

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université de Jijel
Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Chimie



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Préparé par
BOURIOUCHE Moufida
BENARAB Amina

THEME

**Utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs
de la corrosion de l'acier**

Soutenue le 10/09/2023 devant le Jury composé de :

M^r Mosbah FERKHI	Pr	Université de Jijel	Président
M^{me} Meriem KEMEL	MCB	Université de Jijel	Encadreur
M^r Oualid DILMI	MCA	Université de Jijel	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements



Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au niveau du laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences Exactes et Informatiques de l'Université de Jijel.

Tout d'abord, louanges à Dieu qui nous a guidés sur le bon chemin tout au long de ce travail et nous a inspiré les bonnes étapes et les bonnes réactions. Sans sa miséricorde, cette œuvre n'aurait pas porté ses fruits.

Nous tenons à exprimer par ces quelques lignes de remerciements notre gratitude à tous ceux dont la présence, le soutien, la disponibilité et les conseils nous ont permis de mener à bien ce travail.

*Nous tenons à exprimer toute notre gratitude et notre profond respect à notre directrice Madame, **Dr. Meriem KEMEL** car elle nous a guidés continuellement tout au long de notre travail.*

*Nous tenons également à remercier le Président du jury, **Pr. Mosbah FERKHI**, et l'examineur, **Dr. Oualid DILMI** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en approuvant l'arbitrage de ces travaux.*

*Nous remercions tous les travailleurs du Laboratoire de Chimie Pédagogique « Ingénieurs et Collègues » pour leur aide et leur soutien, et nous mentionnons particulièrement, **Touhida HIMEUR***

Nous remercions également tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis la première année de nos études jusqu'à la fin de nos études universitaires.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidés, directement ou indirectement, à la réalisation de ces travaux.

Dédicace



Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, reconnaissance...

Je dédie ce mémoire ...

À mon défunt très cher père MAHMOUD

Que j'aurais aimé qu'il soit présent pour voir ce que je suis devenu aujourd'hui. Puisse dieu lui réserver une place dans le paradis comme celle qu'il a dans mon cœur.

À ma très chère Mère RACHIDA

Vous avez été pour moi au long de mes études le plus grand symbole d'amour, de dévouement qui ont ni cessé. Que dieu, tout puissant, vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.

À mes très chères frères et sœurs : MOUNIR, ZOHIR, ISMAIL, IBRAHIM AMIN, ANTAR, MOHAMED, DJANAT, RATIBA et ABLA

À ma très chère AMINA

Tu es pour moi plus qu'une amie ; une sœur, une confidente ... je te souhaite tout le bonheur et merci de toujours être là pour moi.

À toute ma famille des remerciements spéciale.

À toutes mes amies que j'aime et à qui je souhaite un avenir plein de réussite et de bonheur. Merci pour tous les bels moments, les fous-rires et la joie qu'on a partagé ensemble.

À tous ce qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

MOUFIDA

Dédicace



Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, reconnaissance...

Je dédie ce mémoire ...

À mon défunt très cher père ALI

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à mon père.

À ma très chère Mère SAIDA

Vous avez été pour moi au long de mes études le plus grand symbole d'amour, de dévouement qui ont ni cessé. Que dieu, tout puissant, vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.

À mes très chères frères et sœurs : SAMIR, ILYAS, ABDELAZIZ, IBRAHIM FARID, NASSIMA, HANAN, et mon petit frère YOUCEF

À ma très chère MOUFIDA

Tu es pour moi plus qu'une amie ; une sœur, une confidente ... je te souhaite tout le bonheur et merci de toujours être là pour moi.

À toute ma famille des remerciements spéciale.

À toutes mes amies que j'aime et à qui je souhaite un avenir plein de réussite et de bonheur. Merci pour tous les bels moments, les fous-rires et la joie qu'on a partagé ensemble.

À tous ce qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

AMINA

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
 <i>Chapitre 1 : Généralités et données bibliographiques</i>	
1. Généralités sur la corrosion.....	3
1.1 Définition	3
1.2 Facteurs influençant la corrosion.....	3
1.3 Les types de corrosion.....	4
1.3.1 Corrosion chimique (sèche).....	4
1.3.2 Corrosion électrochimique.....	4
1.3.3 Corrosion biologique.....	5
1.4 Aspect morphologique de la corrosion.....	5
1.4.1 Corrosion généralisée	5
1.4.2 Corrosion localisée.....	5
1.4.2.1 Corrosion par piqûres.....	5
1.4.2.2 Corrosion sélective.....	6
1.4.2.3 Corrosion galvanique.....	6
1.4.2.4 Corrosion caverneuse.....	7
1.4.2.5 Corrosion intergranulaire.....	7
1.4.2.6 Corrosion par érosion	8
1.4.2.7 Corrosion sous contrainte.....	8
1.5. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs.....	8
1.5.1 Utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	8
1.5.2 Définition.....	8
1.5.3 Classification d'inhibiteurs.....	9
1.5.3.1 Selon la nature chimique.....	10
❖ Inhibiteurs inorganique (minéraux).....	10
❖ Inhibiteurs organiques.....	10
1.5.3.2 Selon la réaction électrochimique.....	10
❖ Les inhibiteurs anodiques.....	11

❖ Les inhibiteurs cathodiques.....	11
❖ Les inhibiteurs mixtes.....	11
1.5.3.3 Selon leur domaine d'application.....	12
1.5.3.4 Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu.....	12
❖ Les inhibiteurs agissant par adsorption.....	12
❖ Les inhibiteurs agissant par passivation.....	12
❖ Les inhibiteurs agissant par précipitation.....	13
1.6 Les types d'adsorptions.....	13
1.6.1 Adsorption physique.....	13
1.6.2 Adsorption chimique.....	13
1.7 . Inhibiteurs verts et respectueux pour l'environnement.....	13
1.7. 1. Les extraits de plantes.....	14
1.7. 2. Utilisation des médicaments comme inhibiteurs de la corrosion.....	14
1.8. Détermination des grandeurs thermodynamiques.....	17
1.8.1 Isothermes d'adsorptions.....	17

Chapitre 2 : Techniques et conditions expérimentales

2.1 Conditions expérimentales.....	19
2.2 Techniques expérimentales.....	20
2.2.1 La gravimétrie (perte de masse).....	20
2.1.2 Méthodes électrochimiques.....	21

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1 Etude gravimétrique.....	26
3.2 Etudes électrochimiques.....	28
3.2.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps.....	28
3.2.2 Courbes de polarisation potentiodynamique.....	29
3.2.3 Effet de la température.....	31
3.2.3.1 Paramètres d'activation.....	33
3.3 Isotherme d'adsorption des médicaments sur la surface métallique.....	35
3.3.1 Mécanisme de l'inhibition par les molécules organiques.....	37
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	41

Liste des Figures

N°		Page
<i>Chapitre 1</i>		
Figure 1.1	Matériaux corrodés en contact avec son environnement	3
Figure 1.2	Localisation des demi-réactions anodique ou cathodique génère corrosion localisée	5
Figure 1.3	Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre	6
Figure 1.4	Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn)	6
Figure 1.5	Représentation schématique du processus de la corrosion galvanique	7
Figure 1.6	Corrosion caverneuse	7
Figure 1.7	Corrosion intergranulaire	7
Figure 1.8	Corrosion sous contraint	8
Figure 1.9	Classement des inhibiteurs de corrosion	9
Figure 1.10	Structure de quelques inhibiteurs organiques de corrosion.	10
Figure 1.11	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodique interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	11
Figure 1.12	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion (a) anodique, (b) cathodique, (c) mixtes	12
<i>Chapitre 2</i>		
Figure 2.1	Structure chimique des inhibiteurs utilisés	20
Figure 2.2	Dispositif de mesure électrochimique	22
Figure 2.3	Cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de référence (a), une contre-électrode (b) et une électrode de travail (c)	22
Figure 2.4	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	23
<i>Chapitre 3</i>		
Figure 3.1	Effet du temps d'immersion sur de la vitesse de corrosion de l'acier en présence de (a) ibuprofène, (b) kétoprofène, (c) naproxène en milieu HCl 1 M	26
Figure 3.2	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier en présence des trois médicaments en milieu HCl 1 M à la concentration optimale	27

Figure 3.3	Suivi du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1 M avec et sans inhibiteurs	28
Figure 3.4	Courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1 M contenant les médicaments : (a) ibuprofène, (b) kétoprofène, (c) naproxène à différentes concentrations	30
Figure 3.5	Tracés de la variation de $\ln(I_{corr})$ en fonction de $1/T$ pour l'acier en absence et en présence d'inhibiteurs ($10^{-3}M$)	34
Figure 3.6	Tracés de la variation de $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour l'acier en absence et en présence d'inhibiteurs ($10^{-3}M$).	34
Figure 3.7	Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'acier dans HCl 1 M en présence des médicaments : (a) ibuprofène, (b) kétoprofène et (c) naproxène à $T=298 K$	36
Figure 3.8	Mécanisme d'adsorption de l'ibuprofène (a), de kétoprofène (b) et du naproxène (c) sur la surface de l'acier dans une solution acide	38

Liste des tableaux

N°		Page
<i>Chapitre 1</i>		
Tableau 1.1	Utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide	15
<i>Chapitre 2</i>		
Tableau 2.1	Composition chimique de l'acier en % massique	19
<i>Chapitre 3</i>		
Tableau 3.1	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel de l'acier dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations des médicaments	29
Tableau 3.2	Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans HCl 1 M	32
Tableau 3.3	Paramètres thermodynamiques du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1 M contenant l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène	35
Tableau 3.4	Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier dans HCl 1 M contenant l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène à 298 K	36

Abréviations et symboles

Les abréviations ont généralement été indiquées sous la forme la plus couramment utilisée dans la littérature, elles sont donc souvent issues de la terminologie anglo-saxonne.

AINS : Anti-inflammatoire non stéroïdien.

E_{corr} : potentiel de corrosion

E_I : efficacité inhibitrice

ET : électrode de travail

i_{corr} : la densité de courant de corrosion

i_{inh} : la densité de courant de corrosion en présence de l'inhibiteur

Δm : la perte de masse

OCP : open circuit potential

V_{corr} : vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur

V_{inh} : vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur

β_a : pentes de Tafel anodique

β_c : pentes de Tafel cathodique

θ : taux de recouvrement

S: surface

E_a : l'énergie d'activation

K : constante de vitesse

ΔG_{ads} : l'énergie libre d'adsorption.

ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption.

ΔS_{ads} : l'entropie d'adsorption.

Introduction générale

Depuis toujours, l'être humain a utilisé divers matériaux pour répondre à ses besoins, qu'ils soient matériels ou symboliques. Il les a souvent modifiés en utilisant différentes méthodes (mécaniques, thermiques, chimiques, et biochimiques) dans un but technique, symbolique ou énergétique. Malheureusement, ces transformations ne sont pas éternelles. Prévoir le comportement à long terme des ouvrages, en particulier ceux en métal, c'est-à-dire évaluer les dommages qu'ils pourraient subir au fil du temps sous l'effet de la corrosion, constitue un défi important sur le plan économique, scientifique et environnemental [1].

Les métaux tels que l'acier font partie intégrante de notre vie au regard des nombreux domaines dans lesquels ils interviennent. Ils possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, facilement recyclables et d'un coût relativement moins élevé. Malheureusement, ils sont peu résistants à des conditions environnementales (humidité, dioxygène, pluies acides...) et aux conditions d'utilisation (contact avec des composés corrosifs). Ces dégâts causés par la corrosion présentent un coût important, même pour les pays riches. Les aciers sont particulièrement vulnérables à la corrosion. A cause du taux d'humidité très élevé en zone tropicale tout au long de l'année, le problème de la corrosion des aciers se pose avec acuité. Il est cependant possible de contrôler ou de ralentir considérablement la corrosion par diverses stratégies. Il s'agit entre autre de la protection cathodique ou anodique ou le revêtement des pièces métalliques par une couche protectrice et l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

La corrosion au sens large peut être exprimée comme la détérioration du matériau sous l'influence de l'environnement dans lequel elle se produit. Celle-ci est causée par des interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, qui provoquent des modifications des propriétés du métal, souvent accompagnées d'une altération fonctionnelle de ce dernier (modifications de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques).

La recherche d'inhibiteurs ayant la vertu d'être non toxiques a donné lieu à un grand nombre d'études sur le potentiel anticorrosif des composés organiques. Ceci est particulièrement pertinent car on pense que les inhibiteurs inorganiques sont potentiellement nocifs pour l'environnement. De nombreux composés organiques hétérocycliques ont été examinés pour évaluer leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Ces composés contiennent des hétéroatomes tels que O, N, S .., et/ou des électrons π dans leurs structures chimiques donnant généralement une bonne efficacité inhibitrice [2].

Plusieurs études récentes ont montré que l'utilisation de médicaments comme inhibiteurs verts, respectueux de l'environnement et biodégradables, donne de bons résultats en raison de la diversité de leurs groupes fonctionnels qui forment des complexes chélates insolubles avec les atomes du métal [3].

Par conséquent, le recyclage et la valorisation de médicaments périmés ont fait l'objet de nombreuses recherches. Pour des raisons économiques et environnementales, plusieurs médicaments périmés ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour différents métaux. Dans ce contexte, l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire par des médicaments périmés en milieu d'actualité.

Ce travail se propose d'évaluer les propriétés anticorrosives de produits médicamenteux périmés appartenant à la famille des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) dans un environnement acide chlorhydrique en utilisant des techniques électrochimiques. Nous avons structuré ce travail en trois chapitres. Le premier présente un rappel de l'état de l'art sur la corrosion avec un tableau récapitulatif des derniers travaux antérieurs sur l'utilisation des composés médicamenteux comme inhibiteurs de la corrosion trouvé dans la littérature. Il expose également des notions théoriques sur la corrosion et les différentes méthodes d'étude électrochimique.

Le deuxième chapitre décrit l'étude expérimentale de la présentation du matériau utilisé, le milieu choisi, les inhibiteurs sélectionnés et les techniques expérimentales employées dans notre étude. Cette étude comprend l'influence de l'augmentation de la température sur l'utilisation des inhibiteurs.

Le troisième chapitre a été consacré à la présentation et l'analyse des résultats obtenus concernant l'étude du comportement électrochimique de l'acier ainsi que l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des différents composés inhibiteurs utilisés à différentes température.

Enfin une conclusion résumera l'ensemble des travaux réalisés et les recommandations nécessaires concernant l'utilisation des inhibiteurs testés.

Chapitre 1

Généralités et données bibliographiques

1. Généralités sur la corrosion

1.1. Définition

La corrosion est un phénomène naturel de détérioration des propriétés du métal par attaque chimique ou réaction avec son environnement. Il n'est plus nécessaire de démontrer l'importance de la corrosion ; il peut affecter de nombreuses structures, en particulier celles constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques et notamment l'acier, qui sont les matériaux de base de nombreuses constructions, sont très sensibles à la corrosion lorsqu'ils sont exposés à des atmosphères humides, immergés dans de l'eau douce ou salée, plantés en terre ou exposés à des solutions plus ou moins agressives [4-5].

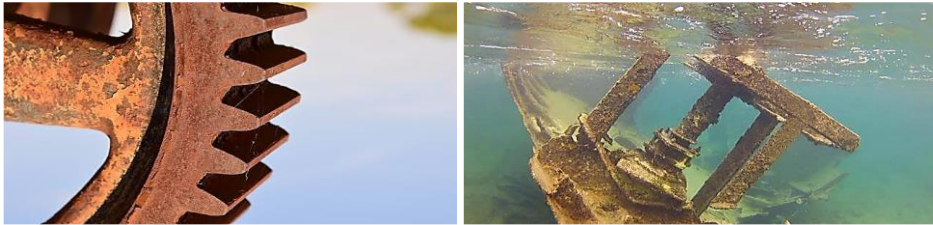


Figure 1.1 : Matériaux corrodés en contact avec son environnement [5].

1.2. Facteurs influençant la corrosion

Les facteurs influençant le processus de corrosion sont très nombreux et de natures physiques ou chimiques tels que :

- La température : la vitesse de corrosion a tendance à augmenter avec l'augmentation de la température.
- Le pH de la solution : la vitesse de corrosion de la plupart des métaux est affectée par le pH, elle favorise la corrosion galvanique des métaux et des alliages.

Pour les corrosions liées au pH, la vitesse de corrosion des métaux solubles dans l'acide tels que le fer est contrôlée par la vitesse de transport des oxydants (généralement de l'oxygène dissous) vers la surface du métal.

- Agents oxydants : les agents oxydants sont souvent de puissants accélérateurs de corrosion. Ils peuvent également retarder la corrosion par la formation sur leurs couches superficielles d'oxyde qui rend le métal plus résistant aux attaques chimiques.

- Les impuretés : les impuretés dans un flux peuvent agir comme inhibiteurs si ces derniers sont éliminés par un changement de procédé, une augmentation marquée du taux de corrosion peut se produire [6].

1.3. Les types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer par différents processus, chacun caractérisant un type particulier de corrosion. Trois types de corrosion peuvent être distingués :

1.3.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal à travers son environnement, et résulte d'une interaction hétérogène entre la phase solide et phase gazeuse sans passage de courant électrique, car ce dernier se développe dans une solution autre que l'électrolyte ou en présence de gaz (H₂, O₂, CO₂) et cette corrosion se produit à haute température et est appelée corrosion sèche [7].

1.3.2. Corrosion électrochimique

C'est le phénomène de corrosion le plus important et le plus courant, mais c'est aussi le plus dangereux pour les métaux [8]. Il en résulte une transition électronique entre un métal et une solution d'électrolyte lorsqu'il est en contact avec celui-ci (circulation d'un courant électrique) [9].

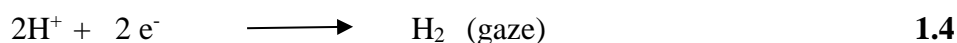
- L'oxydation de l'acier (assimilée ici à celle du fer) ;



- Réduction d'espèces oxydantes (oxygène dissous) présentes au sein de la solution :



Dans l'eau pure, les réactions cathodiques associées sont :



Les couches de produits de corrosion formées lors de la dégradation de l'acier dans de l'eau aérée agissent comme une barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau [10].

1.3.3. Corrosion biologique

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits issus de l'activité vitale de nombreux micro-organismes, qui sécrètent des substances corrosives telles que le CO_2 , le SO_2 et les acides organiques sur les métaux. Telles que les canalisations enterrées et les pipelines pétroliers [11].

1.4. Aspect morphologique de la corrosion

1.4.1. Corrosion généralisée

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [12].

1.4.2. Corrosion localisée

La corrosion locale se produit beaucoup plus rapidement dans la pièce métallique qu'ailleurs en surface (**Figure 1.2**). Elle peut se présenter sous plusieurs formes. La corrosion se déroule uniformément en tous points de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si le cours de la corrosion n'est pas uniforme, on parle de corrosion locale [13].

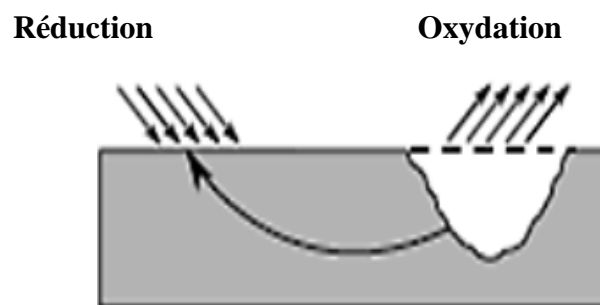


Figure 1.2 : Localisation des demi-réactions anodique ou cathodique génère corrosion généralisée [14].

1.4.2.1. Corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion localisée provoquée par certains anions, notamment les halogènes et surtout les chlorures, à la surface des métaux protégés par une fine pellicule d'oxyde. Il en résulte généralement des cavités d'un diamètre de quelques dizaines de micromètres au niveau de la surface [15].

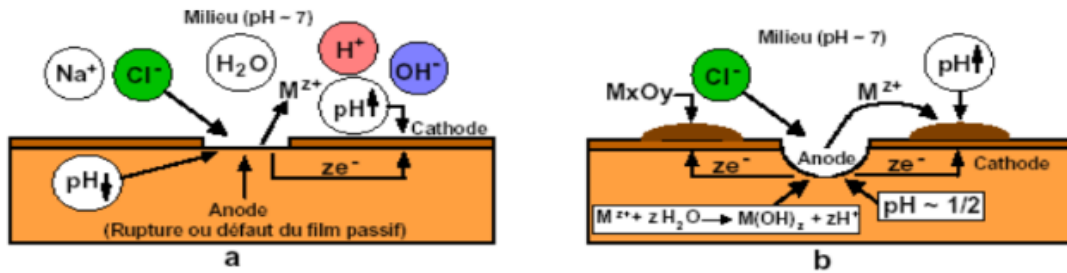


Figure 1.3 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [15].

1.4.2.2. Corrosion sélective

La raison de cette forme de corrosion est l'oxydation d'un élément de l'alliage, qui entraîne la création d'une structure poreuse en métal. Cette sorte de corrosion ne se produit que lorsque la quantité d'éléments solubles préférentiellement (qui s'oxydent) dépasse un certain niveau critique. Le cas le plus célèbre de cette forme de corrosion est la délignification des laitons [17].

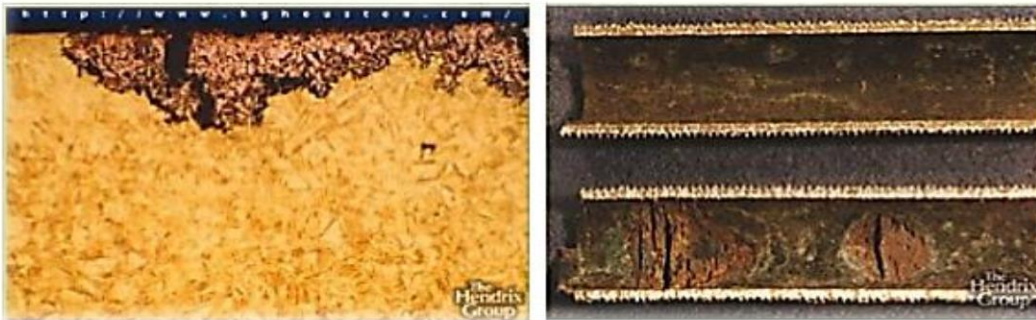


Figure 1.4 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [17].

1.4.2.3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. (Figure 1.5). Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. [18].

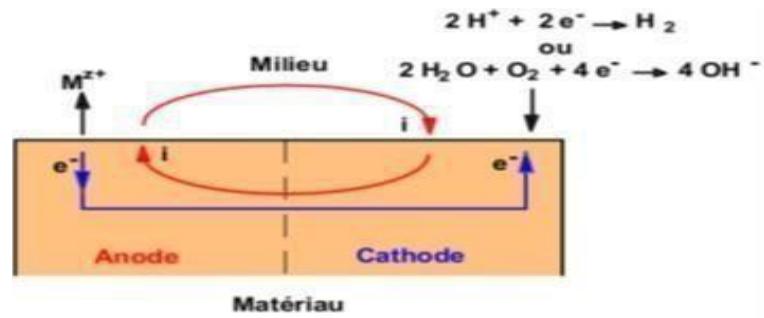


Figure 1.5 : Représentation schématique du processus de la corrosion galvanique. [18].

1.4.2.4. Corrosion caverneuse

Il se produit dans les fissures (écrous, rondelles, etc.) où la diffusion d'oxygène entre les fissures est très difficile (Figure 1.6). Cette forme de corrosion est associée à une chute du pH et à la dissolution de la couche passive précédemment formée.

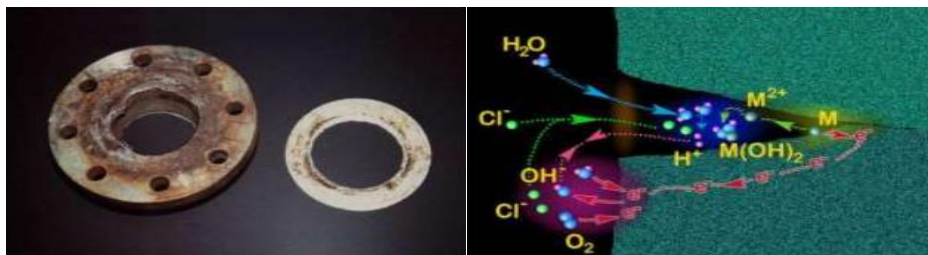


Figure 1.6 : Corrosion caverneuse [19].

1.4.2.5. Corrosion intergranulaire

Il se produit aux joints de grains. Ceci est généralement dû à la précipitation de phases ou au stade initial de la formation de produits de corrosion aux joints de grains [20].

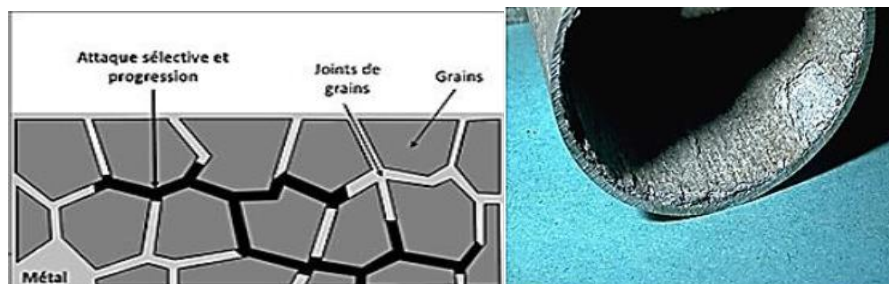


Figure 1.7 : Corrosion intergranulaire [21].

1.4.2.6. Corrosion par érosion

Il s'agit de la dégradation de la surface du matériau sous l'effet d'un frottement mécanique, souvent dû à l'écoulement rapide d'un liquide corrosif. Cela entraîne une perte d'épaisseur qui peut entraîner la déchirure de la partie affectée [22].

1.4.2.7. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous tension est une forme de fissuration métallique qui résulte de la combinaison d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [23]. Ce phénomène est extrêmement dangereux et est causé par l'interaction de trois facteurs :

- La température : la corrosion sous tension se produit rarement en dessous de 50 °C ;
- Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- La corrosivité de l'environnement : la présence de Cl^- , H_2S ou de milieux caustiques tels que le NaOH , ainsi que les milieux chlorurés, sont particulièrement propices à la corrosion sous tension.

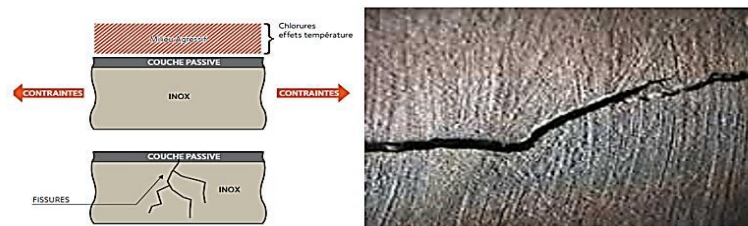


Figure 1.8 : Corrosion sous contrainte [23].

1.5. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

1.5.1 Utilisation des inhibiteurs de corrosion

Les procédés de nettoyage dans les finitions métalliques nécessitent l'utilisation des solutions acides, notamment l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, afin d'enlever les dépôts de tartre et la rouille accumulés sur les surfaces métalliques. Il est cependant possible de contrôler ou de ralentir considérablement la corrosion par diverses stratégies.

Il s'agit entre autre de la protection cathodique ou anodique ou le revêtement des pièces métalliques par une couche protectrice par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion [25, 26, 45].

1.5.2 Définition

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques ou un mélange de ces composés capables de retarder la corrosion des métaux, même lorsqu'ils sont ajoutés à de très faibles concentrations dans des environnements agressifs.

Un inhibiteur de corrosion est capable de modifier la cinétique des réactions électrochimiques entraînant la corrosion, de sorte que la vitesse du processus de corrosion ralentisse considérablement [24]. Ils réduisent la corrosion soit en agissant comme une barrière en formant une couche adsorbée, soit en retardant les processus cathodique, anodique ou les deux. L'inhibiteur de corrosion permet de protéger le métal en formant une barrière isolante, partielle ou totale, qui empêche le milieu agressif d'entrer en contact direct avec le métal [25].

1.5.3 Classification d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice et se distinguent selon plusieurs critères :

- Inhibiteurs organiques ;
- Inhibiteurs inorganiques (minéraux) ; la nature électrochimique du processus :
- Inhibiteurs anodiques ;
- Inhibiteurs cathodiques ;
- inhibiteurs mixtes Leur mode d'action :
- Inhibiteurs d'adsorption ;
- Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation) ; par domaine d'application

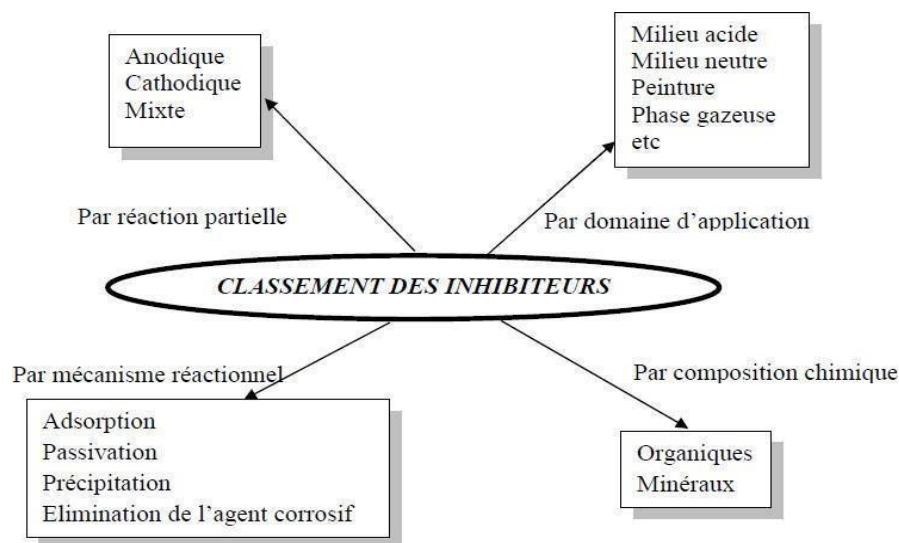


Figure 1.9 : Classement des inhibiteurs de corrosion [27].

1.5.3.1. Selon la nature chimique

❖ Inhibiteurs inorganique (minéraux)

Les minéraux sont souvent utilisés en milieu neutre, voire en milieu alcalin, mais moins souvent en milieu acide. Ces composés sont ioniques, et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes de blocage (anions ou cations). Les anions bloquants les plus importants sont les anions oxo de type MeO_4X , tels que les chromates, les molybdates, les vanadates, etc. Les cations sont principalement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions, comme l'hydroxyle [28]. Leur utilisation aujourd'hui est diminuée pour des raisons environnementales.

❖ Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques constituent un groupe important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure. Les inhibiteurs contenant du soufre sont plus efficaces que les inhibiteurs contenant de l'azote car le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur grande efficacité même à de faibles concentrations. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférable aux inhibiteurs inorganiques principalement pour des raisons d'écotoxicité [29]. Les groupes fonctionnels courants qui leur permettent de se fixer au métal sont les groupements amine ($-\text{NH}_2$), mercapto ($-\text{SH}$), hydroxyle ($-\text{OH}$) et carboxyle ($-\text{COOH}$).

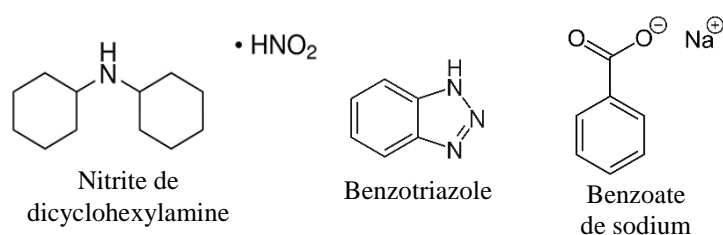


Figure 1.10 : Structure de quelques inhibiteurs organiques de corrosion.

1.5.3.2. Selon la réaction électrochimique

L'inhibiteur est dit anodique, cathodique, ou mixte, s'il traite les aspects électrochimiques de la corrosion.

❖ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques agissent au niveau des sites anodiques par formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, en diminuant la densité du courant partiel anodique et ralentissent la réaction d'oxydation partielle. La diminution de la densité de courant anodique conduit à un décalage du potentiel de corrosion dans le sens positif [30].

❖ Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs agissent au niveau des sites cathodiques, réduisant la densité du courant partiel cathodique et ralentissant la réaction cathodique (site de réduction du proton H en milieu acide) (**Figure 1.11**).

La diminution de la densité de courant cathodique conduit à un décalage du potentiel de corrosion dans le sens négatif [31]. Ce sont des cations qui peuvent se déplacer vers la surface de la cathode, formant des films collants et denses lorsqu'ils sont déposés sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes.

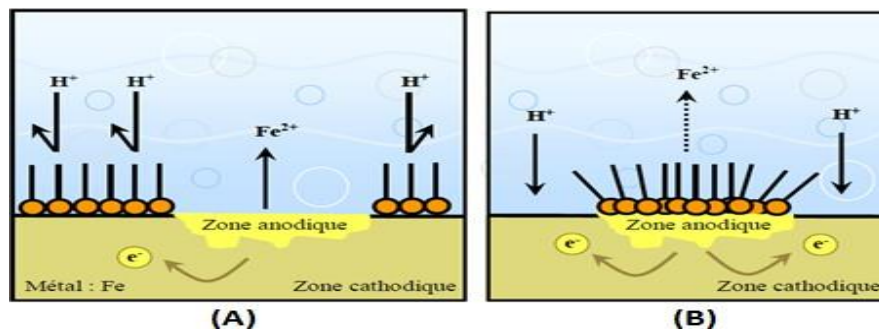


Figure 1.11 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodique interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [31].

❖ Les inhibiteurs mixtes

De nombreux inhibiteurs et principalement des préparations organiques ont pour effet de ralentir les réactions anodiques et cathodiques de corrosion. Leur efficacité est étroitement liée à leur capacité à adsorber et recouvrir les surfaces métalliques et à la nature de l'électrolyte. La **Figure 1.12** montre clairement l'effet de ces trois types d'inhibiteurs sur l'évolution du potentiel de corrosion dans les courbes de polarisation [32].

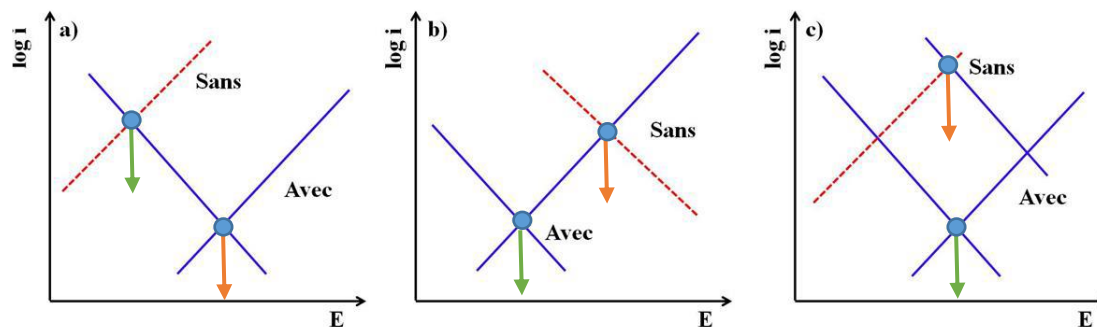


Figure 1.12 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion (a) anodique, (b) cathodique, (c) mixtes [33].

1.5.3.3. Selon leur domaine d'application

Les agents anticorrosion sont classés en fonction du type de milieu dans lequel ils sont utilisés (aqueux, organique ou gazeux). Dans les milieux aqueux à pH acide, les inhibiteurs sont employés pour prévenir les attaques chimiques de l'acier lors du détartrage ou du décapage. Dans les milieux aqueux à pH neutre ou alcalin, ils sont destinés à protéger les conduites des circuits de refroidissement. Dans les milieux organiques, les inhibiteurs sont principalement ajoutés aux lubrifiants pour moteurs, à l'essence ou aux peintures. Dans les milieux gazeux, ils sont utilisés pour protéger temporairement les objets métalliques lors de leur transport et de leur stockage [34]. Pour cela, des composés organiques à haute pression de vapeur sont souvent utilisés.

1.5.3.4. Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu

❖ Les inhibiteurs agissant par adsorption

Ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques avec au moins un centre capable d'échanger des électrons avec un atome métallique, tels que des hétéroatomes, des noyaux benzéniques, etc. l'effet inhibiteur de ces substances organiques dépend de leur capacité d'adsorption à la surface des métaux et de leur orientation à la surface [35].

❖ Les inhibiteurs agissant par passivation

Certains inhibiteurs oxydatifs provoquent une passivation spontanée du métal en formant des films passifs entre la surface corrodée et les molécules inhibitrices, réduisant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, il est nécessaire de maintenir une concentration d'inhibiteur appropriée et de contrôler les conditions hydrodynamiques pour obtenir une protection efficace.

Les antioxydants les plus efficaces, comme les chromates et les nitrites, sont moins utilisés en raison de leur toxicité. Ils sont souvent remplacés par des molybdates ou des silicates [36].

❖ Les inhibiteurs agissant par précipitation

Certains agents inhibiteurs entraînent la création de couches minces en raison de la précipitation de sels minéraux ou de composés organiques peu solubles. Ces couches limitent l'accès de l'oxygène à la surface et, par ailleurs, elles entravent partiellement la dissolution anodique.

1.6. Les type d'adsorptions

Selon les valeurs des énergies de liaisons adsorbant/adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique [37].

1.6.1. Adsorption physique

L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals, entre les espèces chimiques adsorbées et la surface. C'est un phénomène réversible, n'implique aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50 kJ mol^{-1} , ce qui est comparable à la condensation d'un gaz.

1.6.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est le principal type d'interaction inhibiteur-métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées sont en contact direct avec la surface métallique. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique implique le transfert ou le partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vides de la surface métallique. Cela permet la formation de liens de coordination. La chimie adsorption est un phénomène irréversible et spécifique à chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température, caractérisé par une énergie d'activation élevée. Le collage par transfert d'électrons dépend évidemment de la nature du métal à protéger [38].

1.7. Inhibiteurs verts et respectueux pour l'environnement

Compte tenu de la grande attention accordée aux inhibiteurs verts dans l'industrie et vue de leur non-toxicité et de leur efficacité dans la lutte contre la corrosion, de nombreux composés organiques ont été étudiés pour évaluer leur potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les recherches ont montré que les composés organiques contenant des atomes de N, S et O ont une efficacité inhibitrice significative, mais la plupart d'entre eux sont coûteux et toxiques pour les

êtres vivant [39,40]. Ces effets indésirables ont stimulé la recherche de nouveaux inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement (les inhibiteurs verts) qui peuvent remplacer partiellement ou totalement les inhibiteurs inorganiques tout en offrant des propriétés inhibitrices efficaces vis-à-vis des métaux et des alliages. Les inhibiteurs verts de corrosion sont constitués de substances biodégradables et ne renferment aucun métal lourd ni autre composé toxique. Ils englobent les médicaments, les extraits naturels de plantes ainsi que les liquides ioniques.

1.7.1. Les extraits de plantes

Les végétaux ont été identifiés comme étant des sources de composés naturels, avec certains possédant des structures moléculaires complexes et des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. La plupart des composés présents dans des extraits végétaux sont principalement utilisés dans l'industrie pharmaceutique et les biocarburants [41]. L'utilisation de substances naturelles est avantageuse car elles sont biodégradables, écologiques, peu coûteuses et largement disponibles. Par conséquent, de nombreux groupes de recherche ont étudié les produits végétaux pour leur utilisation en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les métaux et autres alliages dans différents environnements corrosifs [42].

1.7.2. Utilisation des médicaments comme inhibiteurs de la corrosion

La plupart des substances inhibitrices organiques sont nocives, excessivement coûteuses et nuisibles pour l'environnement. Cela incite à la recherche d'inhibiteurs de corrosion qui soient écologiques et plus abordables [43]. Ces dernières années, de nombreuses études ont mis en évidence que l'adsorption des inhibiteurs de corrosion sur la surface des métaux dépend principalement de leurs propriétés physico-chimiques, telles que les groupes fonctionnels et la densité électronique. Dans ce contexte, les composés pharmaceutiques attirent l'attention en raison de leur caractère respectueux de l'environnement, de leur structure comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels polaires (contenant des atomes de N, O et S) et de leurs noyaux aromatiques. Par conséquent, ils ont été proposés pour remplacer les inhibiteurs de corrosion toxiques traditionnels [44].

Les médicaments employés en tant qu'agents inhibiteurs de corrosion pour l'acier dans divers milieux acides. Les aciers et leurs alliages ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur utilisation répandue dans l'industrie. De ce fait, plusieurs études ont été publiées dans la littérature sur la prévention de la corrosion de l'acier commun par l'intermédiaire de médicaments dans divers milieux acides.

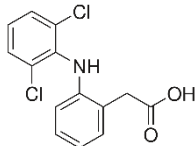
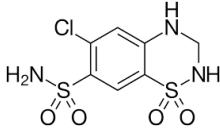
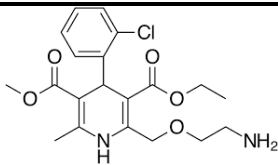
Après la date limite d'utilisation, les médicaments conservent au moins 90% de leurs propriétés d'origine, mais leur utilisation médicale est restreinte en raison de contraintes professionnelles et de responsabilité [46].

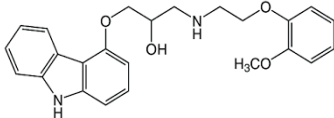
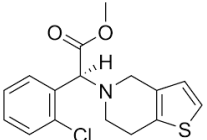
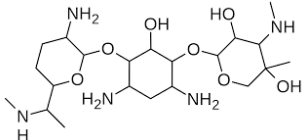
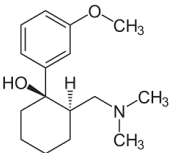
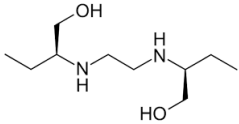
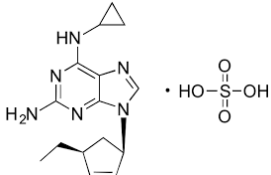
Pour ces raisons et d'autres raisons économiques, des recherches récentes ont été menées pour exploiter les médicaments périmés. L'utilisation de médicaments périmés comme inhibiteurs de corrosion peut résoudre des problèmes environnementaux et économiques :

- ✓ Limiter la pollution de l'environnement par les composés pharmaceutiques.
- ✓ Réduire les coûts d'élimination.
- ✓ Diminuer la charge financière de la corrosion grâce à l'utilisation de médicaments comme inhibiteurs.

Les médicaments périmés ont fait l'objet de plusieurs recherches pour inhiber la corrosion de l'acier ordinaire dans des milieux acides [47]. Les résultats d'autres études sur l'inhibition de la corrosion par les médicaments périmés dans le milieu acide sont rapportés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1. Utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide.

Inhibiteur à base de médicament	Structure chimique	Métal	Milieu corrosif	Remarque
Diclofénac [48]		Acier ordinaire	HCl 1 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité inhibitrice 87,2% est obtenue à 2,5 %
Hydrochloro-thiazide [49]		Acier au carbone	HCl 2 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité inhibitrice 81,8% est obtenue à 15 10 ⁻⁵ M
Amlodipine [50]		Acier au carbone	HCl 1 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité inhibitrice 84% est obtenue à 250 ppm

Carvédilol [51]		Acier ordinaire	HCl 1 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité inhibitrice 98,1% est obtenue à $1,6 \cdot 10^{-6}$ M
Clopidogrel [52]		Acier au carbone	HCl 2 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité de 86,4% à 250 ppm
Gentamicine [53]		Acier ordinaire	HCl 1 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité inhibitrice 90% est obtenue à 0,9% (v/v)
Tramadol [54]		Acier ordinaire	HCl 1 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité de 96,12% est obtenue à 100 ppm
Ethambutol [55]		Acier ordinaire	HCl 0,5 M	Inhibiteur mixte. Une efficacité de 97,6% à 1000 ppm
Abacavir sulfate [56]		Acier ordinaire	HCl 1M	Inhibiteur mixte. Une efficacité inhibitrice 95,36% est obtenue à 400 ppm

1.8. Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour comprendre les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Pour cela, le taux de recouvrement (θ) est calculé, en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Plusieurs types d'isothermes d'adsorption, à savoir : Frumkin, Temkin, Langmuir, Freundlich, ont été testés selon leurs équations respectives :

$$\text{Frumkin} \quad \frac{\theta}{1-\theta} e^{(-2\alpha\theta)} = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad 1.5$$

$$\text{Temkin} \quad e^{-2\alpha\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad 1.6$$

$$\text{Freundlich} \quad \log \theta = \log k_{ads} + n \log C \quad 1.7$$

Où K_{ads} : constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte ;

Θ : taux de recouvrement sur le métal ;

n : paramètre d'interaction moléculaire [57].

1.8.1. L'isotherme de Langmuir

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés, le plus répandu, est l'isotherme de Langmuir, qui est généralement considéré pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de l'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, ce modèle néglige toutes les interactions entre les particules adsorbées [60]. Le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation (1.8).

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad 1.8$$

Cette équation indique que les constantes de vitesse chimique des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ , et aussi qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad 1.9$$

Où C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption-désorption obtenue par la régression linéaire de l'isotherme de Langmuir.

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) peut être reliée à l'énergie libre d'adsorption standard (ΔG_{ads}) à l'équilibre par l'équation (1.10) :

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad 1.10$$

Dans cette équation, R est la constante universelle des gaz ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température (K) et C_{H_2O} est la concentration molaire de l'eau ($C_{H_2O} = 55,5$). Une ligne droite a été obtenue lorsque nous avons tracé C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} suggérant que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir [61]. A partir de l'interception de la droite sur l'axe C_{inh}/θ , on peut calculer la valeur de K_{ads} , qui sont liés à l'énergie libre standard d'adsorption. L'énergie d'adsorption libre standard (ΔG_{ads}°) est calculée à l'aide de l'équation (1.11) :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(C_{H_2O} \times K_{ads}) \quad 1.11$$

Le fait que l'énergie d'adsorption libre standard est négative implique que l'inhibiteur s'adsorbe spontanément sur la surface métallique [62].

Chapitre 2

Techniques et conditions expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation de différentes méthodes opératoires utilisées pour atteindre l'objectif de notre approche expérimentale. Etant donné que le but principal de notre étude est l'évaluation du comportement de quelques anti-inflammatoires non stéroïdiens sur la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique en présence et en absence d'inhibiteurs de corrosion, deux techniques d'analyse ont été utilisées à savoir : la méthode gravimétrique et la polarisation potentiodynamique. Ces tests seront suivis par une étude thermodynamique afin de permettre d'avoir le maximum d'informations sur le mécanisme d'adsorption pour expliquer le mode d'action des médicaments testés sur la surface métallique.

2.1. Conditions expérimentales

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est l'acier 403 dont la composition chimique est donnée dans le tableau 2.1. Cette analyse a été réalisée au niveau du laboratoire d'analyse du complexe sidérurgique de Bellara de l'Algerian Qatari Steel (AQS) en utilisant un spectromètre d'émission optique.

Tableau. 2.1 : Composition chimique de l'acier en % massique

Elément	C	P	S	Cu	Mn	Si	Mo	Ni	Cr	Fe
Teneur (%)	0,06	0,06	0,46	0,65	2,98	0,82	0,36	11,78	11,72	balance

La barre de l'acier utilisée est coupée sous forme des coupons cylindriques et lié à un fil conducteur puis enrobées par une résine thermodurcissable inerte chimiquement afin d'obtenir une surface de contact de 1 cm². L'enrobage est réalisé dans des moules en plastique et laissé à l'air libre pour permettre à la résine de se solidifier. Afin d'obtenir des résultats fiables, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement qui consiste à un polissage de la surface par un papier abrasif de granulométrie de grade 60, 100, 300, 400 et 1000, suivie d'un rinçage avec de l'eau distillée puis un dégraissage dans l'acétone.

L'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), appartenant au groupe des propioniques, dérivé de l'acide arylcarboxylique, possédant des propriétés qui peuvent être exploitées avantageusement comme inhibiteur de corrosion.

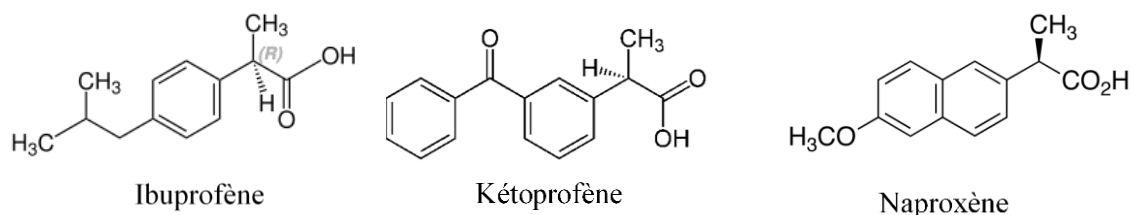


Figure 2.1 : Structure chimique des inhibiteurs utilisés

Pour les trois médicaments testés (ibuprofène, kétoprofène et naproxène), nous avons utilisé la solution d'acide chlorhydrique 1 M. La gamme de concentrations utilisée varie de 10^{-5} à 10^{-3} M pour les différents médicaments. Cette gamme de concentrations a été déterminée après une étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

2.2. Techniques expérimentales

2.2.1. La gravimétrie (perte de masse)

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas un appareillage important, seulement une balance analytique précise à quatre chiffres décimaux. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) d'un échantillon de surface (S) pendant un temps (t) lorsqu'il est immergé dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est obtenu à partir de la réaction Suivante : [57].

$$V_{corr} = \left(\frac{\Delta m}{S \times t} \right) \quad (\text{mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}) \quad 2.1$$

Avec : $\Delta m = m_1 - m_2$

m_1 : masse de l'échantillon avant l'immersion (g)

m_2 : masse de l'échantillon après l'immersion (g)

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

t : temps d'immersion (h)

Le pouvoir protecteur des films formés caractérise l'efficacité inhibitrice (E_I), c'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur est donnée par l'équation (2.4) :

$$E_I (\%) = \left(\frac{V_{corr} - V_{corr/inh}}{V_{corr}} \right) \times 100 \quad 2.2$$

Où V_{corr} , $V_{corr/inh}$ représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les coupons de l'acier sont pesés avant et après l'immersion dans la solution d'acide chlorhydrique. Pour chaque médicament, cinq concentrations sont étudiées. La variation de la masse est déterminée une période d'immersion allant de 24 h à 168 h dans la solution corrosive, après addition de différentes concentrations des médicaments testés. La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sont déterminées à température constante.

2.1.2. Méthodes électrochimiques

L'avantage des méthodes électrochimiques est qu'elles sont assez rapides en termes de temps de mesure et peuvent fournir non seulement des informations sur la résistance à la corrosion, mais également d'autres informations qui peuvent aider à concevoir des inhibiteurs de corrosion [58]. L'étude électrochimique du comportement de l'acier en milieu corrosif en absence ou en présence d'inhibiteur est essentiellement basée sur les courbes de polarisation et les lignes de Tafel.

Les expériences électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat de marque *Solartron 1287*, piloté par un ordinateur, d'un bain mari constitué d'une résistance chauffante et d'un thermomètre permettant de contrôler la température. Le traitement des données a été réalisé par un logiciel type *CorrWare*® permettant de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ainsi que les tracés des courbes de polarisation électrochimiques. Le montage est schématisé par la Figure 2.2.



Figure 2.2 : Dispositif de mesure électrochimique

La cellule cylindrique de mesure électrochimique utilisée est, à double paroi en verre pyrex d'une capacité de 100 ml. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée par l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée. Cette cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes à savoir :

- Une électrode de travail (ET) en acier d'une surface carrée mesurant 1 cm^2 .
- Une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine (CE)
- Une électrode de référence au calomel saturée $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$ (ECS). Elle présente un potentiel de $+0,241\text{ V}$ par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

L'électrode de travail a été placée au fond de la cellule à trois électrodes en face de la contre électrode (Figure 2.3).

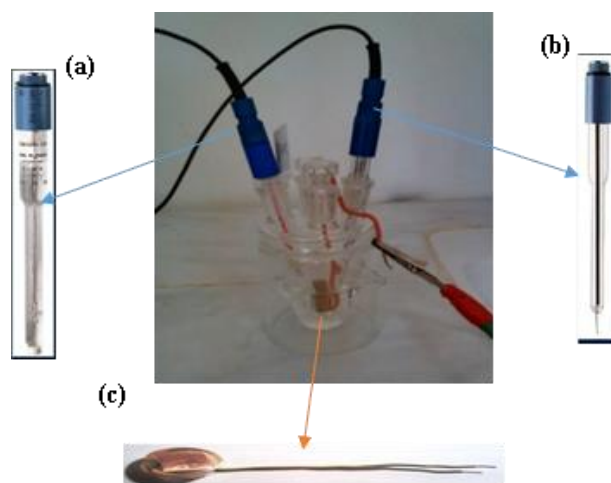


Figure 2.3 : Cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de référence (a), une contre-électrode (b) et une électrode de travail (c)

Cette valeur de la vitesse de balayage permet d'une part d'avoir une approche valable de l'état stationnaire et d'autre part elle épargne la modification du milieu corrosif et l'éventuelle détérioration de la surface de l'électrode de travail. Le domaine du potentiel exploré est de -800 à $+200$ mV/ECS.

Les mesures ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 25 à 45 °C. Le tracé des courbes intensité-potentiel permet la détermination du potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) de Tafel.

L'efficacité inhibitrice a été déterminée à l'aide d'une méthode électrochimique basée sur l'exploitation des courbes courant-potentiel stationnaire en mode potentiodynamique dans le domaine anodique et cathodique.

Pour la détermination expérimentale des paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}), la représentation logarithmique de la densité de courant est généralement préférée car elle met l'accent sur la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel en [59].

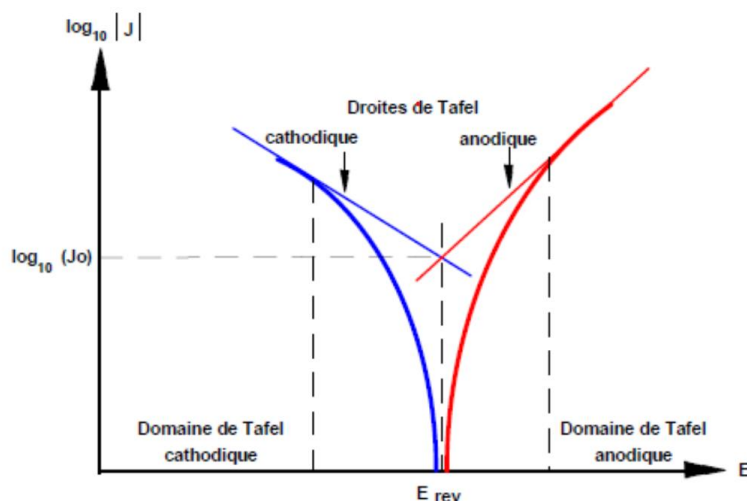


Figure 2.4 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

L'extrapolation de la droite de Tafel cathodique et anodique au potentiel de corrosion, pendant la polarisation directe, fournit la densité de courant de corrosion (i_{corr}) (**Figure 2.4**).

Cette méthode est partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2,3}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,3}{b_c} \eta\right) \right) \quad 2.5$$

Où ;

i_a et i_c : les densités de courant partiel anodique et cathodique respectivement ;

i_{corr} : la densité de courant de corrosion ($A. cm^{-2}$) ;

F : la constante de Faraday ;

R : la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8,314 J. K^{-1}.mol^{-1}$);

T : la température absolue (K) ;

n : le nombre d'électrons transférés ;

α : coefficient de transfert de charge ;

b_a et b_c : les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2,3.R.T}{(1-\alpha).n.F} \quad 2.6$$

$$b_c = \frac{2,3.R.T}{\alpha.n.F} \quad 2.7$$

Dans ce cas, après simplification de la relation de Butler-Volmer, l'obtention d'une nouvelle relation, entre la surtension de l'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, a été nommée la loi de Tafel :

$$\text{Log } i = a + \frac{\eta a}{b_a} \quad \text{pour la branche anodique} \quad 2.8$$

$$\text{Log } i = a + \frac{\eta c}{b_c} \quad \text{pour la branche cathodique} \quad 2.9$$

Où ; a est une constante.

L'efficacité d'un inhibiteur peut être évaluée à partir de la connaissance du courant de corrosion du métal dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur en utilisant l'équation (2.10). Le taux de couverture de surface θ est donné par l'équation (2.11).

$$E_I (\%) = \left(\frac{I_{corr} - I_{corr/inh}}{I_{corr}} \right) \times 100 \quad \mathbf{2.10}$$

Où I_{corr} et $I_{corr/inh}$ représentent respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

$$\theta = \frac{E_I}{100} \quad \mathbf{2.11}$$

Chapitre 3

Résultats et discussion

Dans cette partie de notre travail, les trois médicaments périmés (ibuprofène, kétoprofène, et naproxène) ont été testés pour leur effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans un milieu corrosif d'acide chlorhydrique. Nous avons utilisé deux techniques expérimentales indépendantes ; la méthode gravimétrique et la méthode de polarisation potentiodynamique.

3.1 Etude gravimétrique

Dans cette étude, des mesures de perte de masse ont été effectuées dans un milieu HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs, pour les trois médicaments étudiés, à 298 K et pour des temps d'immersion allant de 24 à 168 h. La figure 3.1 représente la variation de la vitesse de corrosion à différents temps d'immersion de l'acier dans le milieu corrosif en présence et en absence de différentes concentrations de l'inhibiteur.

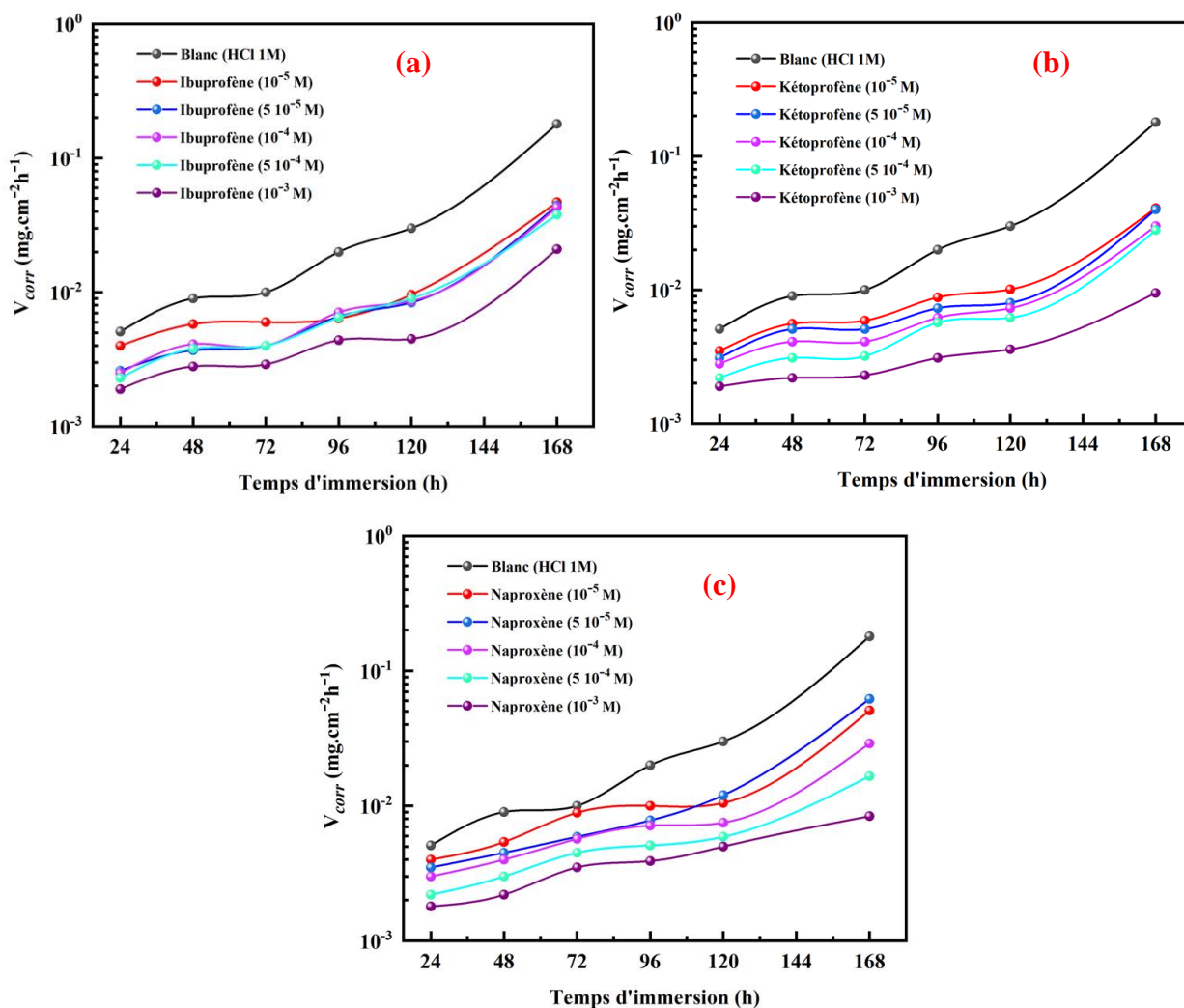


Figure 3.1 : Effet du temps d'immersion sur de la vitesse de corrosion de l'acier en présence de (a) ibuprofène, (b) kétoprofène, (c) naproxène en milieu HCl 1 M

Les résultats montrent clairement que les trois médicaments : ibuprofène, kétoprofène, et naproxène inhibent la corrosion de l'acier dans le milieu acide pour toute la gamme de concentrations utilisées dans cette étude. En revanche, la vitesse de corrosion de la solution à blanc (en absence de l'inhibiteur) augmente considérablement avec le temps d'immersion, atteint sa valeur maximale de $0,18 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ au septième jour. Plus précisément, même pour des valeurs plus faibles de concentrations en inhibiteur (10^{-5} M), un taux de corrosion divisé par trois est observé après 168 h d'immersion par rapport à l'échantillon à blanc pour les trois médicaments testés. En effet, la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre sa valeur minimale de $0,021 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour l'ibuprofène, $0,0095 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour le kétoprofène et $0,0084 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour le naproxène après une période d'immersion de sept jours à la concentration optimale (10^{-3} M).

L'efficacité inhibitrice de l'acier dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur pour une concentration optimale des médicaments testés (10^{-3} M) est présentée dans la figure 3.2.

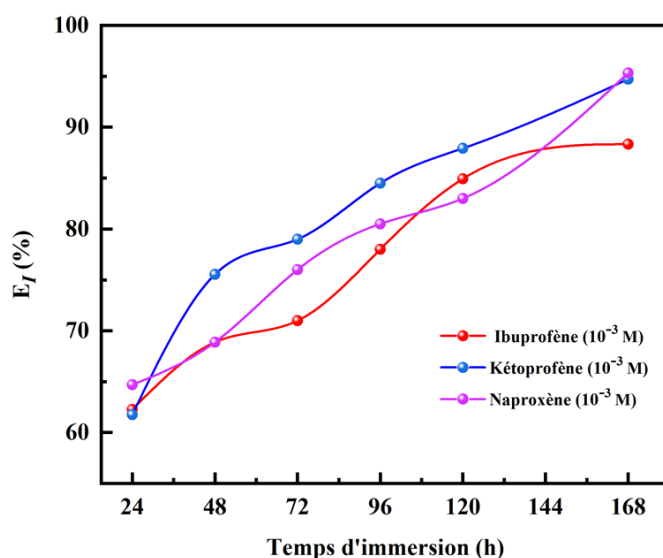


Figure 3.2 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier en présence des trois médicaments en milieu HCl 1 M à la concentration optimale

A la lumière de ces résultats, il apparaît que les deux médicaments, naproxène et kétoprofène ont un pouvoir inhibiteur plus important que l'ibuprofène. En effet, à la concentration de 10^{-3} M , le naproxène et le kétoprofène présentent respectivement une efficacité maximale de 95,33 et 94,72 %, alors que l'efficacité de l'ibuprofène ne dépasse pas 88 % pour la même concentration après une période d'immersion de sept jours.

3.2 Etudes électrochimiques

3.2.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

L'essai du potentiel libre (OCP) permet de connaître le temps d'immersion nécessaire pour établir les conditions de régime permanent, ce qui est essentiel pour l'essai de la polarisation.

La figure 3.3 présente l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps d'immersion pour les trois médicaments étudiés. Les courbes obtenues pour la concentration de 10^{-3} M ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur (HCl 1 M).

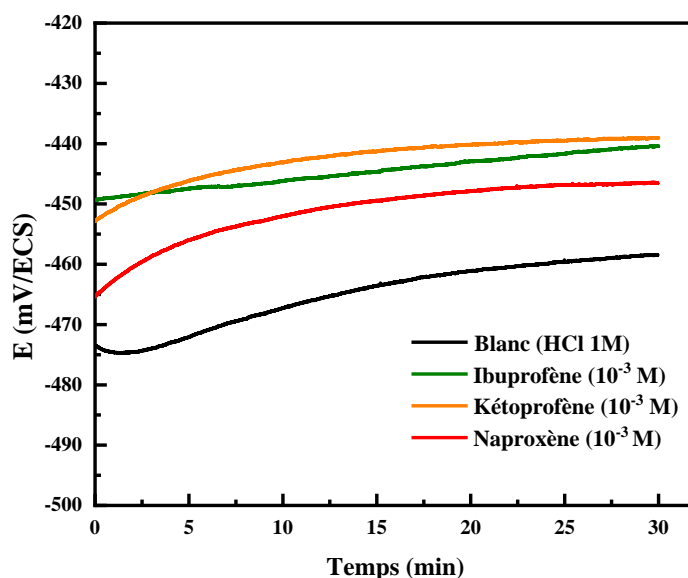


Figure 3.3 : Suivi du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1 M avec et sans inhibiteurs

En absence de l'inhibiteur, et pendant les premiers moments d'immersion, une chute légère du potentiel en circuit ouvert vers des valeurs négatives se produit, puis il commence à se stabiliser, jusqu'à atteindre une valeur stable. Ce comportement est probablement dû à la dissolution de l'acier dans le milieu agressif.

En présence de l'ibuprofène et du kétoprofène, le potentiel de corrosion (E_{corr}) tend à se stabiliser à une valeur de -450 mV/ECS après 30 minutes d'immersion. Lorsque les essais sont conduits en présence du naproxène, on observe un léger déplacement de E_{corr} vers des valeurs plus négatives.

3.2.2 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes courant-potentiel résultant de la polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1 M, en absence et en présence de différentes concentrations des médicaments étudiés sont présentées dans la figure 3.4.

Les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}) ont été calculés à partir de l'intersection des pentes de Tafel anodique et cathodique des courbes de polarisation. Les paramètres électrochimiques respectifs, y compris la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (E_I %) sont présentés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel de l'acier dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations des médicaments

Inhibiteur	C (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	θ	E_I (%)
Blanc	--	441	9,24	--	--
Ibuprofène	10^{-5}	408	2,41	0,7392	73,92
	$5 \cdot 10^{-5}$	407	1,86	0,7987	79,87
	10^{-4}	409	1,51	0,8366	83,66
	$5 \cdot 10^{-4}$	423	1,25	0,8647	86,47
	10^{-3}	415	0,72	0,9221	92,21
Kétoprofène	10^{-5}	411	2,44	0,7359	73,59
	$5 \cdot 10^{-5}$	407	1,32	0,7305	73,05
	10^{-4}	402	1,27	0,8625	86,25
	$5 \cdot 10^{-4}$	421	1,02	0,8896	88,96
	10^{-3}	413	0,69	0,9253	92,53
Naproxène	10^{-5}	419	1,92	0,7922	79,22
	$5 \cdot 10^{-5}$	417	1,67	0,8192	81,92
	10^{-4}	436	1,54	0,7576	83,33
	$5 \cdot 10^{-4}$	438	1,06	0,8853	88,53
	10^{-3}	435	0,78	0,9156	91,56

L'efficacité inhibitrice (E_I) de ces inhibiteurs organiques augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, atteignant 92,21%, 92,53% et 91,56% à 10^{-3} M pour l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène respectivement.

Les données du tableau 3.1 montrent que lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue de manière significative, jusqu'à atteindre les valeurs minimales à la concentration de 10^{-3} M pour les trois médicaments.

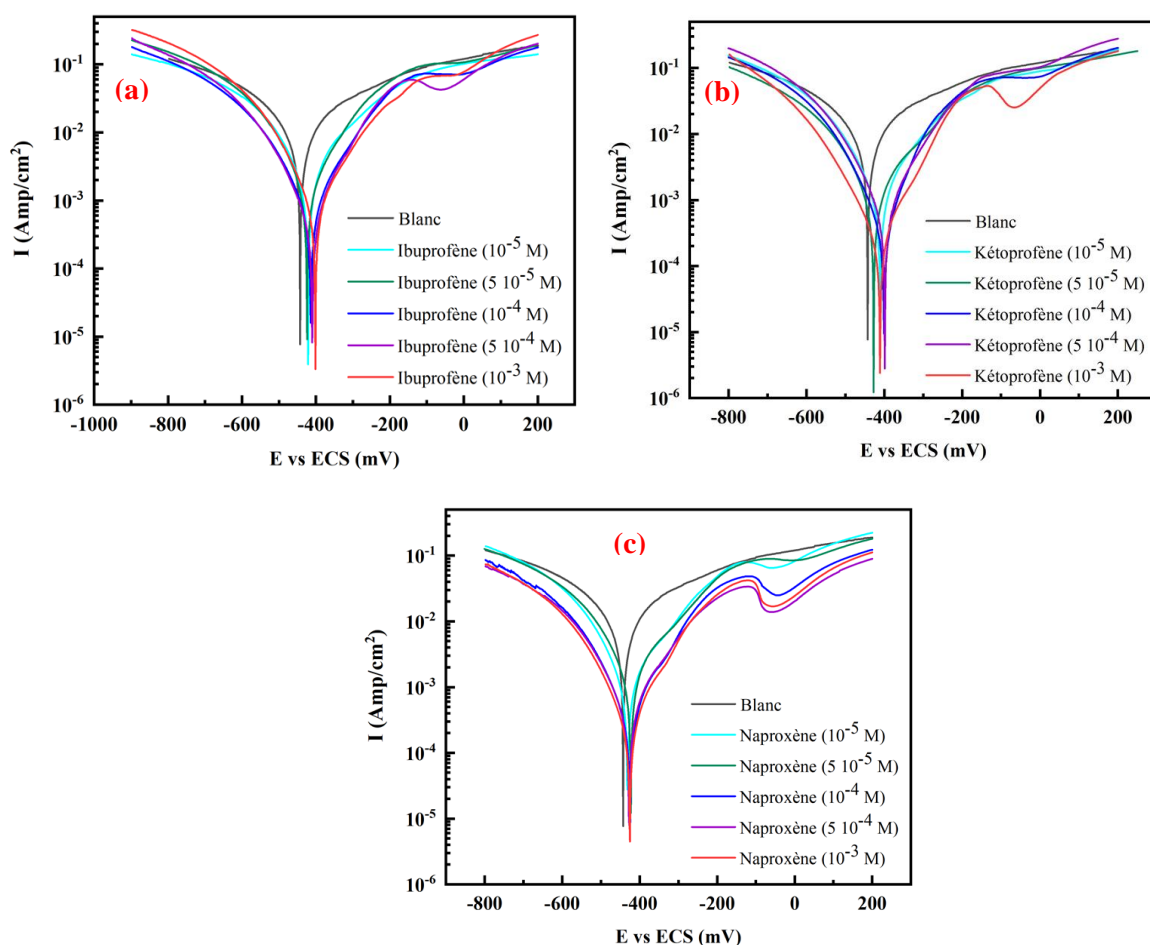


Figure 3.4 : Courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1 M contenant les médicaments : (a) ibuprofène, (b) kétoprofène, (c) naproxène à différentes concentrations

Le paramètre θ , qui représente le taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices, a été déterminé comme indiqué dans le chapitre 2, par l'équation (2.4). Bien évidemment, θ augmente avec l'augmentation de la concentration en médicaments.

En général, une première analyse de ces courbes, montre que les réactions sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. En effet, les réactions anodique et cathodique d'un acier dans une solution acide aérée sont caractérisées par l'oxydation de l'acier et par la réduction de l'hydrogène dissous dans le milieu.

On relève donc, que nos médicaments, réduisent à la fois la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge cathodique en hydrogène. Le phénomène d'inhibition observé est, généralement, décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'électrode. Ce qui suggère que les molécules inhibitrices forment une couche barrière adsorbée sur la surface de l'acier en bloquant ainsi le processus de corrosion. L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physico-chimiques responsables des phénomènes de corrosion. De plus, les courbes de polarisation ont révélé que les trois médicaments agissent essentiellement comme inhibiteurs mixte avec une prédominance du caractère anodique.

On note d'après nos résultats, que les trois médicaments périmés ; ibuprofène, kétoprofène et le naproxène pourraient être considérés comme de bons inhibiteurs verts de corrosion de l'acier en milieu acide.

3.2.3 Effet de la température

L'effet de la température sur le comportement de l'acier en présence de trois médicaments a été étudié dans un intervalle de température allant de 25 à 45°C après un temps d'immersion 60 minutes. Nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier avec et sans addition des inhibiteurs en milieu HCl 1 M, afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le pouvoir inhibiteur des médicaments. En effet, une augmentation de la température favorise le phénomène de désorption des inhibiteurs ce qui entraîne la dissolution de l'acier. Le tableau 3.2 répertorie l'effet de la température sur la densité de courant de corrosion et l'efficacité inhibitrice, respectivement en absence et en présence de la concentration optimale des médicaments testés (10^{-3} M). D'après les résultats du tableau, nous pouvons retirer les remarques suivantes :

- En absence des inhibiteurs, le potentiel de la corrosion varie avec l'accroissement de la température dans tout le domaine de température étudié (**Tableau 3.2**). De plus, la densité de courant augmente d'une manière régulière avec l'augmentation de la température, confirmant une dissolution rapide de l'acier.

- En présence des inhibiteurs : l'augmentation de la température provoque un léger accroissement des valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) de 298 K à 318 K. Néanmoins, cette augmentation du courant de corrosion est plus faible que celle obtenue en absence des inhibiteurs. De plus, l'accroissement de la température induit une faible augmentation de l'efficacité inhibitrice pour le kétoprofène, l'ibuprofène et le naproxène. En effet, ce résultat suggère que ces composés organiques agissent à la fois par adsorption chimique avec les interactions de type donneur-accepteur avec la surface métallique [63].

Tableau 3.2 : Paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans HCl 1 M

Inhibiteur	T (K)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	θ	E_I (%)
Blanc	298	441	9,24	--	--
	303	442	12,21	--	--
	313	445	23,35	--	--
	318	446	28,48	--	--
Ibuprofène	298	415	0,72	0,9221	92,21
	303	442	0,96	0,9214	92,14
	313	446	1,72	0,9263	92,63
	318	446	2,14	0,9248	92,48
Kétoprofène	298	413	0,69	0,9253	92,53
	303	442	0,90	0,9263	92,63
	313	444	1,56	0,9332	93,32
	318	445	2,02	0,9290	92,90
Naproxène	298	435	0,78	0,9156	91,56
	303	443	1,05	0,9140	91,40
	313	416	1,83	0,9216	92,16
	318	450	2,42	0,9150	91,50

Dans notre cas, l'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de l'adsorption, en augmentant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés organiques testés. Ces interactions résistent à l'agitation thermique et sont difficiles à rompre dans l'intervalle de température étudiée.

Ces résultats confirment que les trois médicaments inhibent la corrosion dans l'intervalle de température étudié. En effet, l'inhibiteur présente un pouvoir protecteur assez satisfaisant jusqu'à 45°C.

3.2.3.1 Paramètres d'activation

Pour obtenir plus de détails sur le processus de corrosion, les paramètres cinétiques d'activation tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie (ΔH_a^0) et l'entropie (ΔS_a^0) ont été évalués selon les formules alternatives de l'équation d'Arrhenius (3.1) ; (3.2).

$$\ln(I_{corr}) = \ln(A) + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.1)$$

$$\ln\left(\frac{I_{corr}}{T}\right) = \ln\frac{R}{N h} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (3.2)$$

Où I_{corr} : est la densité de courant de corrosion.

A : est le facteur d'Arrhenius.

E_a : est l'énergie d'activation.

T : est la température absolue.

R : est la constante des gaz parfaits.

N : est le nombre d'Avogadro.

h : est la constante de Plank.

ΔH_a : est l'enthalpie d'activation.

ΔS_a : est l'entropie d'activation.

La représentation graphique de $\ln I_{corr}$ et $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différents médicaments est donnée par les figures 3.5 et 3.6. Les droites obtenues sont linéaires dont le coefficient de régression est proche de l'unité et qu'elles obéissent à la loi d'Arrhenius aussi bien en absence qu'en présence des médicaments. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs des E_a , ΔH_a et ΔS_a . Les valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives à ces inhibiteurs tirées à partir des figures 3.5 et 3.6 et celles obtenues en se servant de la relation (7), sont données dans le tableau 3.3.

L'analyse des données a révélé que les valeurs de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs en question sont supérieures à celle correspondante à HCl seul. La diminution de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur peut être attribuée au processus de la

chimisorption. Plusieurs études ont rapporté qu'une diminution de l'énergie d'activation de corrosion (E_a) en présence d'inhibiteur par rapport à son absence, est fréquemment interprétée par la formation d'un film d'adsorption de nature chimique, ce qui entraîne à une augmentation de l'efficacité de l'inhibition ($E_{a(\text{blanc})} < E_{a(\text{inh})}$) [64-66].

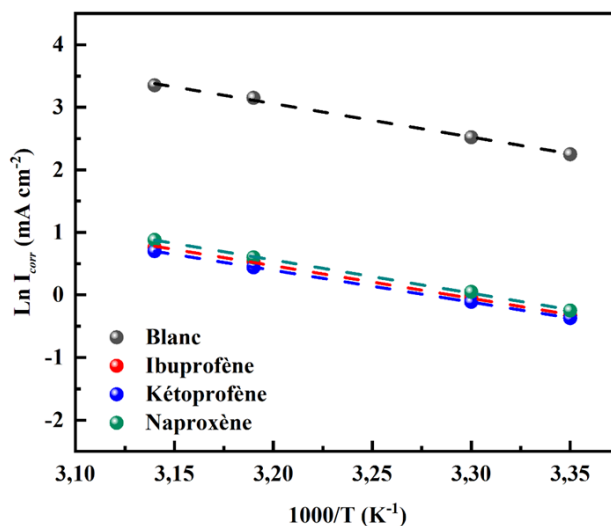


Figure 3.5 : Tracés de la variation de $\ln(I_{corr})$ en fonction de $1/T$ pour l'acier en absence et en présence d'inhibiteurs (10^{-3} M).

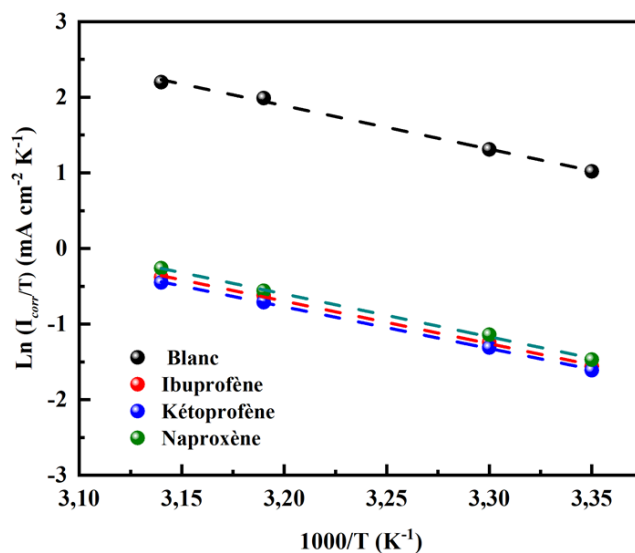


Figure 3.6 : Tracés de la variation de $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour l'acier en absence et en présence d'inhibiteurs (10^{-3} M).

De plus, l'ajout de l'inhibiteur augmente l'enthalpie d'activation comparativement avec la solution corrosive sans inhibiteur. Il est rapporté dans la littérature que la valeur positive de

ΔH_a implique le processus d'adsorption endothermique qui se classe en tant qu'adsorption chimique, tandis que le signe négative de ΔH_a indique le processus exothermique qui peut être une physisorption ou les deux [67].

Le signe positif du ΔH_a reflète un processus endothermique. Ceci suggère que la dissolution de l'acier nécessite plus d'énergie en présence des inhibiteurs. De plus, les grandes valeurs négatives des entropies signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [68].

Tableau 3.3 : Paramètres thermodynamiques du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1 M contenant l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène

Inhibiteur	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	$A \cdot 10^7$ (mA/cm ²)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (kJ mol ⁻¹)
Blanc	0,997	44,42	57,64	47,72	-78,85
Ibuprofène	0,998	43,30	2,78	45,74	-53,46
Kétoprofène	0,999	42,19	1,68	45,79	-57,12
Naproxène	0,999	44,04	4,07	47,02	-51,71

3.3 Isotherme d'adsorption des médicaments sur la surface métallique

L'isotherme d'adsorption permet de mieux décrire la nature de l'interaction entre les inhibiteurs verts et la surface métallique dans le processus de corrosion. Afin d'obtenir l'isotherme de Langmuir, le taux de recouvrement (θ) de la surface de l'acier en fonction de la concentration en inhibiteur doit être connu. Il a été calculé à partir des données de la polarisation potentiodynamique et reportées dans le tableau 3.2.

Les résultats sont présentés sous forme graphiques dans la figure 3.7. L'analyse de ces courbes montre que pour les trois médicaments, la variation C_{inh}/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur est linéaire, avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité (de l'ordre de 0.99). Cela montre que l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier en milieu HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG^0_{ads}) indiquent la spontanéité et la forte stabilité d'adsorption des molécules sur la surface métallique.

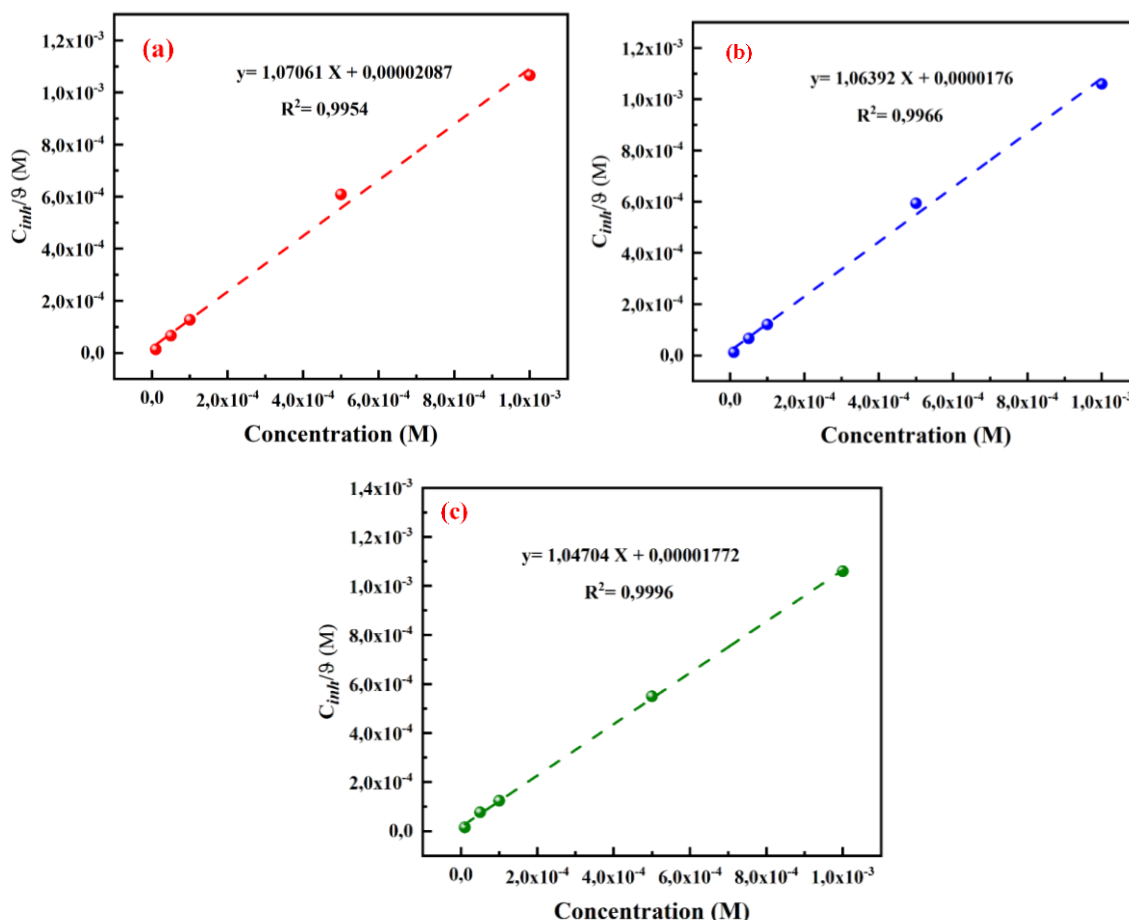


Figure 3.7 : Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'acier dans HCl 1 M en présence des médicaments : (a) ibuprofène, (b) kétoprofène et (c) naproxène à T=298 K

Tableau 3.4 : Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier dans HCl 1 M contenant l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène à 298 K

Inhibiteur	Pente	K_{ads} (* 10^4 l/mol)	R^2	ΔG^0_{ads} (kJ mol $^{-1}$)
Ibuprofène	1,07	4,79	0,9954	-36,65
Kétoprofène	1,06	5,68	0,9966	-36,62
Naproxène	1,05	5,64	0,9996	-37,07

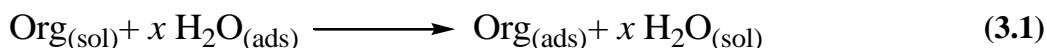
Généralement, la théorie distingue deux types différents de mécanisme d'adsorption, l'un est la physisorption par interactions de van der Waals ; il se produit lorsque ΔG^0_{ads} est autour de -20 kJ/mol.

Par contre, le deuxième type est la chimisorption par interactions chimiques avec un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes, il se produit lorsque ΔG^0_{ads} est voisinage -40 kJ/mol [69].

Les valeurs calculées de l'énergie libre d'adsorption résultant de la méthode de polarisation potentiodynamique sont $-36,65$; $-36,62$ et $-37,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène, respectivement (Tableau 3.4). Par conséquent, il est clair que les composants organiques sont chimiquement adsorbés sur la surface de l'acier.

3.3.2 Mécanisme de l'inhibition par les molécules organiques

La méthode gravimétrique et la polarisation potentiodynamique confirment le caractère inhibiteur de l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène en solution acide. Le processus d'inhibition de l'acier dans l'environnement étudié peut s'expliquer par l'adsorption de ces molécules sur la surface de l'acier, ce qui diminue le processus de la corrosion de la surface métallique contre l'attaque du milieu agressif. Néanmoins, l'adsorption des molécules inhibitrices sur l'interface métal/solution est généralement considérée comme un processus de substitution entre les molécules organiques en solution aqueuse $\text{Org}_{(\text{sol})}$ et les molécules d'eau du solvant $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ adsorbées sur la surface de l'électrode selon l'équation suivante [70] :



Où x est le nombre de molécules d'eau déplacées par une molécule d'inhibiteur organique.

De façon générale, les médicaments sont souvent très riches en hétéroatomes (O et N) présents dans des groupes fonctionnels (O–H, C=O, C–O, N–H), et les électrons π des cycles aromatiques. Les expérimentations menées dans le cadre de notre travail ont montré par la polarisation potentiodynamique que la corrosion de l'acier en milieu acide est diminuée en présence de différentes concentrations des médicaments testés et que cette inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ainsi nos résultats montrent clairement que le mécanisme d'inhibition implique le blocage des sites anodiques et cathodiques de la surface de l'acier par les molécules inhibitrices est de type chimisorption.

En milieu acide chlorhydrique, la surface du métal est chargée négativement en raison de la présence des ions chlorures spécifiquement adsorbés sur la surface du métal (Figure 3.8).

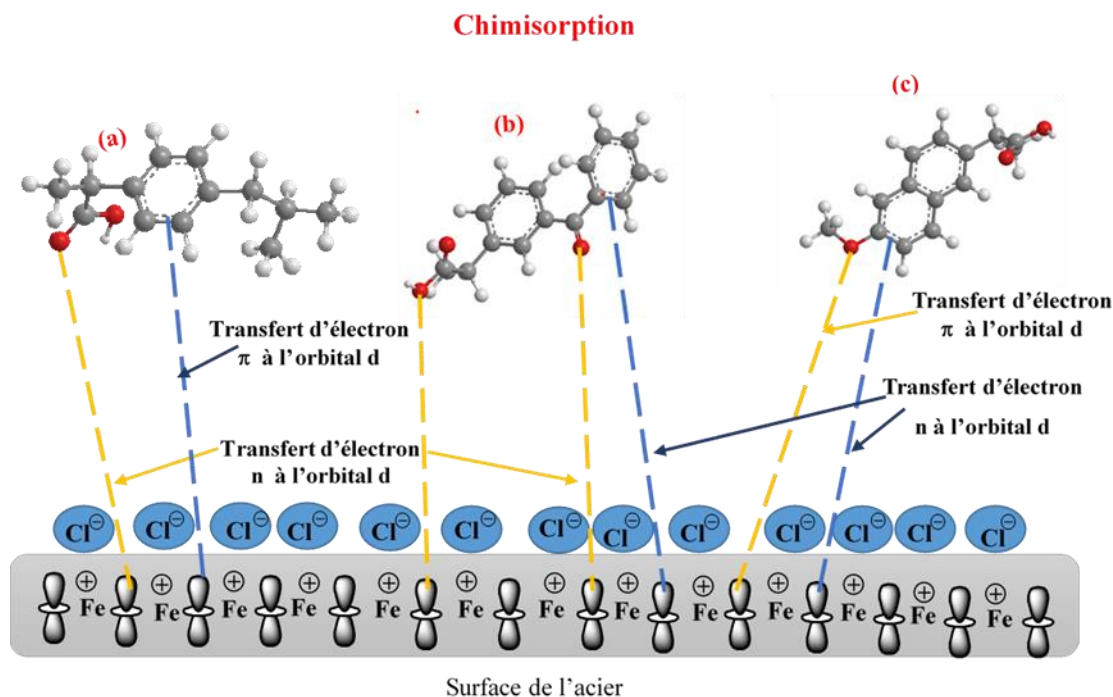


Figure 3.8 : Mécanisme d'adsorption de l'ibuprofène (a), du kétoprofène (b) et du naproxène (c) sur la surface de l'acier dans une solution acide

L'interaction entre la surface métallique et ces trois médicaments périmés peut se faire de deux manières :

- L'adsorption des molécules inhibitrices peut se produire directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur-accepteur » entre les électrons π (des cycles aromatiques) et les orbitales « d » vacantes des atomes du fer.
- L'adsorption peut également se produire par interactions entre les doublets non liants de l'oxygène de la molécule inhibitrice et les orbitales vacantes (d) des atomes de fer sur la surface métallique.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit consiste à déterminer expérimentalement l'efficacité inhibitrice de quelques anti-inflammatoires non stéroïdiens périmés à savoir : l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène sur la corrosion de l'acier dans un milieu agressif d'acide chlorhydrique par deux techniques indépendantes : les mesures de la perte de masse, et le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique. Dans la première partie du travail, l'effet de la concentration des trois médicaments sur la corrosion du métal en milieu HCl 1 M a été étudié par gravimétrie pour une période d'immersion allant de 24 h à 168 h. Les résultats montrent que les trois inhibiteurs inhibent la corrosion de l'acier dans le milieu acide pour toutes les concentrations utilisées dans cette étude. En effet, la valeur de l'efficacité inhibitrice augmente tandis que la vitesse de la corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

Concernant la polarisation potentiodynamique, l'ajout de ces médicaments réduit la dissolution anodique et retarde la réaction de dégagement d'hydrogène en diminuant la densité des courants anodique et cathodique. L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés augmente avec l'augmentation la concentration en inhibiteur atteignant 92,21% pour l'ibuprofène, 92,53% pour le kétoprofène, 91,56% pour le naproxène pour une concentration de 10^{-3} M. L'inhibition se déroule selon un caractère mixte avec prédominance du caractère anodique, et les résultats sont en accord avec les résultats obtenus par la méthode gravimétrique.

En revanche, les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle de température de 25-45 °C. Le pouvoir inhibiteur des composés augmente avec l'augmentation de la température. Les valeurs E_a pour la solution en présence des inhibiteurs sont moins élevées que celle pour la solution non inhibée, suggérant que la dissolution de l'acier est lente en présence d'inhibiteur. Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH_a) montrent que le processus de dissolution de l'acier est endothermique avec des valeurs essentiellement proches de -40 kJ mol^{-1} suggèrent que le mode d'adsorption des molécules sur la surface d'acier est majoritairement par une combinaison de chimisorption.

Ces médicaments sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide chlorhydrique 1 M, même à très faible concentration. L'étude thermodynamique de l'adsorption de ces inhibiteurs prouve qu'il s'agit d'une chimisorption et que le processus correspondant est spontané et suit l'isotherme de Langmuir.

Enfin, vu la diversité des résultats, on conclut que les résultats obtenus à travers ce travail sont favorables pour la valorisation des propriétés inhibitrices des médicaments périmés qui peuvent être une source d'inhibiteurs non toxique et respectueux de l'environnement. Nous souhaiterions que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits médicamenteux en tant qu'inhibiteurs biodégradables.

Références bibliographiques

- [1] Faustin, M. (2013). Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) (Doctoral dissertation, Antilles-Guyane).
- [2] Rani, B. E., Basu, B. B. J. (2012). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. *International Journal of corrosion*, 2012.
- [3] Patel, D., Makwana, K., Shirdhonkar, M. B., Kuperkar, K. C. (2019). A New Insight into Non-Steroid Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) as Modulated Green Inhibitory Agent on Mild Steel Corrosion. *Chemistry Select*, 4(19), 5799-5809.
- [4] Bénard, J., Michel, A., Philibert, J., Talbot, J. (1969). *Métallurgie Générale*, Masson et Cie. Editeurs, Paris VI, 49-52.
- [5] Shubha H.N., Venkatesha T.V., Vathsala K., Pavitra M.K., Punith Kumar M.K., (2013). Preparation of Self Assembled Sodium Oleate Monolayer on Mild Steel and Its Corrosion Inhibition Behavior in Saline water, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(21), 10738-10744.
- [6] Daufin, G., Talbot, J. (1971). Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Deuxième partie. Etude électrochimique de l'influence de la concentration en chlorure de sodium, de la température et de l'agitation de solutions diluées de chlorure de sodium sur la résistance a la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable du type 18 p. 100 Cr-10 p. 100 Ni. *Le Lait*, 51(509-510), 661-677.
- [7] Fayomi, O. S. I., Akande, I. G., Odigie, S. (2019, December). Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: An overview. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1378, No. 2, p. 022037). IOP Publishing.
- [8] Li, F., Yuan, Y., Li, C. Q. (2011). Corrosion propagation of prestressing steel strands in concrete subject to chloride attack. *Construction and Building Materials*, 25(10), 3878-3885.
- [9] Landrin, H. (1859). *Traité de l'acier: théorie, métallurgie, travail pratique, propriétés et usages*. Lacroix et Baudry.
- [10] Nimmo, B., Hinds, G. (2003). *Beginners guide to corrosion*. National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex.
- [11] Chaouki, H., Chtaini, A., El Bouadili, A. (2006). Résistance à la corrosion des alliages utilisés comme implants en milieu biologique. *Scientific Study & Research*, 35-42.
- [12] Umoren, S. A., Solomon, M. M. (2015). Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 81-10
- [13] Heusler, K. E., Landolt, D., Trasatti, S. (1989). Electrochemical corrosion nomenclature. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 274(1-2), 345-348.

- [14] Landolt, D. (1997). *Traité des matériaux: corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Vol. Correct 245 12. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [15] Foct, J. (2004). *Le matériau et sa microstructure face à la corrosion. Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*, 45.
- [16] Trigui, I., Sidhom, H., Braham, C., Lédion, J. (1996). *La corrosion par piqûres d'aciers inoxydables austéno-ferritiques dans l'eau de mer synthétique-Influence de la composition chimique et de la teneur inclusionnaire*. *Matériaux & Techniques*, 84, 23-30.
- [17] Bréchet, Y., Martin, G. (2006). *Nucleation problems in metallurgy of the solid state: recent developments and open questions*. *Comptes Rendus Physique*, 7(9-10), 959-976.21
- [18] Tavakkolizadeh, M., Saadatmanesh, H. (2001). *Galvanic corrosion of carbon and steel in aggressive environments*. *Journal of Composites for construction*, 5(3), 200-210.
- [19] Zhang, X. G. (2011). *Galvanic corrosion*. *Uhlig's Corrosion Handbook*, 51, 123.
- [20] Bernard, J., Michel, A., Philibert, J., Talbot, J. (1991). *Métallurgie générale* édition Masson.
- [21] L. Docros, « *Le soudage manuel à l'arc électrique* », Edition J. -B. Baillièrre et Fils, Paris, 1971, p. 5.
- [22] Zakaria, Z., Hashim, N. I. (2012). *Corrosion-erosion on waste heat recovery boiler system via blowdown optimization*. *Journal of Petroleum and Gas Engineering Vol*, 3(3), 41-50.
- [23] Laghoutaris, P. (2009). *Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression: apport à la compréhension des mécanismes*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris-ENSMMP.
- [24] Wranglén, G. (1985). *An introduction to corrosion and protection of metals*.
- [25] Peter, A., Obot, I. B., Sharma, S. K. (2015). *Use of natural gums as green corrosion inhibitors: an overview*. *International Journal of Industrial Chemistry*, 6, 153-164.
- [26] Dariva, C. G., Galio, A. F. (2014). *Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications*. *Developments in corrosion protection*, 16, 365-378.
- [27] Landolt, D. (2003). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Vol. 12)*. PPUR presses polytechniques
- [28] Dobberschütz, S., Nielsen, M. R., Sand, K. K., Civioc, R., Bovet, N., Stipp, S. L. S., Andersson, M. P. (2018). *The mechanisms of crystal growth inhibition by organic and inorganic inhibitors*. *Nature communications*, 9(1), 1578.
- [29] Roberge, P. R. (2019). *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill Education.
- [30] FIAUD, C. (1990). *Inhibiteurs de corrosion*. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, (M160), M160-1*.

- [31] Schaschl, E. (1973). Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. *CC Nathan* (Houston, TX: NACE, 1981), 28.
- [32] Frankel, G. S. (2016). Fundamentals of corrosion kinetics. Active protective coatings: new-generation coatings for metals, 17-32.
- [33] Millet, J. P. (2008). Durabilité et corrosion. Cours Master Science et Technologie des Matériaux, Pitesti.
- [34] Kuznetsov, Y. I., Thomas, J. G. N. (1996). Organic inhibitors of corrosion of metals. Springer Science & Business Media.
- [35] Wood, J. C. (1978). The Structure of Iron-Carboxylic Acid Surface Films. *Corrosion*, 34(2), 70-72.
- [36] El Din, A. S., Mohammed, R. A., Haggag, H. H. (1997). Corrosion inhibition by molybdate/polymaliate mixtures. *Desalination*, 114(1), 85-95.
- [37] Fripiat, J., Chaussidon, J., Jelli, A. (1971). Chimie-physique des phénomènes de surface: applications aux oxydes et aux silicates.
- [38] Fergachi, O., Benhiba, F., Rbaa, M., Ouakki, M., Galai, M., Touir, R., Touhami, M. E. (2019). Corrosion inhibition of ordinary steel in 5.0 M HCl medium by benzimidazole derivatives: electrochemical, UV-visible spectrometry, and DFT calculations. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5, 1-13.
- [39] Adejoro, I. A., Ojo, F. K., Obafemi, S. K. (2015). Corrosion inhibition potentials of ampicillin for mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Taibah University for Science*, 9(2), 196-202.
- [40] Cano, E., Pinilla, P., Polo, J. L., Bastidas, J. M. (2003). Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution. *Materials and Corrosion*, 54(4), 222-228.
- [41] Dahiya, S., Pahuja, P., Lgaz, H., Chung, I. M., Lata, S. (2019). Advanced quantum chemical and electrochemical analysis of ravage drugs for corrosion inhibition of mild steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(10), 1066-1089.
- [42] Kumar, A., Bashir, S. (2016). Ethambutol: A new and effective corrosion inhibitor of mildsteel in acidic medium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89, 1158-1163.
- [43] Gece, G. (2011). Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 53(12), 3873-3898.
- [44] Abdel-Gaber, A. M., Abd-El-Nabey, B. A., Sidahmed, I. M., El-Zayady, A. M., Saadawy, M. (2006). Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corrosion science*, 48(9), 2765-2779.

- [45] Tang, B., Su, W., Wang, J., Fu, F., Yu, G., Zhang, J. (2012). Minimizing the creation of spent pickling liquors in a pickling process with high-concentration hydrochloric acid solutions: Mechanism and evaluation method. *Journal of environmental management*, 98, 147-154.
- [46] Gupta, N. K., Gopal, C. S. A., Srivastava, V., Quraishi, M. A. (2017). Application of expired drugs in corrosion inhibition of mild steel. *Int. J. Pharm. Chem. Anal*, 4(1), 8-12.
- [47] Hameed, R. A. (2013). Expired drugs as corrosion inhibitors for metals and alloys. *Phys. Chem.: Indian J*, 8, 146-149.
- [48] Hameed, R. A., AlShafey, H. I., Abu-Nawwas, A. H. (2014). 2-(2, 6-Dichloranilino) phenyl acetic acid drugs as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(11), 6006-6019.
- [49] El-Desoky, A. M., Ahmed, H. M., Ali, A. E. (2015). Electrochemical and analytical study of the corrosion inhibitory behavior of expired pharmaceutical compounds for C-steel corrosion. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(6), 5112-5129.
- [50] Fouda, A. S., Motawee, M. S., Megahid, H. E., Abdul Mageed, H. A. (2016). Evaluation of an expired non-toxic amlodipine besylatedrug as corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solutions. *Benha Journal of Applied Sciences*, 1(1), 1-13.
- [51] Fouda, A. S., El Morsi, M. A., El Mogy, T. (2017). Studies on the inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by expired Carvedilol drug. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), 336-345.
- [52] Fouda, A. S., Mahmoud, W. M., Elawayeb, K. M. A. (2017). Unused clopidogrel drug as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous media. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53, 139-149.
- [53] Srinivasulu, A., Kasthuri, P. K. (2017). Study of inhibition and adsorption properties of mild steel corrosion by expired pharmaceutical Gentamicin drug in hydrochloric acid media. *Orient. J. Chem*, 33(5), 2616-2624.
- [54] Dohare, P., Chauhan, D. S., Sorour, A. A., Quraishi, M. A. (2017). DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Materials discovery*, 9, 30-41.
- [55] Dahiya, S., Saini, N., Dahiya, N., Lgaz, H., Salghi, R., Jodeh, S., Lata, S. (2018). Corrosion inhibition activity of an expired antibacterial drug in acidic media amid elucidate DFT and MD simulations. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36(3), 213-230.
- [56] Raghavendra, N. (2019). Expired abacavir sulfate drug as non-toxic corrosion inhibitor for mild steel (MS) in 3 M hydrochloric acid system. *Gazi University Journal of Science*, 32(4), 1113-1121.

- [57] Uwah, I. E., Okafor, P. C., Ebiekpe, V. E. (2013). Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics. *Arabian journal of chemistry*, 6(3), 285-293.
- [58] Murthy, Z. V. P., Vijayaragavan, K. (2014). Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of *Hibiscus sabdariffa* as a green corrosion inhibitor and sorption behavior. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7(3), 209-219.
- [59] Znini, M., Cristofari, G., Majidi, L., Ansari, A., Bouyanzer, A., Paolini, J., Hammouti, B. (2012). Green approach to corrosion inhibition of mild steel by essential oil leaves of *Asteriscus graveolens* (Forssk.) in sulphuric acid medium. *Int J Electrochem Sci*, 7(5), 3959-3981.
- [60] Dieter, L. (1993). *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne.
- [61] Haque, J., Srivastava, V., Chauhan, D.S., Quraishi, M.A., Madhan Kumar, A., Lgaz, H. (2020). Electrochemical and surface studies on chemically modified glucose derivatives as environmentally benign corrosion inhibitors. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100260
- [62] Obot, I. B., Ebenso, E. E., Gasem, Z. M. (2012). Eco-friendly corrosion inhibitors: adsorption and inhibitive action of ethanol extracts of *Chomolaena odorata* L. For the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(3), 1997-2008.
- [63] Umoren, S. A., Solomon, M. M. (2015). Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 81-100.
- [64] Al-Moubaraki, A. H. (2015). Corrosion protection of mild steel in acid solutions using red cabbage dye. *Chemical Engineering Communications*, 202(8), 1069-1080.
- [65] Fouda, A. S., Abousalem, A. S., El-Ewady, G. Y. (2017). Mitigation of corrosion of carbon steel in acidic solutions using an aqueous extract of *Tilia cordata* as green corrosion inhibitor. *International Journal of Industrial Chemistry*, 8, 61-73.
- [66] Umoren, S. A. (2016). Biomaterials for corrosion protection: evaluation of mustard seed extract as eco-friendly corrosion inhibitor for X60 steel in acid media. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(17), 1858-1879.
- [67] Domga, R., Harouna, M., Tcheka, C., Tchatchueng, J. B., Tsafam, A., Domga, K. N., Dangwang, D. (2015). Batch equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of methylene blue in aqueous solution onto activated carbon prepared from *Bos indicus* gudali bones. *Chemistry Journal*, 1(6), 172-181
- [68] Ali, S. A., Saeed, M. T., Rahman, S. U. (2003). The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 45(2), 253-266.

- [69] Bousskri, A., Anejjar, A., Messali, M., Salghi, R., Benali, O., Karzazi, Y., Hammouti, B. (2015). Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media with 1-(2-(4-Chloro phenyl)-2-oxoethyl) pyridazinium bromide. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 1000-1008.
- [70] Hossain S.M.Z, Razzak S.A, Hossain M.M. (2020). Application of essential oils as green corrosion inhibitors. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9):7137–7159.

Résumé

Le présent travail vise l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de certains composés médicamenteux de la famille des AINS contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M. Il s'agit de l'ibuprofène, le kétoprofène et le naproxène. La caractérisation du comportement à la corrosion de l'acier, en présence et en absence des différents composés testés, a été réalisée moyennant de deux techniques électroanalytiques à savoir, la méthode gravimétrique et le tracé des courbes de polarisation. L'influence de la concentration et de la température ont été examinées. Les résultats obtenus ont montré que les composés testés inhibent d'une manière significative la corrosion de l'acier dans le milieu considéré. Cependant, le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme approprié et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes.

Mots clés: inhibiteur de corrosion, médicaments, acier, polarisation, isotherme d'adsorption.

Summary

This work aims to evaluate the inhibitory efficiency of certain medicinal compounds of the NSAID family against the corrosion of steel in a 1 M HCl medium. These are ibuprofen, ketoprofen, and naproxen. The characterization of the corrosion behavior of steel, in the presence and absence of the various compounds tested was carried out using two electroanalytical techniques, namely the gravimetric method and the plotting of the polarization curves. The influence of concentration and temperature was examined. The results obtained showed that the compounds tested significantly inhibited the corrosion of steel in the medium considered. However, the mode of adsorption of these inhibitors on the surface of the metal was highlighted by assigning it the appropriate isotherm and determining the corresponding thermodynamic quantities.

Key words: corrosion inhibitor, drugs, steel, polarization, adsorption isotherm

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تقييم الفعالية المثبطة لبعض المركبات الطبية من عائلة مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية ضد تآكل الفولاذ في وسط من حمض الهيدروكلوريك، وهي الايبوبروفين والكيثوبروفين والنابروكسين. تم إجراء توصيف سلوك تآكل الفولاذ، في وجود وغياب المركبات المختلفة التي تم اختيارها، باستخدام تقنيتين للتحليل الكهربائي، وهما طريقة القياس الوزني ورسم منحنيات الاستقطاب. تم فحص تأثير التركيز ودرجة الحرارة، وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركبات التي تم اختيارها تمنع بشكل كبير تآكل الفولاذ في الوسط قيد الدراسة. ومع ذلك، تم تسليط الضوء على طريقة امتزاز هذه المثبطات على سطح المعدن من خلال تعيين الايزوثرم المناسب له وتحديد الكميات الديناميكية الحرارية المقابلة.

الكلمات المفتاحية: مثبطات التآكل، الأدوية، الفولاذ، الاستقطاب، ايزوثرم، الامتزاز.