, S.VENKATARAMAN, M.Sc. INTERFACIAL CHEMISTRY IN CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION OF METALS AND NON-METALS FOR MICROELECTRONIC APPLICATIONS. Clarkson University ProQuest Dissertations & Theses. (2012).
- [7] Chinedu I. Ossai. Advances in Asset Management Techniques : An Overview of Corrosion Mechanisms and Mitigation Strategies for Oil and Gas Pipelines. (2012).
- [8] Sastri, V. S. Challenges in Corrosion : Costs, Causes, Consequences, and Control. John Wiley & Sons. (2015).
- [9] M. Aliofkhaezai, Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, BoD – Books on Demand, (2018).
- [10] E. L. M. Vermeirssen, C. Dietschweiler, I. Werner, M. Burkhardt, Corrosion protection products as a source of bisphenol A and toxicity to the aquatic environment, (2017). [11] G. Koch, Cost of corrosion, In Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies (El-Sherik, A. M., ed.), pp 3–30, Woodhead Publishing, Boston, (2017).
- [12] N. R. Bandyopadhyay, Corrosion Behaviour of Engineering Materials : A Review of Mitigation Methodologies for Different Environments, Journal of The Institution of Engineers (India), (2022).
- [13] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, (2006). [14] N. Sato, Some concepts of corrosion fundamentals, Corros. Sci, (1987).
- [15] N. Hackerman, A. C. Makrides, Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals, ACS Publ., American Chemical Society, (2002).
- [16] F. Grosjean, J. Kittel, F. Ropital, E. Serris, V. Peres, Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température, (2011).
- [17] R. J. K. Wood, Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials, (2006).
- [18] M. G. Fontana, N. D. Greene, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, (1987).
- [19] B. J. Little, J. S. Lee, Microbiologically Influenced Corrosion, Wiley-Interscience, (2007).
- [20] I. B. Beech, J. Sunner, Biocorrosion : Towards Understanding Interactions Between Biofilms and Metals, Current Opinion in Biotechnology, 15 (2004) 181-186.

- [21] B. Isecke, M. Schutze, H. H. Strehblow, Corrosion, in : H. Czichos, T. Saito, L. Smith (Eds.), Springer Handbook of Metrology and Testing, Springer, Berlin, (2011) 667–741.
- [22] M. E. Michael, P. Pudji, Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering, Production Engineering, Elsevier, 2 (1996) 363-983.
- [23] S. Harsimran, K. Santosh, R. K. Overview of Corrosion and Its Control: A Critical Review, (2021).
- [24] B. E. Maalem, Résistance à la corrosion des joints soudés par le procédé TIG, d'un assemblage hétérogène, (2015).
- [25] P. A. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, CRC Press, (2010).
- [26] G. A. Martinchek, M. R. Yaffe, Detection of Pitting Corrosion, US6015484A - Google Patents, (2017).
- [27] R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, (2012).
- [28] A Critical Review on Corrosion and its Prevention in the Oilfield Equipment, Journal of Petroleum Research and Studies, (2017).
- [29] B. N. Popov, Corrosion Engineering; Principles and Solved Problems, Elsevier, (2015). [30] Z. Khiati, L. Mrah, Polycopié de cours Corrosion et protection des métaux, USTOMB, (2022-2023).
- [31] M. Aliofkhazraei, Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, BoD – Books on Demand, (2018).
- [32] R. K. Pathak, P. Mishra, Drugs as corrosion inhibitors: a review, International Journal of Science and Research, 5 (2016) 671-677.
- [33] A. M. El-Shamy, S. M. Mounair, Medicinal Materials as Eco-friendly Corrosion Inhibitors for Industrial Applications: A Review, J. Bio- Tribo-Corros, (2022).
- [34] A. A. Aghzzaf, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux, (2022).
- [35] M. Abdallah, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminum in hydrochloric solution, Corros. Sci., 46 (2004) 1981-1996.
- [36] M. Abdallah, I. Zaafarany, S.O. Al-Karane, A.A. Abd El-Fattah, Antihypertensive drugs as inhibitors for corrosion of aluminum and aluminum silicon alloys in aqueous solutions, Arab. J. Chem., 5 (2012) 225-234.
- [37] S.M. Tamborin, S.L.P. Dias, S.N. Silva, L.F.P. Dick, D.S. Azambuja, Preparation and electrochemical characterization of Amoxicillin-doped cellulose acetate films for AA2024-T3 Aluminum alloy coatings, Corros. Sci., 53 (2011) 1571-1580.
- [38] T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium, Corros. Sci., 51 (2009) 35-47.
- [39] S.K. Sudhish, A.K. Ashish, I. Ishtiaque, M.A. Quraishi, Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, Mater. Lett., 63 (2009) 819-822.

- [40] A.K. Sing, M.A. Quraishi, Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 152-160.
- [41] M.S. Morad, Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behavior near and at the corrosion potential, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 436-448.
- [42] A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, Inhibitive effect of Ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 68-76.
- [43] A. Samide, A pharmaceutical product as corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 48 (2013) 159-165.
- [44] T. Fallavena, M. Antonow, R. Simoes-Goncalves, Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 566-571.
- [45] M.N. El-Haddad, Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *Int. J. Biol. Macromol.*, 55 (2013) 142-149.
- [46] B. Minno, s, E. Ilhan-Sungur, A. Çotuk, N. Do ğruöz-Güngör, N. Cansever, The corrosion behavior of galvanized steel in cooling tower water containing a biocide and a corrosion inhibitor, *Biofouling*, 29 (2013) 223-235.
- [47] G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 3873-3898.
- [48] D. S. Chauhan, C. Verma, M. A. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights, *J. Mol. Struct.*, (2020). [49] I. Balafas, C. J. Burgoyne, Environmental effects on cover cracking due to corrosion, *Cem. Concr. Res.*, (2010).
- [50] R. Ding, W. Li, X. Wang, T. Gui, B. Li, P. Han, et al. A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide, *J. Alloys Compd.*, (2018).
- [51] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, (2010).
- [52] N. Hackerman, C. Schmidt, Chemisorption and Corrosion Inhibition, *The Journal of Physical Chemistry*, 56(8) (1952) 1030-1033.
- [53] I. Obot, N. Obi-Egbedi, S. Umoren, Adsorption characteristics and corrosion inhibitive properties of clotrimazole for aluminium corrosion in hydrochloric acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 863-877.
- [54] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U(1) (1906) 385-470.
- [55] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-Interscience, (1997).
- [56] A. N. Frumkin, Die elektrokapillaren Erscheinungen und die elektroden doppelschicht, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 116 (1925) 466-484.
- [57] A. A. El-Awady, B. A. Abd El-Nabey, S. G. Aziz, Kinetic-thermodynamic and adsorption isotherms analyses for the inhibition of the acid corrosion of steel by cyclic and open-chain amines, *Journal of the Electrochemical Society of India*, 41(3) (1992) 118-125.
- [58] G. Nechifor, D.-E. Pascu, M. Pascu (NEAGU), G. A. Traistaru, P. C. Albu, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 77 (2015) 63-72.
- [59] P. J. Flory, Thermodynamics of high polymer solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 660-661.

[60] P. J. Flory, Thermodynamics of high polymer solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 660-661.

CHAPITRE II:

Partie 01 : matériel et méthodes

II.1. Introduction

Cette étude a pour objectif d'examiner l'impact d'un médicament périmé sur la corrosion du cuivre dans une solution acide. La méthode gravimétrique ou de la perte de masse a été utilisée pour évaluer l'activité inhibitrice du médicament vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu acide. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que la concentration de l'inhibiteur, la température et le temps de réaction. Pour réaliser ce travail, tout le matériel et les produits nécessaires ont été rassemblés. Les préparations des solutions et du matériau ont également été incluses.

II.1.1 .Dispositifs

- Un bain marie équipé avec thermostat ;
- Flacons;
- Pied à coulisse;
- Papiers abrasifs de granulométrie allant de 400 jusqu'à 1000, utilisés pour le polissage des échantillons;
- Séchoir;
- Balance de précision;
- Polisseuse.

II.1.2. Produits chimiques utilisés

L'acide sulfurique est le corrosif le plus largement utilisé dans le monde et est généralement considéré comme le produit chimique industriel le plus important. Le produit en question est de qualité analytique, avec une pureté de 96 %, provenant de la société SigmaAldrich. Le produit pharmaceutique utilisé est connu sous le nom commercial Predo, sous forme de sirop, provient de la société nationale HIKMA PHARMA ALGERIA. L'acétone de pureté 99%, provenant de la société Sigma – Aldrich, et l'eau distillée est utilisée pour la préparation des solutions.

II.1.3. Principe actif de la solution inhibitrice

Le principe actif de la solution liquide utilisée dans notre travail (sirop) est l'espèce chimique connue sous le nom prednisolone sodium phosphate [1]. La formule chimique de la molécule est : $C_{21}H_{29}Na_2O_8P$, et sa masse moléculaire est 484.39g/mole. La structure chimique de la molécule est donnée dans la figure ci-dessous.

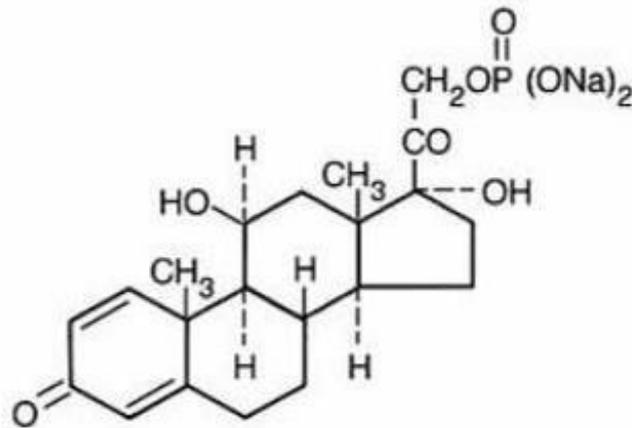


Figure 7 : Structure chimique de la molécule prednisolone sodium phosphate

II.1.4. Caractéristiques du cuivre

Le cuivre est un métal largement utilisé et prisé pour ses nombreuses propriétés avantageuses. Il est présent dans la nature sous forme native et dans divers minerais comme la chalcopryrite et la malachite. Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC), ce qui signifie que chaque atome de cuivre est entouré de douze atomes voisins, formant ainsi une structure compacte et symétrique (Figure 2). Cette configuration cristallographique contribue à plusieurs de ses propriétés physiques remarquables, telles que sa ductilité et sa malléabilité [2].

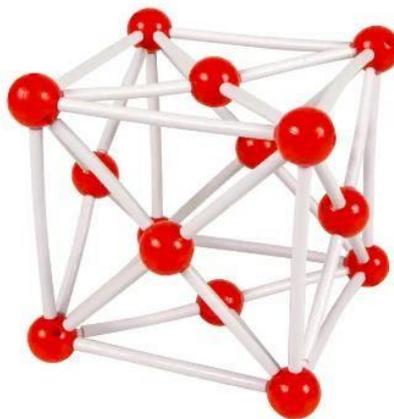


Figure 8 : Modèle cristallin du cuivre

Le cuivre, avec le symbole chimique Cu et le numéro atomique 29, appartient à la série des métaux de transition. Son rayon atomique est de 128 pm, et il a une configuration électronique [Ar] 3d¹⁰ 4s¹. Cette configuration électronique favorise une forte conductivité électrique et thermique, car les électrons de la bande de conduction sont peu liés au noyau, permettant un déplacement facile sous l'influence d'un champ électrique ou thermique [3]. Les propriétés cristallographiques du cuivre sont étroitement liées à sa structure CFC. Le paramètre de réseau pour le cuivre est de 3.615 Å, et il présente une densité de 8.96 g/cm³ à température ambiante. La structure CFC permet un empilement atomique dense, conférant au cuivre une grande capacité de glissement sous contrainte mécanique, ce qui explique sa ductilité élevée [4].

II.1.5. Préparation du matériau et des solutions

Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur le cuivre usiné préalablement sous forme de pièces rectangulaires de dimensions approximatives (24 × 23 × 1) mm. Le protocole de traitement des pièces de cuivre est le suivant [5] : Premièrement, ces pièces sont soumises à un polissage au papier abrasif de granulométrie croissante allant de 400 jusqu'à 1000 grades successivement. Ensuite, rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être introduites pour les tests de perte de masse.

Le milieu corrosif est une solution d'acide sulfurique 0,5 M. Cette solution est obtenue par dilution de l'acide commercial concentré avec de l'eau distillée. Les solutions à base d'inhibiteurs sont préparées à des pourcentages volumiques allant de 0,25 jusqu'à 1,25 %, v/v.

II.1.6. Méthode gravimétrique (perte de masse)

La mesure de la perte de poids est la première méthode qui étudie l'inhibition de la corrosion des métaux dans les électrolytes. L'avantage de cette méthode est qu'elle est facile à utiliser et ne nécessite pas beaucoup d'équipement, mais ne permet pas d'accéder aux mécanismes impliqués dans le processus de corrosion. Le principe est basé sur la mesure de la perte de poids Δm subie par l'échantillon sur la pièce métallique de surface s pendant le temps t plongé dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion W est donnée par l'expression suivante [5].

$$W = \frac{\Delta m}{t \times s}$$

Δm étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure, et s la surface de l'échantillon en cm^2 . L'efficacité inhibitrice des composés a été évaluée en mesurant la vitesse de corrosion due à l'absence (W_{corr}) et à la présence des inhibiteurs (W_{inh}). L'efficacité inhibitrice E (%) est évaluée par l'expression suivante :

$$E(\%) = \left(1 - \frac{W_{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}}\right) \times 100$$

Le taux d'inhibition est exprimé par : $\theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}}$

Parie 02 : Résultat et discussion

II.2.1.Introduction :

Ce travail avait pour objectif d'étudier l'impact du médicament périmé, connu sous le nom commercial Predo, sur la corrosion du cuivre dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. La seule technique utilisée pour réaliser ce travail est la méthode gravimétrie, qui se base sur la mesure de la perte de masse en présence et en absence de l'inhibiteur. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que la température, qui a été variée entre 293 et 323 K, la concentration en inhibiteur allant de 0,25 à 1,25 % v/v, et la période de contact entre le milieu réactionnel et le métal dans l'intervalle entre une heure et trois heures. Différentes isothermes d'adsorption ont été utilisées pour évaluer le type d'adsorption du médicament sur la surface du cuivre. Les paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption de l'inhibiteur et de dissolution du métal sont également été déterminés.

II.2.2 Effet de la concentration de l'inhibiteur

Selon plusieurs chercheurs, la corrosion des matériaux est considérablement influencée par la concentration de l'inhibiteur dans les solutions corrosives [5,6]. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la réaction de corrosion du cuivre, en variant le pourcentage de l'inhibiteur de 0,25 à 1,25% v/v à différentes températures allant de 293 jusqu'à 323K. Les résultats sont donnés dans la figure 1. D'après la « figure9 », à chaque température, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Par exemple, à 293 K, l'efficacité d'inhibition passe de 39,68% à 77,19% en augmentant la concentration de l'inhibiteur de 0,25% à 1,25%. Cette tendance est également observable aux autres températures, indiquant que plus il y a d'inhibiteur présent, plus l'inhibition est efficace. Cela suggère que l'inhibiteur fonctionne en adsorbant sur la surface métallique, et une plus grande concentration signifie plus de molécules d'inhibiteur disponibles pour l'adsorption. Par conséquent, un taux d'inhibition avoisinant 90% a été obtenu à la concentration de 1,25% après une heure de réaction à la température de 323K. Un tel comportement de l'inhibiteur dans la solution acide peut être dû à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules de l'inhibiteur avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur [7].

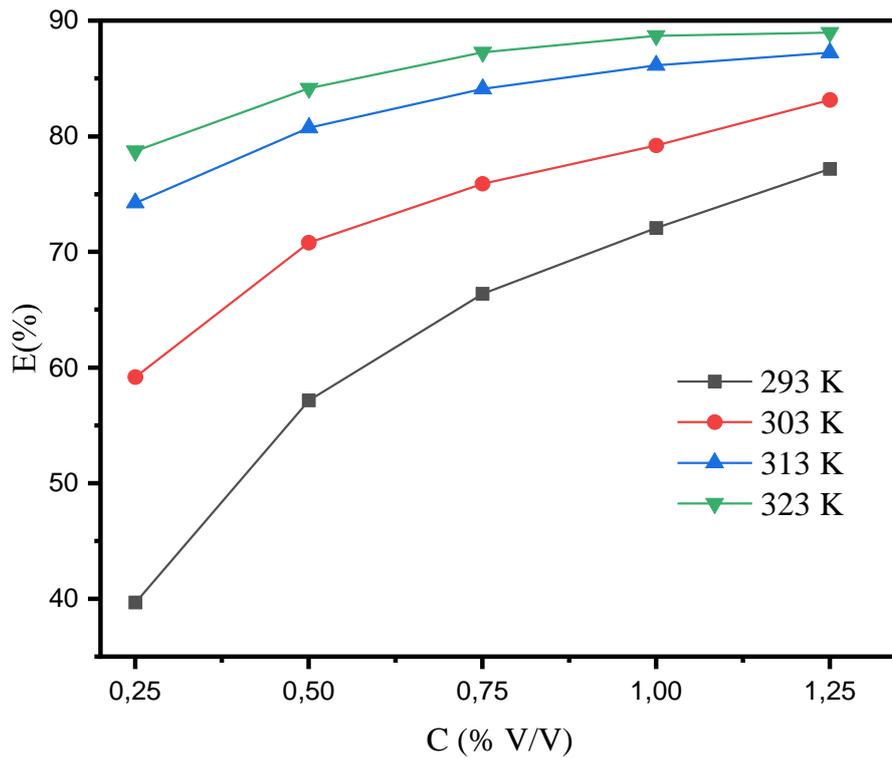


Figure 9: Évolution de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa concentration après 1h d'immersion

À faible concentration, les molécules d'inhibiteur commencent à s'adsorber sur la surface métallique, formant une couche protectrice préliminaire. En augmentant la concentration de l'inhibiteur, un gradient de concentration élevé peut accélérer le taux d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Lorsque l'équilibre est atteint, une couche stable d'inhibiteur est formée, maximisant la protection contre la corrosion. À des concentrations optimales, les inhibiteurs forment une barrière continue qui empêche les agents corrosifs d'atteindre la surface métallique [8]. Si la concentration dépasse un certain seuil, l'efficacité peut diminuer en raison de la formation de clusters ou d'agrégats d'inhibiteurs qui pourraient être moins efficaces.

La solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif et leur capacité à diffuser efficacement vers la surface métallique influencent également le gradient de concentration et l'adsorption. Une mauvaise solubilité ou diffusion peut limiter l'efficacité même à des concentrations élevées.

II.2.3 Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif [9]. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

Dans cette étude, l'influence de la température de la solution corrosive sur l'inhibition a été étudiée à différentes températures allant de 293 jusqu'à 323 K et à différentes concentrations préparées dans une solution d'acide H_2SO_4 à 0,5M. Comme le montre la « Figure10 », Pour une concentration donnée, l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la température.

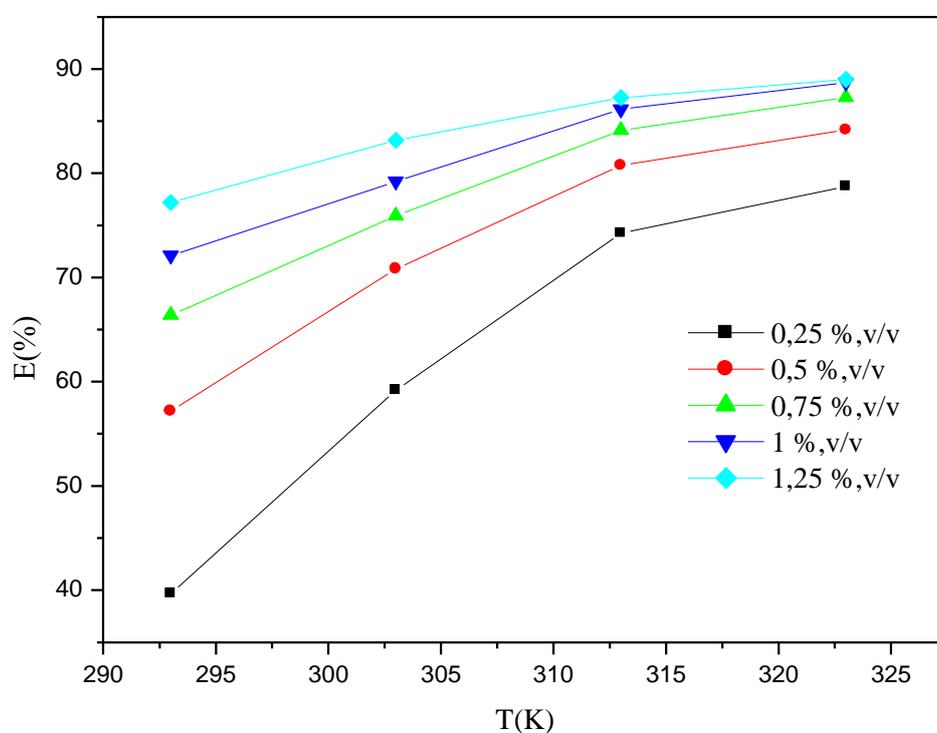


Figure 10 : Variation de l'inhibition en fonction de température (après 1h d'immersion).

Par exemple, avec une concentration de 0,25%, l'efficacité d'inhibition passe de 39,68% à 78,73% en augmentant la température de 293 K à 323 K. Cette tendance se confirme également pour les autres concentrations. Cette augmentation de l'efficacité avec la température pourrait être due à une adsorption plus rapide et efficace de l'inhibiteur sur la surface métallique à des températures plus élevées. Ce facteur important induit une augmentation de la fréquence de collision des molécules en solution et favorise le transfert de masse des molécules d'inhibiteur de la solution vers la surface du cuivre [10].

L'augmentation de l'efficacité de l'inhibition de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température peut s'expliquer par le fait que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique est une chimisorption. Dans ce cas, l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et le métal formera des liaisons de coordination avec les atomes de cuivre [11].

II.2.4 Interaction entre la concentration et la température

Les meilleures performances d'inhibition sont observées à la plus haute concentration (1,25%) et à la plus haute température (323 K), avec une efficacité de 89%. La combinaison d'une concentration élevée de l'inhibiteur et d'une température élevée maximise l'inhibition, probablement en raison de la synergie entre une meilleure adsorption (due à une concentration plus élevée) et une adsorption plus rapide (due à une température plus élevée).

II.2.5 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température

« La figure 11 » montre la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température pour différentes concentrations d'inhibiteur (en %, v/v) dans une solution de H_2SO_4 0,5 M. La courbe de l'acide (sans inhibiteur) montre une augmentation importante de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la température. À 293 K, la vitesse de corrosion est la plus basse et augmente fortement jusqu'à 323 K. Cette tendance s'explique par le fait que l'augmentation de la température accélère les réactions chimiques, y compris la dissolution du métal dans l'acide sulfurique. À des températures plus élevées, l'énergie cinétique des particules augmente, ce qui intensifie le taux de corrosion. Pour toutes les concentrations d'inhibiteur (de 0,25% à 1,25% v/v), les courbes montrent que la vitesse de corrosion reste relativement basse par rapport à la solution sans inhibiteur, même à des températures plus élevées. Les courbes de l'inhibiteur à différentes concentrations sont plates ou légèrement ascendantes, indiquant une augmentation minime de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [12,13]. Notre inhibiteur de corrosion réduit efficacement la vitesse de corrosion en formant une couche protectrice sur la surface métallique. Cette couche ralentit la réaction de corrosion. Même si la température augmente, l'inhibiteur maintient la vitesse de corrosion à un niveau relativement bas, montrant ainsi son efficacité. La courbe pour 0,25 % v/v montre une vitesse de corrosion légèrement plus élevée que celles des autres concentrations, mais reste significativement inférieure à celle de la solution sans inhibiteur.

En augmentant la concentration de l'inhibiteur à 0,50%, 0,75%, 1,00% et 1,25% v/v, la vitesse de corrosion diminue encore, démontrant une meilleure protection à des concentrations plus élevées. L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur améliore la formation de la couche protectrice sur le métal, réduisant davantage la vitesse de corrosion. Cependant, l'effet de l'inhibiteur semble atteindre une limite à partir de 1,00 % v/v, où les courbes pour 1,00 % v/v et 1,25 % v/v montrent des différences minimales, indiquant que l'efficacité maximale de l'inhibiteur est presque atteinte à ces concentrations. L'inhibiteurs semblent être thermiquement stables et continuent à protéger le métal à des températures plus élevées. La légère augmentation de la vitesse de corrosion avec la température, même en présence d'inhibiteurs, peut être attribuée à la dégradation partielle de la couche protectrice ou à une légère désorption des molécules d'inhibiteur en augmentant la température.

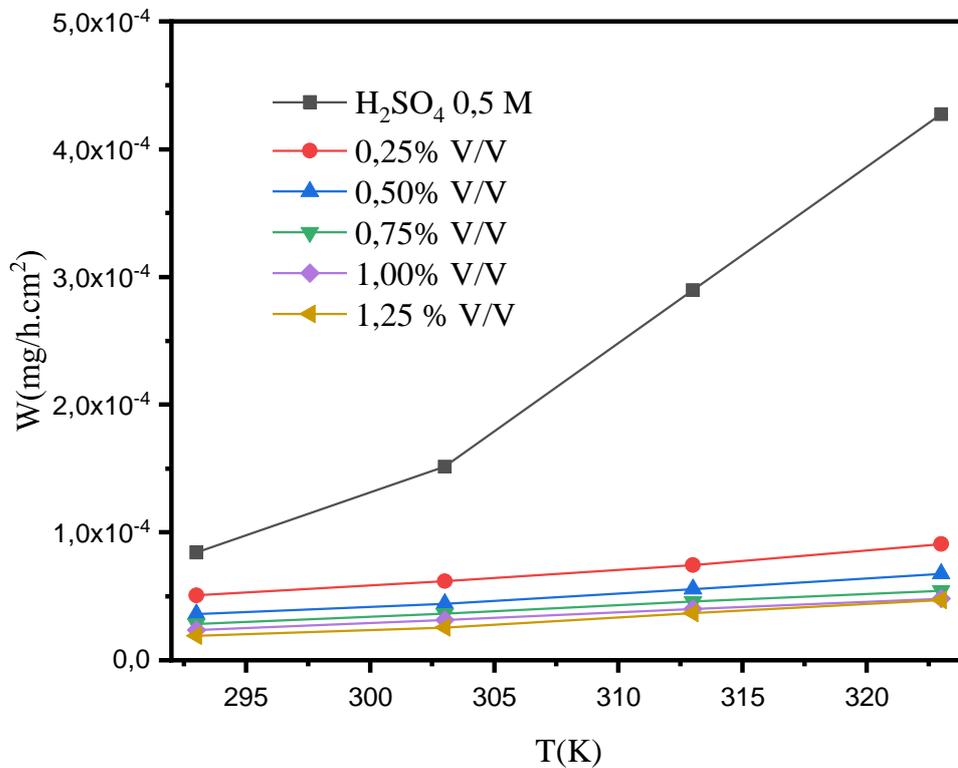


Figure 11 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction De la température (immersion : 1hr et H_2SO_4 à 0.5M)

II.2.6 Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

Parmi les facteurs influençant la vitesse de corrosion des métaux, le temps d'immersion joue un rôle crucial. Ainsi, nous avons étudié l'impact de différents temps d'immersion sur la perte de masse du cuivre. Pour cela, des échantillons de cuivre ont été immergés dans une solution de H_2SO_4 (0,5 M) à la température de 303K et en présence de 1 % v/v de l'inhibiteur pharmaceutique pendant des durées d'immersions de 1 heure, 2 heures et 3 heures.

Les résultats fournis dans la « figure12 » illustrent bien l'évolution de la vitesse de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur en fonction du taux d'inhibition (E%) pour une concentration de 1% du produit pharmaceutique et à 303 K sur différentes périodes d'immersion. La vitesse de corrosion sans inhibiteur montre une augmentation progressive, indiquant que la corrosion s'accélère avec le temps d'immersion. Cela est typique des réactions de corrosion dans des solutions acides, où la dissolution du métal s'intensifie avec le temps d'exposition à l'acide [14,15].

La vitesse de corrosion avec inhibiteur est significativement réduite par rapport à celle sans inhibiteur, mais elle augmente également avec le temps d'immersion. L'inhibiteur réduit efficacement la vitesse de corrosion, surtout dans la première heure d'immersion. Cependant, son efficacité diminue avec le temps d'immersion, ce qui peut être dû à une désorption ou dégradation progressive de la couche protectrice formée par l'inhibiteur.

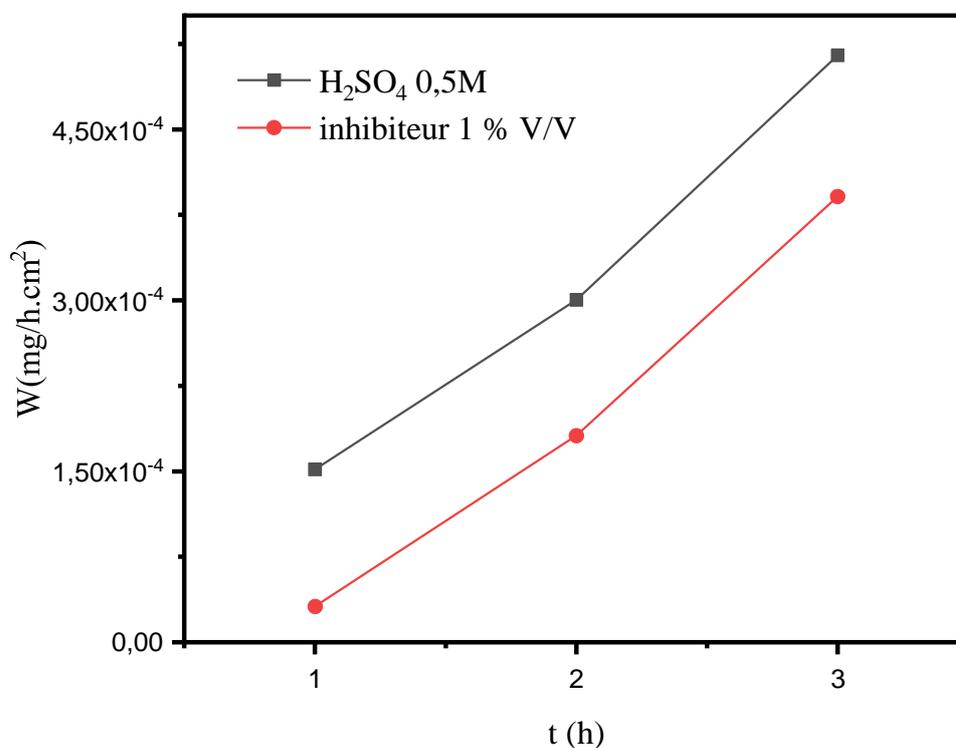


Figure 12 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion (Inhibiteur 1%, v/v dans H₂SO₄ 0,5 M à 303K).

II.2.7 Effet du temps d'immersion sur la perte de masse

De même, l'effet du temps d'immersion sur la perte de masse a été étudié. Nous avons évalué la perte de masse du cuivre en fonction de différents temps d'immersion, soit 1 heure, 2 heures et 3 heures, dans une solution de H₂SO₄ (0,5 M) contenant 1 % v/v de l'inhibiteur pharmaceutique et à la température de 303K.

La perte de masse spécifique augmente avec le temps d'immersion, tant pour les échantillons sans inhibiteur que pour ceux avec inhibiteur. La perte de masse spécifique est un indicateur direct de l'ampleur de la corrosion. La présence de l'inhibiteur réduit la perte de masse, mais l'efficacité de cette réduction diminue avec le temps d'immersion. Cela pourrait être dû à une adsorption initiale rapide de l'inhibiteur et d'une désorption partielle au fil du temps.

Le taux d'inhibition est élevé au début de l'immersion, indiquant une forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Cependant, au fil du temps, le taux d'inhibition diminue, ce qui pourrait être dû à plusieurs facteurs :

- La formation d'une couche de corrosion qui limite l'accès de l'inhibiteur à la surface métallique.
- La désorption de l'inhibiteur à cause des forces environnementales comme l'agitation thermique ou les interactions avec d'autres espèces dans la solution.

La « figure13 » représente la perte de masse spécifique ($\Delta m/S$) en fonction du temps d'immersion dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M à une concentration de 1 %, v/v de l'inhibiteur à 303 K.

D'après la « figure13 », la courbe du milieu acide seul (H₂SO₄ 0,5 M) montre une augmentation progressive de la perte de masse spécifique avec le temps d'immersion. La pente de la courbe augmente, indiquant une accélération de la corrosion au fil du temps.

La courbe du milieu acide avec inhibiteur montre également une augmentation de la perte de masse spécifique avec le temps d'immersion, mais à un rythme beaucoup plus lent par rapport à la courbe sans inhibiteur. Bien que la perte de masse augmente avec le temps, la pente est moins raide que celle de la courbe sans inhibiteur, indiquant une efficacité de l'inhibiteur pour

réduire la corrosion. L'inhibiteur réduit significativement la perte de masse spécifique par rapport à la condition sans inhibiteur, surtout notablement à 1 heure d'immersion.

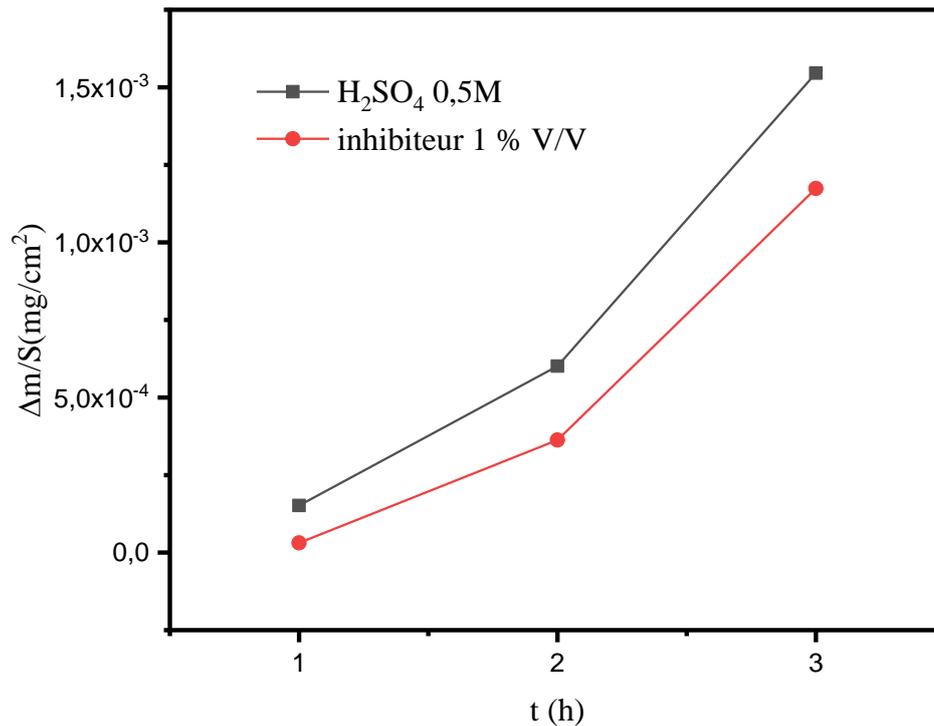


Figure 13 : La courbe $\Delta m/S$ en fonction du temps d'immersion

À 1 heure, l'efficacité inhibitrice est de 79 %, ce qui montre une forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal, formant une barrière protectrice efficace contre la corrosion initiale.

À mesure que le temps d'immersion augmente, l'efficacité de l'inhibiteur diminue (39,59 % à 2 heures et 24,04 % à 3 heures), suggérant que la protection initiale fournie par l'inhibiteur s'affaiblit avec le temps.

II.2.8 Dynamique de la corrosion

Sans l'inhibiteur, la vitesse de corrosion augmente de manière exponentielle avec le temps, ce qui est typique dans un environnement acide où la corrosion s'accélère rapidement une fois qu'elle commence. Avec l'inhibiteur, bien que la perte de masse spécifique augmente également avec le temps, elle reste bien en dessous de celle observée sans inhibiteur, indiquant que l'inhibiteur continue à offrir une protection, même si son efficacité diminue avec le temps.

II.2.9 La variation de l'inhibition en fonction du temps d'immersion

La « figure14 » concerne l'évolution de l'efficacité de l'inhibition ($E\%$) en fonction du temps d'immersion dans une solution de H_2SO_4 0,5 M avec une concentration de 1 % v/v de l'inhibiteur à 303 K. À 1 heure, l'efficacité inhibitrice est très élevée, à 80 %, indiquant une forte capacité de l'inhibiteur à réduire la corrosion initiale.

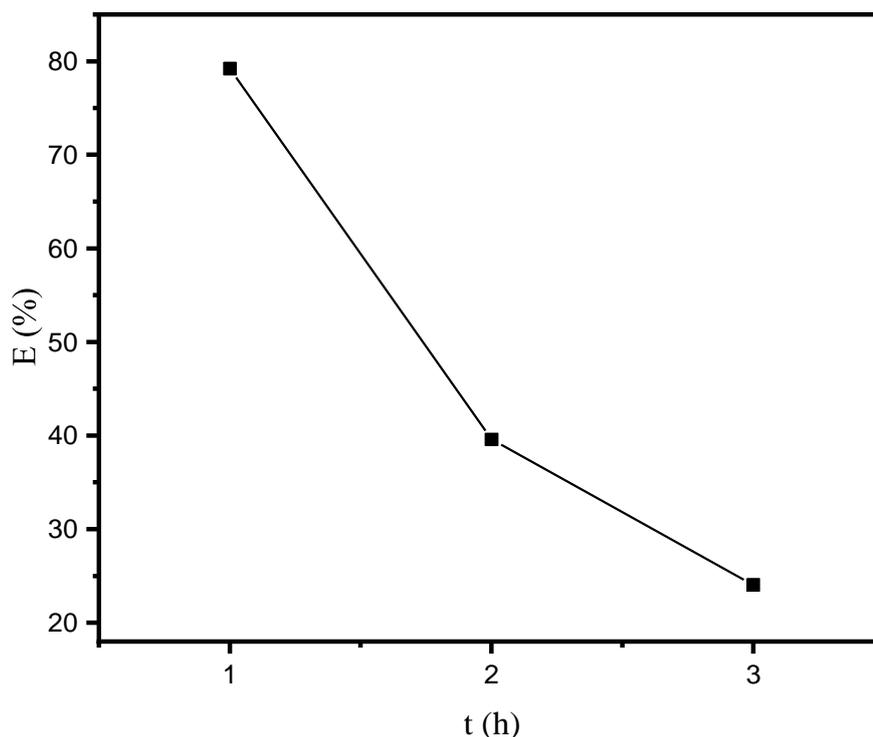


Figure 14 : Variation de l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion, milieu H_2SO_4 0,5 M et concentration en inhibiteur 1% v/v.

La « figure14 » concerne l'évolution de l'efficacité de l'inhibition (E%) en fonction du temps d'immersion dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M avec une concentration de 1 % v/v de l'inhibiteur à 303 K. À 1 heure, l'efficacité inhibitrice est très élevée, à 80 %, indiquant une forte capacité de l'inhibiteur à réduire la corrosion initiale.

À 2 heures, l'efficacité inhibitrice diminue de manière significative à 40 %, montrant une réduction de l'efficacité de l'inhibiteur au fil du temps. À 3 heures, l'efficacité inhibitrice continue de diminuer pour atteindre 24 %, ce qui indique une efficacité encore réduite avec une immersion prolongée.

La haute efficacité initiale (80 %) peut être attribuée à une adsorption rapide et efficace de l'inhibiteur sur la surface du métal. Cela forme une barrière protectrice qui empêche la réaction corrosive de se produire ou la ralentit considérablement. La diminution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion peut être due à plusieurs facteurs : **Désorption** : Des molécules d'inhibiteur peuvent commencer à se désorber de la surface du métal en raison des conditions de la solution acide [16].

Formation de produits de corrosion : La formation de produits de corrosion sur la surface métallique peut réduire l'efficacité de l'inhibiteur en bloquant les sites actifs [17].

La poursuite de la diminution de l'efficacité inhibitrice à 24% indique que les effets mentionnés ci-dessus continuent de s'amplifier avec le temps. La barrière protectrice initiale se dégrade, permettant à la corrosion de se produire plus rapidement.

II.2.10 Les paramètres d'activation de la cinétique de corrosion

La température est un paramètre important dans les études sur la dissolution des métaux. L'effet de la température sur la réaction du métal dans un acide inhibé est très complexe car de nombreux changements peuvent se produire à la surface du métal, tels que la désorption et la décomposition éventuelle de l'inhibiteur. L'équation d'Arrhenius est une formule mathématique utilisée pour décrire la dépendance de la vitesse de corrosion à la température, en supposant ainsi que le logarithme de la vitesse de corrosion est une fonction linéaire de 1/T, la formule d'Arrhenius est exprimée comme suit [18]:

$$\ln W = - E_a/RT + A \quad (1)$$

Où

W représente la vitesse de corrosion (obtenue à partir de la mesure de perte de poids), A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, (E_a) est l'énergie d'activation apparente, R est la constante universelle des gaz et T est la température absolue en kelvins (K).

La « figure 15 » donne la variation $\ln W$ en fonction de $1/T$ pour la dissolution du cuivre dans une solution de H_2SO_4 0,5 M, avec différentes concentrations d'inhibiteur avec un temps d'immersion d'une heure.

Les valeurs de l'enthalpie d'activation (ΔH_a), de l'entropie d'activation (ΔS_a) et de l'énergie libre (ΔG_a) peuvent être calculées par les équations (2) et (3) [19].

$$\ln (W / T) = - \Delta H_a / RT + \Delta S_a / R + \ln(R/Nh) \quad (2)$$

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a \quad (3)$$

Où

H est la constante de Planck,

N est le nombre d'Avogadro,

R est la constante des gaz et T est la température du système.

D'après la « figure 15 », tous les points de la courbe sont disposés d'une façon linéaire. Les valeurs de R^2 proches de 1 pour toutes les courbes indiquent que les données suivent bien le modèle linéaire d'Arrhenius, ce qui valide la fiabilité des résultats obtenus pour ce modèle. La « figure 16 » illustre la variation du $\ln (W/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différentes concentrations en inhibiteur. Les droites obtenues ont une pente égale à $\Delta H/R$ et une ordonnée à l'origine égale à A. grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH et ΔS . Les résultats obtenus à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau 1.

Il est important de noter qu'en présence de l'inhibiteur, l'énergie d'activation apparente est inférieure à celle dans l'acide seul, ceci peut être attribué à la chimisorption du produit pharmaceutique sur la surface métallique en considérant que l'augmentation de la température produit une augmentation de la vitesse de corrosion autour des centres d'adsorption, ce qui

explique donc la meilleure efficacité inhibitrice [20]. En absence de l'inhibiteur, l'énergie d'activation E_a est élevée (43,43 KJ/mol), ce qui indique que la corrosion du métal nécessite un apport d'énergie important en présence de l'acide seul. La présence de l'inhibiteur réduit significativement l'énergie d'activation. Par exemple, à 0,25% d'inhibiteur, E_a est de 15,12 KJ/mol, ce qui montre que l'inhibiteur facilite la formation d'une barrière protectrice, réduisant l'énergie nécessaire à la dissolution du cuivre. Cette observation indique que l'inhibiteur ralentit la corrosion du cuivre dans les conditions opératoires du milieu examiné [21].

Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation avec et sans inhibiteurs à différentes concentrations reflètent la nature endothermique de la dissolution du métal. Cela signifie que le processus de dissolution du cuivre est difficile [22]. Les valeurs de ΔH suivent une tendance similaire à celles d' E_a . La valeur moyenne de la différence $E_a - \Delta H$ était de 2,55 kJ/mol pour toutes les concentrations. Cette valeur est approximativement égale à RT . Cela peut s'expliquer par le fait que le processus de corrosion s'est déroulé par une réaction unimoléculaire avec l'évolution de gaz hydrogène [23,24].

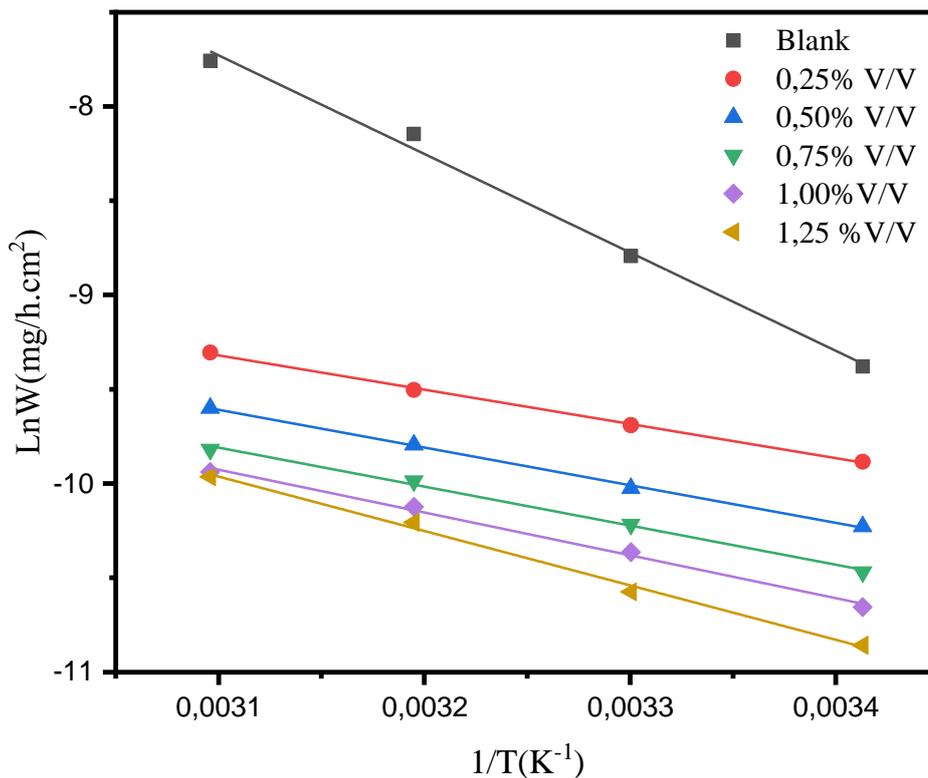


Figure 15: Droites d'Arrhenius de la dissolution du cuivre à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur dans le H_2SO_4 0,5 M.

Les valeurs de ΔS^\ddagger sont négatives, ce qui indique une diminution du désordre lors de la formation de l'état de transition. En présence d'inhibiteur, la valeur de ΔS devient plus négative, ce qui peut suggérer que l'inhibiteur ordonne davantage le système en formant une couche protectrice sur la surface du cuivre. Les valeurs de ΔG sont positives, cela signifie que le processus de dissolution n'est pas spontané dans les conditions données. En d'autres termes, la réaction de dissolution du métal nécessiterait un apport d'énergie extérieur pour se produire.

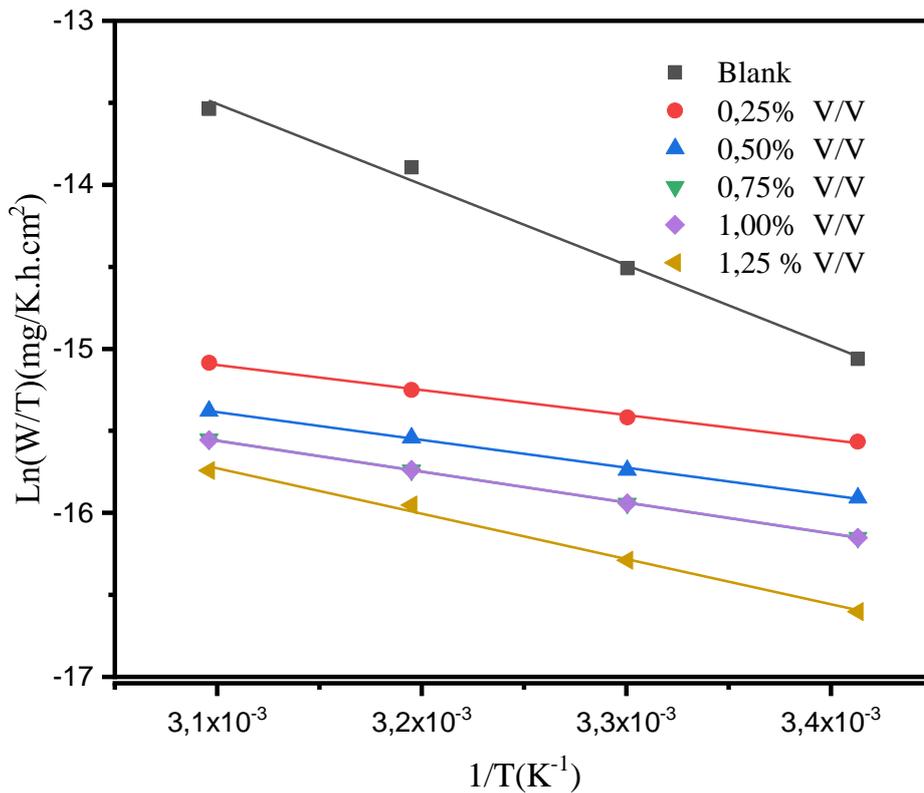


Figure 16: Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'inhibiteur.

Une valeur positive de ΔG indique que le système est dans un état où il est moins stable et moins susceptible de se produire spontanément.

Tableau 1 : Paramètres d'activation de la dissolution du cuivre en absence et en présence de l'inhibiteur dans H₂SO₄ 0.5 M.

T	Coefficient de corrélation R ²	Énergie d'activation E _a (kJ/mol)	R ²	d'entropie d'activation ΔH _a (kJ/mol)	E _a -ΔH _a (kJ/mol)	d'entropie d'activation - ΔS _a (J/mol.K)	Énergie libre d'activation ΔG _a kJ/mol
Blank	0,99107	43,43	0,9897	40,88	2,55	183,09	97,27
0,25%	0,99827	15,12	0,9978	12,57	2,55	283,77	100,28
0,5%	0,99788	16,61	0,9972	14,05	2,55	281,88	100,87
0,75%	0,99423	17,18	0,9915	14,63	2,55	278,02	100,26
1%	0,99262	18,85	0,9895	16,29	2,55	278,36	102,02
1,25%	0,99249	23,99	0,9906	21,43	2,55	257,05	100,6

II.2.11 Isothermes d'adsorption

Le processus d'inhibition de la corrosion est basé sur l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. Les isothermes d'adsorption qui sont appliquées dans ce travail sont celles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin, El-Awady et Flory-Huggins [25].

II.2.11.a) Isotherme d'adsorption de Langmuir :

La variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur est linéaire pour toutes les températures, avec un coefficient de corrélation R^2 proche de l'unité, cela indique que les données expérimentales s'ajustent très bien à l'équation de Langmuir « Figure 17 ».

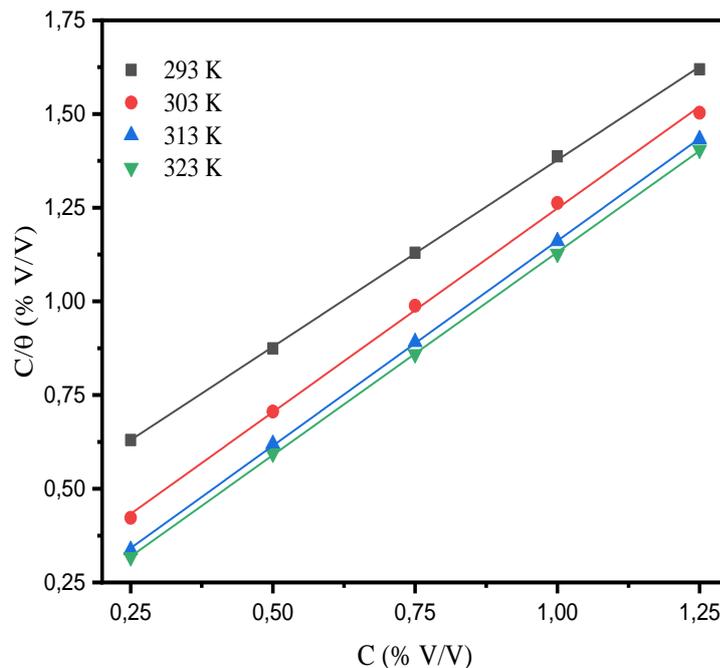


Figure 17: Courbe de C / θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur

Cela signifie que l'hypothèse de Langmuir selon laquelle l'adsorption se produit sur des sites spécifiques avec une monocouche est être valable pour ce système. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent de déterminer K_{ads} . Un K_{ads} élevé indique une forte affinité entre l'inhibiteur et la surface métallique, ce qui est essentiel pour une protection efficace contre la corrosion.

II.2.11.b) Isotherme d'adsorption de Freundlich :

La « figure 18 » donne les courbes de variation de $\text{Log } \theta$ en fonction de $\text{Log } C$. Comme le montre la « figure 18 », Les données expérimentales de l'adsorption du médicament conduisent à une série de lignes droites avec des coefficients de corrélation avoisinant l'unité.

Comme le montre ces courbes et les coefficients de corrélation, l'adsorption est favorable et la capacité d'adsorption augmente avec la température, indiquant que le processus est endothermique et favorisé à des températures plus élevées. Ce résultat est en accord à celui obtenu par le modèle de Langmuir.

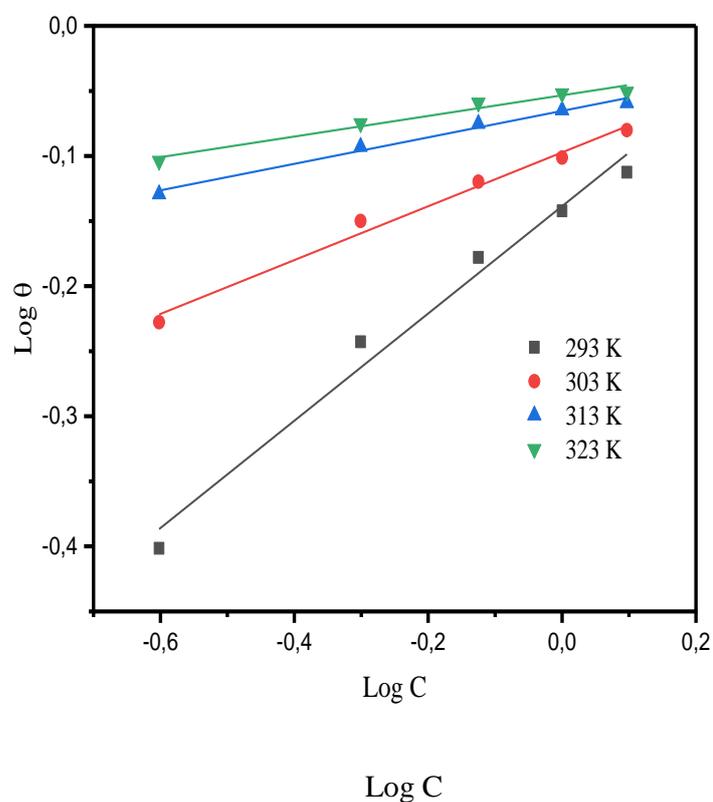


Figure 18 : Variation de $\text{Log } \theta$ en fonction de $\text{Log } C$
À différentes températures

II.2.11.c) Isotherme d'adsorption de Temkin

La « figure 19 » montre la variation de θ en fonction de $\ln C$ à différentes températures (293 K, 303 K, 313 K, et 323 K). Les courbes obtenues sont toutes linéaires avec un coefficient de corrélation proche de 1, indiquant une adsorption qui peut être représentée par l'isotherme d'adsorption de type Temkin du produit pharmaceutique sur le cuivre.

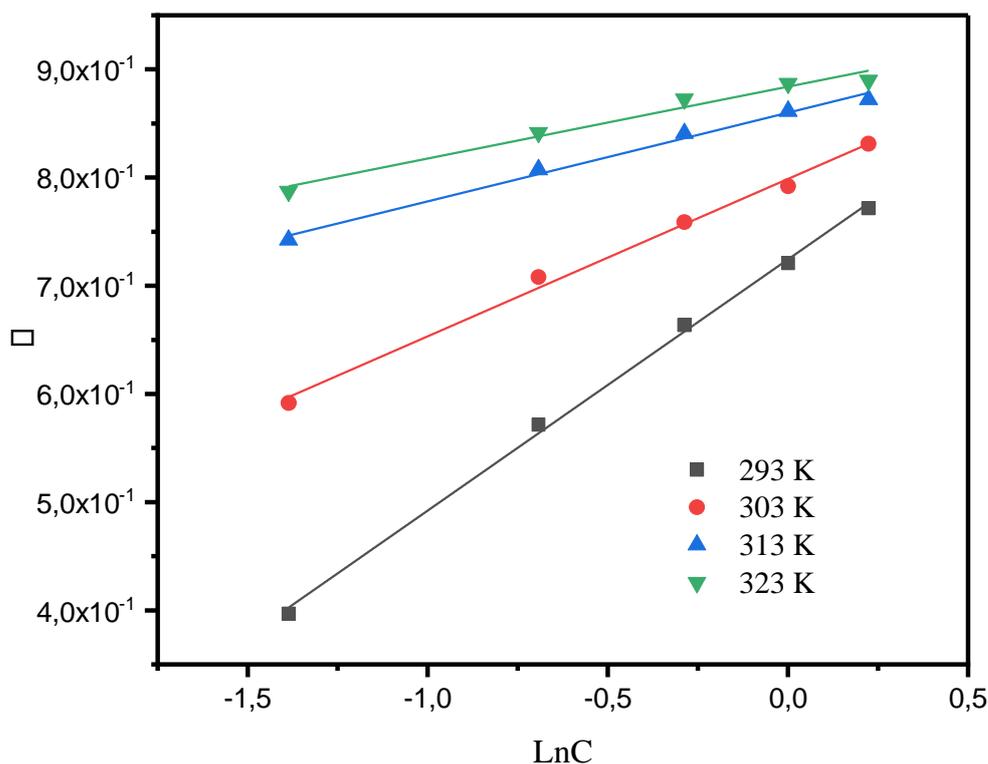


Figure 19: Variation de θ en fonction de $\text{Ln}C$

À la température 293 K, la courbe est plus basse comparée aux températures plus élevées, indiquant une adsorption initiale moins efficace. Aux températures 303 K, 313 K, 323 K, les courbes sont plus élevées, indiquant une meilleure adsorption de l'inhibiteur. Cela suggère que l'adsorption devient plus efficace à mesure que la température augmente.

II.2.11.d) Isotherme d'adsorption de Frumkin.

L'isotherme d'adsorption de Frumkin est représentée sur la « figure 20 ». D'après la figure 12, les courbes obtenues sont presque linéaires pour chaque température, indiquant que l'équation de Frumkin peut présenter le système étudié avec des coefficients de corrélation variant entre 0,92 et 0,96. La pente de chaque courbe représente le facteur d'interaction a . Une pente positive indique une répulsion entre les molécules adsorbées, tandis qu'une pente négative indiquerait une attraction. Ici, les pentes sont positives, ce qui suggère une interaction répulsive entre les molécules d'inhibiteur adsorbées sur la surface du métal. L'ordonnée à l'origine de chaque courbe donne la valeur de la constante d'adsorption pour chaque température. On observe que les valeurs de l'ordonnée à l'origine augmentent avec la température, ce qui indique que l'adsorption est plus favorable à des températures plus élevées. À mesure que la température

augmente, les courbes se déplacent vers le haut, ce qui signifie que la constante d'équilibre augmente avec la température. Cela suggère que le processus d'adsorption est endothermique, c'est-à-dire qu'il est favorisé par une augmentation de la température.

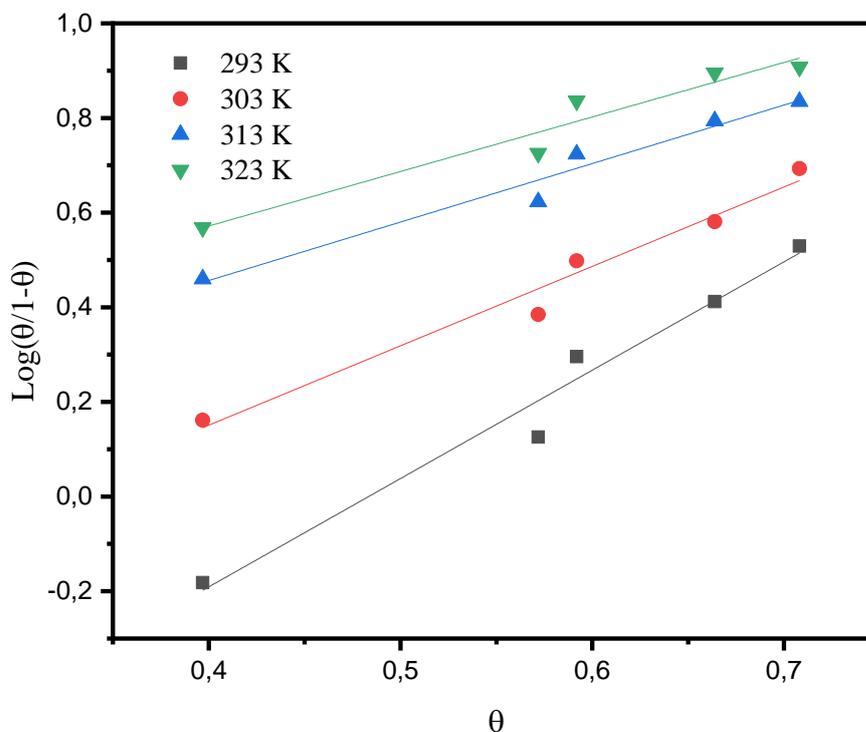


Figure 20 : Variation de $\text{Log}(\theta/(1-\theta))$ en fonction de θ

II.2.11.e) Isotherme d'adsorption de El-Awady :

La « figure 21 » illustre le tracé de la variation de $\log(\theta/1-\theta)$ en fonction de $\log C$. Comme le montre la figure 13, à chaque température, tous les points de chaque graphe forment une droite linéaire avec des coefficients de corrélation proches de 1. Ici, les pentes sont toutes positives. Les ordonnées à l'origine augmentent avec la température, ce qui indique que l'adsorption est plus favorable à des températures plus élevées.

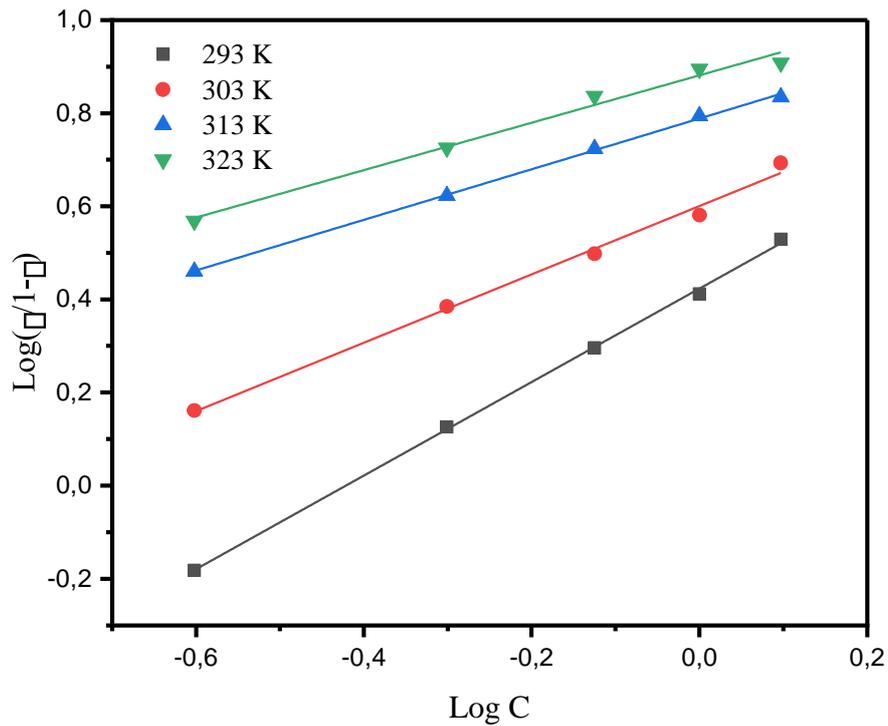


Figure 21: Variation de $\text{Log}(\theta / (1 - \theta))$ en fonction de $\text{Log } C$

II.2.11.e) Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins

La « figure 22 » illustre le tracé de la variation de $\log(\theta/C)$ en fonction de $\log(1-\theta)$. Comme le montre la figure 13, à chaque température, tous les points de chaque graphe forment une droite linéaire avec des coefficients de corrélation proches de 1.

Les coefficients de corrélation de chaque modèle d'isotherme d'adsorption sont donnés dans le tableau 2.

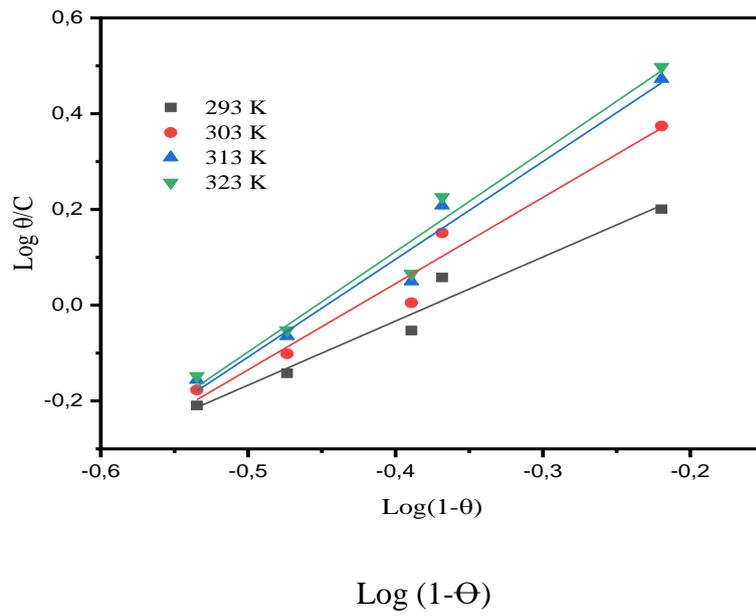


Figure 22 : Variation de $\text{Log}(\Theta/C)$ en fonction de $\text{Log}(1-\Theta)$

Tableau 2 : Les coefficients de corrélation (R^2) déterminés pour chaque modèle.

T(K)	Langmuir	Temkin	Freundlich	El-Awady	Frumkin	Flory-Huggins
293	0,99963	0,99736	0,97564	0,99901	0,96262	0,95272
303	0,99868	0,99304	0,98349	0,99193	0,96244	0,95444
313	0,99989	0,98876	0,98318	0,99876	0,95255	0,95868
323	0,99992	0,96613	0,96129	0,98128	0,92342	0,96031

D'après le tableau 2, le modèle de Langmuir avec les coefficients de corrélation les plus élevés à toutes les températures, apparaît comme le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de cuivre. Les autres modèles, bien qu'offrant des corrélations relativement bonnes, sont légèrement moins performants. En particulier, les isothermes de Temkin et d'El-Awady montrent également de bonnes corrélations, mais le modèle de Langmuir reste le meilleur.

La constante d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie d'adsorption libre standard (ΔG_{ads}) par la formule suivante [26] :

$$\Delta G_{ads} = - RT \ln (55,5K_{ads}) \quad (4)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}). Les valeurs de (ΔG_{ads}) sont calculées à partir de cette dernière relation et sont regroupées dans le tableau 2. L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}) sont calculés par l'équation bien connue de Gibbs Helmholtz [27] :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (5)$$

Ces deux paramètres sont également donnés dans le tableau 2.

D'après les résultats du tableau 2, la constante d'adsorption (K_{ads}), calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, augmente avec la température, passant de 2,62 à 20,67. Cela indique que l'affinité de l'inhibiteur pour la surface de cuivre augmente avec la température,

suggérant que l'adsorption est favorisée par une augmentation de température [27]. De plus, Les valeurs positives de ΔS_{ads} (environ 0,231 à 0,233 J/mol K) indiquent une augmentation du désordre en raison de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal. Les valeurs de ΔG_{ads} sont toutes négatives, indiquant que l'adsorption est spontanée à toutes les températures étudiées. La diminution de la valeur de ΔG_{ads} avec la température (de -12,13 à -18,92 kJ/mol) montre que l'adsorption devient de plus en plus favorable thermodynamiquement à mesure que la température augmente.

Tableau 3 : Paramètres d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de cuivre

T	R ²	K _{ads}	ΔH _{ads} (kJ/mol)	ΔS _{ads} (J/mol K)	- ΔG _{ads} (kJ/mol)
293	0,99963	2,62662	55,70568	0,23154	12,13636
303	0,99868	6,21075		0,23242	14,7185
313	0,99989	14,68699		0,23371	17,44399
323	0,99992	20,6787		0,23104	18,92011

II.2.12. Etude comparative

La performance de l'inhibiteur actuel peut être comparée aux études antérieures où différents composés contenant des hétéroatomes ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour les métaux dans des solutions corrosives. Le tableau 4 montre clairement que le médicament périmé étudié (Prédo) a présenté une efficacité inhibitrice élevée de 89 % pour le cuivre dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M, ce qui est supérieur à la plupart des autres médicaments périmés étudiés dans des environnements corrosifs similaires. Cette haute performance peut être attribuée à sa forte adsorption sur la surface du cuivre, créant ainsi une barrière efficace contre la corrosion.

Tableau 4 : Evaluation de l'efficacité inhibitrice des médicaments périmés et des composés organiques dans divers environnements corrosifs.

Inhibiteur	Concentration	Milieu	Efficacité inhibitrice	Référence
Prédo	1.25% v/v	0.5M H ₂ SO ₄ cuivre	89 %	Cette étude
Ambroxol	9% v/v	1M HCl acier doux	64.89 %	[21]
Asthaline	0.9% v/v	1M HCl acier doux	62.35 %	[22]
Declophen	2.5% v/v	1M HCl acier doux	86.6 %	[23]
Gentamicin	0.9% v/v	1M HCl acier doux	76.65 %	[24]
Lupicof	0.9% v/v	1M HCl acier doux	79.2 %	[25]
Ambroxol	9% v/v	1M H ₂ SO ₄ acier doux	81.10 %	[26]
3-(3-formyl-4-hydroxy-1-phenylazo) - 1, 2, 4-	10 ⁻⁴ M	0.5MHNO ₃ cuivre	97,02 %	[27]
3-(2-hydroxy-5-methyl-1-phenylazo) - 1, 2, 4-triazole	10 ⁻⁴ M	0.5M,HNO ₃ cuivre	95.8 %	[27]
3-(4-hydroxy-1-phenylazo)-1, 2, 4-triazole	10 ⁻⁴ M	0.5M,HNO ₃ cuivre	97.29 %	[27]

En revanche, d'autres médicaments périmés tels que l'Ambroxol, l'Asthaline, le Declophen, la Gentamicine et le Lupicof ont montré des degrés variés d'efficacité inhibitrice dans une solution de HCl à 1M pour l'acier doux, avec des efficacités allant de 62,35 % à 86,6 %. L'Ambroxol a également montré une bonne performance dans une solution de H₂SO₄ à 1M pour l'acier doux, avec une efficacité inhibitrice de 81,10 %. Les composés organiques contenant des groupes triazole, testés dans une solution d'acide nitrique (HNO₃) pour le cuivre (tels que les composés 3-(3-formyl-4-hydroxy-1-phénylazo)-1, 2, 4-triazole), ont présenté les

efficacités inhibitrices les plus élevées, allant de 95,8 % à 97,29 %. Ces composés sont connus pour leur forte adsorption chimique (chimisorption) sur les surfaces métalliques, formant des couches protectrices très stables qui empêchent la corrosion.

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dépend de sa capacité à adsorber fortement sur la surface métallique, à former une barrière protectrice stable et à résister aux conditions de l'environnement corrosif. Les composés contenant des hétéroatomes et présentant des structures favorisant la chimisorption tendent à offrir de meilleures performances, comme le montrent les inhibiteurs à base de triazole dans les études comparatives.

Conclusion Générale

Notre étude vise à évaluer l'efficacité d'un produit pharmaceutique périmé (prédo) en tant qu'inhibiteur de la corrosion du cuivre dans un milieu acide, en utilisant la méthode gravimétrique. Cette méthode se base sur la mesure de la différence de masse avant et après exposition au milieu corrosif pendant une période déterminée. Avant les tests d'inhibition, la pièce de cuivre est préparée avant d'être introduite dans la solution d'acide sulfurique (0,5M). Plusieurs paramètres ont été variés, notamment la concentration, la température et le temps d'immersion.

Les résultats obtenus ont démontré que notre inhibiteur possède un pouvoir inhibiteur intéressant dans le milieu étudié. L'efficacité inhibitrice augmente avec la quantité d'inhibiteur et diminue avec l'élévation de la température du milieu corrosif.

L'étude de l'adsorption du produit pharmaceutique sur la surface de cuivre montre que le processus d'adsorption suit le modèle d'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption révèlent que le processus d'adsorption est endothermique, ce qui signifie qu'il absorbe de la chaleur. Ce processus se produit de manière spontanée, indiquant que l'adsorption se fait naturellement sans apport d'énergie externe, et conduit à la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal. Cette couche agit comme une barrière, empêchant les réactions corrosives. L'étude met également en évidence que l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour démarrer la réaction, est inférieure dans les solutions contenant l'inhibiteur que dans la solution témoin sans inhibiteur. Cela suggère que l'inhibiteur facilite la formation d'une barrière protectrice, réduisant l'énergie nécessaire à la dissolution du cuivre. En outre, il est observé que le processus de dissolution du cuivre est ralenti même à des températures plus élevées.

Les valeurs négatives de l'entropie d'activation indiquent une diminution du désordre lors de la formation du complexe activé à partir des réactifs. Cela signifie que l'état de transition est plus ordonné que les réactifs individuels.

Référence :

- [1] Jia, N., Wang, C., & Liu, J., Corrosion inhibition effects of organic compounds on carbon steel research progress : a visualization analysis based on CiteSpace. *Mater. Res. Express*, 10 (2023) 122002.
- [2] Wan, S., Zhang, T., Chen, H., Liao, B., & Guo, X., Kapok leaves extract and synergistic iodide as novel effective corrosion inhibitors for Q235 carbon steel in H₂SO₄ medium, *Industrial Crops and Products*, 178 (2022) 114649.
- [3] Hawsawi, H., Investigation of Solupred as a pharmaceutical drug as a corrosion inhibitor for copper corrosion in 1.0 M sulfamic acid solution, *Chemical Papers* 76 (2022) 7745–7757.
- [4] Popova, A., Christov, M., Raicheva, S., Sokolova, E., *Corrosion Science*, 46 (2004) 1333–1350.
- [5] Nestic, S., Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - A review, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4308-4338.
- [6] Oguzie, E. E., Unaegbu, C., Ogukwe, C. N., Okolue, B. N., Onuchukwu, A. I., Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives. *Mater. Chem. Phys.*, 84 (2004) 363–368.
- [7] Martinez, S., S̃tern, I., *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 973.
- [8] Quraishi, M. A., & Rawat, J., Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acidic Solution by Some Diaryl Substituted Thiadiazoles. *Materials Chemistry and Physics*, 73 (2002). [9] Ahmad, Z., *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. ButterworthHeinemann, (2006).
- [10] Jones, D.A., *Principles and Prevention of Corrosion*. 2nd Edition. Prentice Hall, (1996).
- [11] Maayta, A.K., Al-Rawashdeh, N.A.F., Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compound. *Corrosion Science*, 46 (2004) 1129-1140.
- [12] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Khayatkashani, M., Soltani, N., The effect of the expired drug on the corrosion inhibition of stainless steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 53 (2011) 2489-2501.

- [13] Attar, T., Benchadli, A., Studying the Effectiveness of an Expired Betamethasone Drug in Sulfuric Acid Solutions to Examine the Corrosive Behavior of Copper Using Weight Loss and Experimental Design, JOTCSA. 11 (2024) 291-302.
- [14] Naceur, B., Attar, T., Benchadli, A., Choukchou-braham, E., Enhancing corrosion resistance of carbon steel using expired pharmaceutical drug sulphuren: à response surface methodology approach in acidic media, Rev. Roum. Chim. 69 (2024) 157–169.
- [15] Nalini, D., Rajalakshmi, R., Subhashini, S., E-J. Chem. 8 (2011) 671–679.
- [16] Popova, A., Christov, M., Vasilev, A., Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides in acidic media and their adsorption characteristics. Corrosion Science, 49 (2007) 3276-3289.
- [17] Benhadria Naceur, Tarik Attar, Abbas Benchadli and Esmâ Choukchou-braham, the study of expired pharmaceutical drug as corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media using the design of experiment, Rev. Roum. Chim., 2023, 68(10–12) 515–525.
- [18] Attar, T., Benchadli, A., Mellal, T., Dali Youcef, B., Choukchou-Braham, E., Use of Experimental Designs to Evaluate the Influence of Methyl Green Dye as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Perchloric Acid, Malays. J. Chem., 23 (2021) 60–69.
- [19] Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrene, M., Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis (n-thienyl)-1, 3,4thiadiazoles/hydrochloric acid system, Corrosion Science 47 (2005) 2915–2931.
- [20] Mahdi, B.S. et al. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Environment Using Terephthaldehyde Based on Schiff Base: Gravimetric, Thermodynamic, and Computational Studies, Molecules, 27 (2022) 2-19.
- [21] Geethamani, P., Narmatha, M., Dhanalakshmi, R., Aejitha, S., Kasthuri, P.K., Corrosion inhibition and adsorption properties of mild steel in 1 M hydrochloric acid medium by expired Ambroxol drug. J. Bio-Tribo-Corros. 2019, 5, 16.
- [22] Geethamani, P., Kasthuri, P.K., Aejitha, S., An Expired non-toxic drug acts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium. Int. J. Chem. Pharm. Sci. 2015, 3, 1442– 1448.
- [23] Hameed, R.S.A., AlShafey, H.I., Abu-Nawwas, A.H., 2-(2, 6-dichloranilino) phenyl acetic acid drugs as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. Int. J. Electrochem. Sci. 2014, 9, 6006–6019.

- [24] Srinivasulu, A., Kasthuri, P.K., Study of inhibition and adsorption properties of mild steel corrosion by expired pharmaceutical Gentamicin drug in hydrochloric acid media. *Orient. J. Chem.*, 33 (2017) 2616–2624.
- [25] Geethamani, P., Kasthuri, P.K., A new pharmaceutically expired drug acts as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Corros. Dye* 2014, 76, 28406–28410.
- [26] Geethamani, P., Kasthuri, P.K., Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in acidic media by expired pharmaceutical drug. *Cogent Chem.*, 1 (2015) 1091558.
- [27] Madkour, L., Kaya, S., Obot, I., Computational, Monte Carlo simulation and experimental studies of some arylazotriazoles (AATR) and their copper complexes in corrosion inhibition process. *J. Mol. Liq.*, 260 (2018) 351–374.

