

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية وزارة التعليم
العالي و البحث العلمي

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

Université de Ahmed Zabana de Relizane
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des procédés



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme Master
Spécialité: Génie chimique

Intitulé

**Inhibition de la corrosion des métaux par un produit
pharmaceutique**

Présenté par :

Mlle. BENBRAHIM Soumia

Mlle. BENDHMANA Kaouter

Devant les membres de jury :

Président : Pr. Baba Ahmed Abderrazak

Professeur (A) A (U .Relizane)

Encadrant : Dr. Zahraoui Mehdi

Maître de conférences (A) A (U. Relizane)

Co. Encadrant : Pr. Berrahou Mohammed

Professeur (A) A (U .Relizane)

Examineur : Dr. Adel Mokhtar

Maître de conférences (A) A (U. Relizane)

Année universitaire : 2024/2025

Remerciement

Tout d'abord, merci à Dieu qui nous a guidés sur le bon chemin dans ce travail et nous a inspiré les bonnes démarches et réactions. Sans sa miséricorde, cette œuvre n'aurait pas été fructueuse.

La réalisation de cette thèse a été rendue possible grâce à l'aide de nombreuses personnes à qui je tiens à exprimer ma gratitude.

*Nous tenons à commencer par exprimer nos sincères remerciements au Professeur **Dr. Zahraoui Mehdi** et au Professeur **Berrahou Mohammed** pour leur encadrement et leur orientation de ce travail, ainsi que pour leur gentillesse, leurs conseils, leurs commentaires, leurs orientations et la confiance qu'ils nous ont accordée pour mener à bien cette thèse.*

*Nous tenons également à remercier tous les membres du jury, **M. Baba Ahmed** et **M. Adel**, qui nous ont fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.*

*Nous remercions également tous les dirigeants et techniciens de l'Entreprise Algérienne des Industries Mécaniques et Accessoires (**ORSIM**). En particulier Ingénieur **Gadi Ali** nous vous remercions du fond du cœur pour votre aide. Vous avez été d'un grand soutien pour moi. Laboratoire de chimie, Faculté des sciences et technologies, Université **Relizane** de **Mme Nassima**, **M. Samir** pour leur accueil chaleureux, leurs précieux conseils et encouragements ainsi que la confiance qu'ils nous ont constamment témoignée.*

Nous remercions également tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré avec nous pour nous former depuis la première année académique jusqu'à la fin de nos études universitaires.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidés directement ou indirectement à réaliser ce travail.



Dédicace

Au nom de Dieu, mon Créateur, le Facilitateur de mes affaires et le Préservateur de mes affaires. Louange, remerciements et gratitude à Toi pour le début et la fin avec Sa grâce. Je me regarde moi-même et mon succès comme une personne regarde son miracle.

Je dédie cette remise de diplôme à celui dont je porte le nom avec fierté, à celui qui m'a soutenu sans limites et m'a donné sans rien attendre en retour, à celui qui m'a appris que la vie est un combat et que son arme est la connaissance et la science, à celui qui m'a inculqué les bonnes mœurs, mon premier soutien dans mon cheminement et ma force après Dieu,

« Mon cher père ».

À celle dont Dieu a placé les pieds sous le ciel, à celle dont les prières ont été le secret de ma réussite, à celle dont la bonté a été le baume pour mes blessures, mon soutien et l'amie de mes jours, « ma mère attentionnée ».

À mes chères sœurs : Hayat, Fatima, Ikram, Amina, Abassyia et Hadjer.

A mon cher et unique frère : Ismail Ayoub.

À mon amie : Hanane , Kaoutar

A toutes les personnes qui m'ont vraiment soutenue et aidé de prêt et de loin vous êtes une source de force pour moi.

Soumia





Dédicace

Je dédie ce modeste mémoire :

*À mes **chers parents**, pour leur amour inconditionnel, leurs encouragements, leurs conseils, leurs sacrifices, et surtout les prières de ma mère et les douas de mon père, qui m'ont accompagnée tout au long de ce parcours.*

*À mes frères **Mohamed et Abou-Baker**,*

*À mes sœurs **Souhila, Hadjer, Meriem, Aya, Chaïma**,*

*Et à ma petite **Cedra Meriem**, source de joie dans ma vie.*

À ma grand-mère, dont les douas m'ont toujours portée.

À toute ma famille, pour leur présence et leur affection.

*À **Maïssa et Douaa**, pour leur soutien précieux.*

*À mon mari **Sofiane**, pour son courage, sa patience et son soutien indéfectible.*

*À mes chères amies proches : **Asmaa, Soumia, Chahra, Nesrine**, pour leur amitié sincère et leur présence rassurante.*

kaoutar



Sommaire

Remerciement

Dédicace

Résumés

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1.Introduction	2
I.2.L'importance d'étudier la corrosion	2
I.3. les causes de la corrosion	2
I.4.Réactions de corrosion	3
I.5. Les type de corrosion	3
I.5.1. La corrosion électrochimique	4
I.5.2. La corrosion chimique	4
I.6.Les différentes formes de corrosion	4
I.6.1. La corrosion générale ou uniforme	4
I.6.2. La corrosion localisée	5
I.6.2.1. Corrosion par piqûres	5
I.6.2.2. Corrosion caverneuse	6
I.6.2.3. Corrosion sélective	7
I.6.2.4. Corrosion galvanique	7
I.6.2.5. Corrosion inter granulaire	8

I.6.2.6. Corrosion par érosion	8
I.6.2.7. Corrosion sous contrainte	9
I.7. Les facteurs affectant le processus de corrosion	9
I.8. Les inhibiteurs de corrosion	10
I.8.1. Introduction	10
I.8.2. Les différents types d'inhibiteurs de corrosion	10
I.8.2.1. Inhibiteurs de corrosion organique	11
I.8.2.2. Inhibiteurs de corrosions inorganiques	11
I.9. Aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion	11
I.9.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption	11
I.9.2. Les inhibiteurs agissant par passivation	12
I.9.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation	12
I.10. L'adsorption de l'inhibiteur de corrosion et ses isothermes	12
I.10.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir	12
I.10.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich	13
I.10.3. Isotherme d'adsorption Temkin	14
I.10.4. Isotherme d'adsorption de Frumkin	15
Chapitre II: Matériel et Méthodes	
II.1. Introduction	16
II.2. Dispositifs	16
II.3. Produits chimiques utilisés	17
II.4. Principe actif de la solution inhibitrice	18
II.5. Caractéristiques du Fer	19

II.6. Préparation du matériau et des solutions	20
II.6.1. Préparation du matériau	20
II .6 .2 Préparation des surfaces de l'acier	20
II.6.3.1. Milieu corrosif	21
II.6.3.2. la solution mère	21
II. 6.3.2.1 Préparation de la solution mère	22
II.7. Méthode gravimétrique	23
II.7. 2.Matériaux utilisés	24
II.7.3. Mode opératoire	24
II.8 Caractérisations Spectroscopiques	25
II .8.1 Microscopie optique	25
Chapitre III: Résultats et discussion	
III.1.Introduction	27
III.2 .Résultat	27
III .2 .1 Effet de la concentration de l'inhibiteur	27
III.2 .2 Effet de la température	28
III.2.3. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température	29
III.2.4 .Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion	30
III.2.5 .Effet du temps d'immersion sur la perte de masse	32
III.2.6. La variation de l'inhibition en fonction du temps d'immersion	33
III.3.Les paramètres d'activation de la cinétique de corrosion	34
III.4.Isothermes d'adsorption	40

III.4.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir	40
III.4.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich	41
III.4.3. Isotherme d'adsorption de Temkin	43
III.5. Les paramètre thermodynamiques d'adsorption	46
III.6 .Performance de l'inhibiteur	48
II.8 Caractérisations Spectroscopiques	49
II .8.1 Microscopie optique	49
Conclusion et Recommandation	51
Références bibliographiques	53
Annexes	

Liste des abréviations

AP	Amoxicilline périmée
<i>mf</i>	Masse finale
m_0	Masse initiale
Δm	étant la perte de masse exprimée en g
t	le temps de la mesure en heure
s	la surface de l'échantillon en cm ² .
W_{corr}	la vitesse de corrosion à l'absence inhibitrice
W_{inh}	la vitesse de corrosion à la présence des inhibiteurs
E (%)	L'efficacité inhibitrice
v_0/v	volume de inhibitrice / volume de acide Hcl
Ea	L'énergie d'activation
A	le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius
R	constante des gaz parfaits
T	la température
ΔH_a	l'enthalpie d'activation
ΔS_a	l'entropie d'activation
ΔG_a	l'énergie libre
h	la constante de Planck
N	le nombre d'Avogadro
R²	coefficient de corrélation
ΔH_{ads}	l'énergie d'adsorption
ΔG_{ads}	l'énergie libre de Gibbs

ΔS_{ads}	l'entropie d'adsorption
K_{ads}	La constante d'adsorption
ml	Millilitre
g	Gramme
Kg	Kilogramme
%	Pourcentage
°C	Dégréé Celsius
L	Litre

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Chapitre	N°
Etude Bibliographique		
Tableau I.01	Principaux facteurs de corrosion	9
Matériel et Méthodes		
Tableau II.01	Les propriétés de l'acide chlorhydrique	17
Tableau II.02	Les propriétés de L'éthanol	18
Tableau II.03	Les propriétés de L'eau distille	18
Tableau II.04	La composition chimique de l'acier <i>C45</i>	19
Résultats et discussion		
Tableau III .01	Les paramètres thermodynamiques de la dissolution du fer 24h	38
Tableau III .02	Les paramètres thermodynamiques de la dissolution du fer 48 h	39
Tableau III.03	Les paramètres thermodynamiques de la dissolution du fer 72 h	39
Tableau III.04	Les coefficients de corrélation (R2) pour chaque modèle d'adsorption 24h	44
Tableau III.05	Les coefficients de corrélation (R2) pour chaque modèle d'adsorption 48 h	45
Tableau III.06	Les coefficients de corrélation (R2) pour chaque modèle d'adsorption 72 h	45
Tableau III.07	Paramètres thermodynamiques d'adsorption dans 24h	46
Tableau III.08	Paramètres thermodynamiques d'adsorption dans 48 h	47
Tableau III.09	Paramètres thermodynamiques d'adsorption dans 72 h	47
Tableau III.10	Efficacité inhibitrice de quelques médicaments périmés et composés organiques dans divers environnements corrosifs	48

LISTE DES FIGURES

Figure	Chapitre	N°
Etude Bibliographique		
Figure I.01	corrosion générale	5
Figure I.02	Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère un Corrosion localisée	5
Figure I.03	corrosion par piqure	6
Figure I.04	Corrosion caverneuse	6
Figure I.05	Corrosion sélective	7
Figure I.06	Corrosion galvanique	7
Figure I.07	Corrosion inter granulaire	8
Figure I.08	Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion	8
Figure I.09	Corrosion sous contrainte	9
Figure I.10	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	11
Matériel et Méthodes		
Figure II.01	photo de la société algérienne des industries mécaniques et accessoires	17
Figure II.02	Ampinax	18
Figure II.03	La structure développée de l'Ampicilline	19
Figure II.04	les dimensions et la forme des plaquettes de l'acier	20
Figure II.05	Une polisseuse	21
Figure II.06-07-08	Préparation de la solution corrosive	22
Figure II.09-10-11	Préparation de la solution mère	22
Figure II.12-13	des pièces d'acier immergé dans des solutions des différentes concentrations	25

Figure II.14-15	Placer les échantillons dans le bain-marie	25
Figure II.16	Microscope optique	26
Résultats et discussion		
Figure III.01	Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa concentration à différents températures	27
Figure III.02	Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa concentration à différents températures	28
Figure III.03	Vitesse de corrosion en fonction de la température 20°C	29
Figure III.04	Vitesse de corrosion en fonction de la température 60°C	30
Figure III.05	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion Dans la température 20°C	31
Figure III.06	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion Dans la température 60°C	31
Figure III.07	Perte de masse spécifique en fonction du temps d'immersion Dans HCl 0.5M, 0.9 % V/V et T= 293k	32
Figure III.08	Perte de masse spécifique en fonction du temps d'immersion Dans HCl 0.5M, 0.9 % V/V et T=333k	33
Figure III.09	Variation de l'efficacité d'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.	34
Figure III.10	illustre la variation de Ln W en fonction de 1/T dans 24h	36
Figure III.11	illustre la variation de Ln W en fonction de 1/T dans 48 h	36
Figure III.12	illustre la variation de Ln W en fonction de 1/T dans 72h	37
Figure III.13	la variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T dans 24	37
Figure III.14	la variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T dans 48	38
Figure III.15	la variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T dans 72h	38
Figure III.16	La variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration dans 24h	40
Figure III.17	La variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration dans 48 h	41
Figure III.18	La variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration dans 72h	41
Figure III.19	variation de Log Θ en fonction de Log C dans 24h	42

Figure III.20	variation de Log Θ en fonction de Log C dans 48h	42
Figure III.21	variation de Log Θ en fonction de Log C dans 72h	43
Figure III.22	variation de Log C en fonction de Θ dans 24 h	43
Figure III.23	variation de Log C en fonction de Θ dans 48 h	44
Figure III.24	variation de Log C en fonction de Θ dans 72 h	44
Figure III.25	Aspect surface d'acier sous le microscope optique après immersion en 0,5HCL en présence et absence d'inhibiteur n-pinax (A : sans inhibiteur B : avec inhibiteur à 20°C) (C : avec inhibiteur, D : sans inhibiteur à 60°C).	50

Résumé

Evaluation de l'efficacité d'un médicament périmé (Ampinax) comme inhibiteur de corrosion de l'acier C45 en milieu acide (0,5 M HCl) a été étudiée, en utilisant différentes techniques: la méthode de perte de masse, microscope optique.

Les tests ont montré que l'Ampinax possède une meilleure capacité de réduction de la corrosion de métal, atteignant une efficacité de 96 % augmentant avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et de la température, et diminuant avec l'augmentation du temps d'immersion a été examinée. Sur la base des analyses cinétiques et thermiques obtenus, il a été montré que l'adsorption d'ampinax est de nature spontanée et exothermique et suit le modèle de Freundlich, confirmée par les valeurs ΔG et ΔH , et sa présence augmente l'énergie d'activation nécessaire à la corrosion. D'après les caractérisations de cet inhibiteur, les images observées par microscopie optique ont confirmé que la couche d'adsorption offre une bonne protection à la surface métallique et diminue la formation de corrosion.

Les mots clés : Corrosion, Inhibiteur, Ampinax périmé, acier C45, HCl .

Abstract

The effectiveness of an expired drug (Ampinax) as a corrosion inhibitor for C45 steel in an acidic medium (0.5 M HCl) was evaluated using various techniques: the mass loss method and optical microscope. Tests showed that Ampinax has a better ability to reduce metal corrosion, reaching an efficiency of 96%, increasing with increasing inhibitor concentration and temperature, and decreasing with increasing immersion time. Based on the kinetic and thermal analyses obtained, it was shown that Ampinax adsorption, spontaneous and exothermic in nature, follows the Freundlich model, confirmed by the ΔG and ΔH values, and its presence increases the activation energy required for corrosion. Based on the characterization of this inhibitor, images observed by optical microscopy confirmed that the adsorption layer provides good protection to the metal surface and reduces corrosion formation.

Key words: Corrosion, Inhibitor, Expired Ampinax, C45 steel, HCl

ملخص

تقييم فعالية دواء منتهي الصلاحية (أمبيناكس) كمثبط لتآكل فولاذ C45 في وسط حمضي (0.5 مولار HCl) ، تمت دراسة فعالية دواء منتهي الصلاحية (أمبيناكس) كمثبط لتآكل فولاذ C45 في وسط حمضي (0.5 مولار HCl) ، باستخدام تقنيات مختلفة: طريقة فقدان الكتلة، والمجهر البصري. أظهرت الاختبارات أن الأمبيناكس يمتلك قدرة أفضل على تقليل تآكل المعدن، حيث وصلت فعاليته إلى 96٪، وازدادت مع زيادة تركيز المثبط ودرجة الحرارة، بينما انخفضت مع زيادة مدة الغمر. استناداً إلى التحاليل الحركية والحرارية التي تم الحصول عليها، أثبت أن امتصاص الأمبيناكس يتم بشكل عفوي ومصاحب لانبعاث حراري، ويتبع نموذج فروندليتش، وهو ما تم تأكيده من خلال قيم ΔG و ΔH ، كما أن وجوده يزيد من طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التآكل. وفقاً لخصائص هذا المثبط، فإن الصور التي تم الحصول عليها بواسطة المجهر البصري أكدت أن طبقة الامتصاص توفر حماية جيدة لسطح المعدن وتقلل من تكون التآكل.

الكلمات المفتاحية: التآكل، مثبط، أمبيناكس منتهي الصلاحية، فولاذ C45 ، HCl



INTRODUCTION



Introduction

Le phénomène de corrosion des matériaux représente un problème industriel majeur à l'échelle globale en raison de ses effets néfastes sur la durabilité et aussi la sécurité des structures métalliques [1–2]. L'acier doux également connu sous le nom acier au carbone est largement utilisé dans nombreuses applications industrielles en raison de ses excellentes propriétés thermique et mécanique. Toutefois, il est très sensible à la corrosion en milieu acide et chloré, ce qui affecte ses performances et aussi sa durée de vie [3].

La corrosion désigne la détérioration électrochimique ou chimique des métaux en présence des environnements agressifs, entraînant des pertes de matériaux et des défaillances structurelles [4].

Son impact économique mondial est considérable, avec des pertes estimées à environ 2 500 milliards de dollars par an, environ 3,5 % du PIB mondial (NACE, mars 2016) [5].

Utilisation d'inhibiteurs comme supresseurs est l'une des méthodes les plus pratiques et les plus efficaces [6-7]. Les inhibiteurs, en particulier les composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène et le soufre, ont montré une bonne efficacité en raison de leur forte adhérence aux surfaces métalliques [8-9-10].

Récemment, les chercheurs se sont concentrés sur l'utilisation de médicaments pharmaceutiques périmés comme inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement [11-12]. Différents types de ces médicaments, notamment les antibiotiques, les antihistaminiques et les analgésiques, ont montré une efficacité prometteuse dans l'inhibition de la corrosion, contribuant ainsi à résoudre les problèmes environnementaux et économiques associés à leur élimination [13–14,15]. Gokhan Gece a passé en revue de nombreux médicaments de ce type et a confirmé leur potentiel comme inhibiteurs de divers métaux [16].

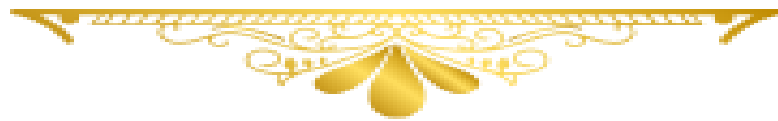
Par conséquent, le présent travail que s'inscrit la présente étude réalisée au sein de **ORSIM** et au **laboratoire** de notre université. Dont le principe consiste à évaluer l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'un médicament périmé comme pour la protection de l'acier au carbone (acier C45), où des expériences ont confirmé l'efficacité du médicament pour résister à la rouille. .

Notre travail traitera deux parties : Dans une première partie des généralités sur la corrosion et inhibiteur, Une seconde partie présentera le matériel, les méthodes utilisées pour évaluer L'acier étudiée en acide HCL et inhibiteur, et enfin une partie résultats et discussions.



ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE



I.1. Introduction

La corrosion est définie comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, due à l'action chimique ou électrochimique de l'environnement, associée ou non à une contrainte mécanique. La détérioration provoquée par l'interaction physico-chimique entre le matériau et son environnement opérationnel représente des changements nocifs indésirables subis par le matériau, tels que l'usure, les variations chimiques ou les modifications structurales, le rendant impropre à l'utilisation [17].

Ce processus est souvent dû à des réactions chimiques ou électrochimiques entre le métal et des éléments tels que l'oxygène, l'humidité, les sels ou les acides [18].

I.2. L'importance d'étudier la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double :

- Le premier est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ...etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métallique [19].

I.3. les causes de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et résultent d'interactions chimiques ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont [20]:

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (**température, convection, irradiation, ...etc.**)
- Sollicitations mécaniques (**contraintes, chocs, frottements, ...etc.**)

Les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [21].

I.4. Réactions de corrosion

La corrosion d'un métal résulte d'une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal, qui subit une oxydation, et l'environnement, où se produit une réduction. Selon la réaction [22] :

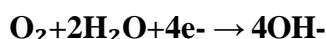


C'est un phénomène électrochimique qui entraîne la dégradation progressive des métaux au contact de leur environnement. Ce processus repose sur deux réactions fondamentales :

I.4.1. Réaction anodique (oxydation) : Le métal perd des électrons, formant ainsi des ions métalliques. Par exemple, pour le fer :

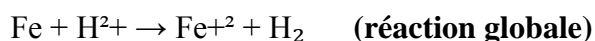


I.4.2. Réaction cathodique (réduction) : Les électrons libérés sont captés par des espèces chimiques présentes dans le milieu environnant. En milieu neutre ou basique, l'oxygène dissous dans l'eau subit la réduction suivante :



L'interaction entre ces réactions conduit à la formation de produits de corrosion tels que les hydroxydes et oxydes métalliques, qui peuvent évoluer en rouille dans le cas du fer [23].

La réaction d'oxydoréduction se divise en deux réactions : la réaction anodique, liée à l'oxydation, et la réaction cathodique, liée à la réduction [24] :



I.5. Les type de corrosion

Selon le type d'action du milieu corrosif sur le matériau, les processus corrosifs peuvent être classés en deux groupes, couvrant tous les cas de détérioration due à la corrosion.

I.5.1. La corrosion électrochimique (humide)

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolytique. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique [25].

Qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte [26, 27].

Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [28].

La réaction est décrite par la forme :



Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique [29]

I.5.2. La corrosion chimique (séchée)

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface du métal et un liquide ou un gaz. Elle consiste généralement à la transformation des métaux en oxydes, formant ainsi des couches superficielles. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche [30]

La réaction est décrite par la forme :



I.6. Les différentes formes de corrosion

I.6.1. La corrosion générale ou uniforme

Cette corrosion générale, également appelée attaque uniforme, est la forme de corrosion la plus courante. Elle est normalement caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique qui se déroule uniformément sur toute la surface exposée ou sur une grande surface [31]. Le métal devient plus fin et finit par se briser.

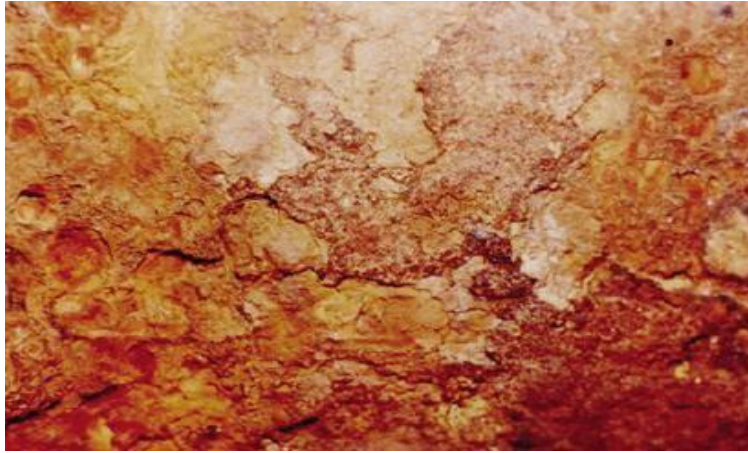


Figure I.1 : corrosion générale [32].

I.6.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est un phénomène où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement [33].

Ce type est assez différent de la corrosion générale. La corrosion générale se produit sur une zone relativement plus grande tandis que la corrosion localisée se produit sur une zone comparativement plus petite [34].

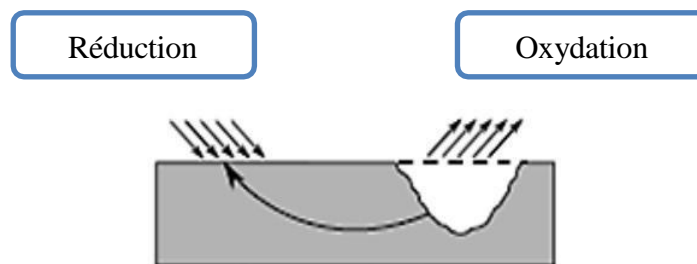


Figure I.2: Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une Corrosion localisée [35].

I.6.2.1. Corrosion par piqûres

Cette corrosion résulte de l'attaque de certains ions de la solution sur des métaux protégés par une fine bande d'oxyde, et elle est violente localement, formant des trous dans le métal

relativement petits et difficiles à détecter, surtout si ces ions sont du chlore. Ces trous peuvent être isolés ou rapprochés, rendant la surface semi poreuse. La raison la plus importante de cette corrosion est la non-homogénéité du métal [36-37].



Figure I.3 : corrosion par piqure [38].

I.6.2.2. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement attaqué dans des crevasses associées à de petits volumes de solution stagnante emprisonnée dans des trous, des surfaces, des joints et des crevasses sous les têtes de boulons et de rivets [39].

La cause la plus courante est l'oxygénation différentielle, l'eau s'oxygénant par contact avec l'air rencontré, la moindre particule déposée à la surface du métal crée, entre elle et le métal, une zone sous-oxygénée par rapport au liquide en circulation, d'où la formation d'une pile de concentration [40-41].



Figure I.4 : Corrosion caverneuse [42].

I.6.2.3. Corrosion sélective

C'est un l'élimination d'un élément d'un alliage par corrosion. L'élimination sélective du zinc du laiton est un exemple typique de cette forme d'attaque. Une attaque similaire a été observée avec d'autres alliages dans lesquels le fer, l'aluminium, le cobalt et le chrome sont éliminés. Ce type de corrosion est indésirable car il produit un métal poreux avec de mauvaises propriétés mécaniques [43].



Figure I.5 : Corrosion sélective [43].

I.6.2.4. Corrosion galvanique

Ce type de corrosion se produit lorsque deux métaux de potentiels électriques différents entrent en contact ou entrent en contact dans une solution aqueuse ou dans un milieu conducteur humide [44] [45] [46].



Figure I.6 : Corrosion galvanique [47]

I.6.2.5. Corrosion inter granulaire

Est une forme de corrosion localisée qui se manifeste aux frontières des grains des métaux et alliages. Elle résulte principalement de phénomènes de ségrégation chimique ou de précipitation de phases secondaires, ce qui entraîne un appauvrissement en éléments protecteurs, comme le chrome dans les aciers inoxydables. Cette altération structurelle rend le matériau plus sensible aux attaques corrosives, notamment dans les milieux acides ou riches en ions chlorure [48].



Figure I.7 : Corrosion inter granulaire [32].

I.6.2.6. Corrosion par érosion

Il s'agit de l'augmentation de l'attaque d'un métal en raison du mouvement relatif entre un milieu corrosif et la surface du métal. Ce type de corrosion par érosion est généralement associé à des systèmes où des fluides ou des gaz corrosifs à grande vitesse sont présents [49].

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière [43].



Figure I.8: Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [50].

I.6.2.7. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un corrosif. [51]



Figure I.9 : Corrosion sous contrainte [43].

I.7. Les facteurs affectant le processus de corrosion

La corrosion est influencée par de nombreux facteurs, comme l'a indiqué Portevin. Étant le résultat de l'interaction entre deux éléments – le réactif et le métal ou l'alliage – il est logique de considérer qu'elle dépend à la fois des propriétés du réactif et de celles du métal. Concernant ces dernières, il est important de noter que la composition chimique, bien que nécessaire, ne suffit pas à elle seule à expliquer le phénomène. De plus, les traitements thermiques et mécaniques appliqués au métal jouent également un rôle essentiel [52].

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion [53]

Facteurs du milieu corrosif	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentration du réactif ▪ Teneur en oxygène ▪ pH du milieu ▪ Température ▪ Pression
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Composition de l'alliage ▪ Procédés d'élaboration ▪ Impuretés ▪ Traitement thermique ▪ Traitement mécanique

Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Etat de la surface ▪ Forme des pièces ▪ Procédés d'assemblage
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vieillessement ▪ Tensions mécaniques ▪ Modification des revêtements protecteurs

I.8. Les inhibiteurs de corrosion

I.8.1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques ajoutés en petites quantités pour inhiber la corrosion lorsque le métal lui-même manque de résistance à la corrosion. Ils peuvent également prévenir la formation de rouille à l'avance en réduisant la tendance à la corrosion qui se produit lorsque le métal réagit avec l'environnement. Cependant, les conditions telles que le pH et la température de l'inhibiteur peuvent avoir des effets différents sur chaque métal [54-55].

Les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont organiques en raison de leurs groupes fonctionnels polaires. Ces composés organiques contiennent des hétéroatomes N, O, S ou des structures contenant des électrons π dans leurs molécules. L'action inhibitrice de ces composés organiques consiste à former une couche protectrice sur la surface des métaux [56].

Cependant, la plupart de ces inhibiteurs organiques sont chers, toxiques et ont un impact négatif sur l'environnement. Cela a incité les scientifiques du monde entier à explorer l'utilisation de médicaments comme inhibiteurs de corrosion. Plusieurs études de recherche révèlent que l'utilisation de médicaments comme inhibiteurs de corrosion est non toxique, bon marché et a un impact négligeable sur l'environnement local, ce qui a à son tour favorisé l'utilisation de médicaments comme inhibiteurs de corrosion, remplaçant ainsi les inhibiteurs de corrosion toxiques traditionnels [57].

I.8.2. Les différents types d'inhibiteurs de corrosion

I.8.2.1. Inhibiteurs de corrosion organiques :

Ces inhibiteurs contiennent des composés organiques tels que des acides aminés, des alcools et des amines. Ils agissent en s'adsorbant sur la surface métallique et en formant une barrière entre le métal et l'environnement corrosif. Les inhibiteurs organiques sont couramment utilisés dans des industries telles que le pétrole et le gaz, la pétrochimie et les applications marines [58].

Ils sont efficaces en fonction de leur taille, de la longueur de leur chaîne carbonée, de leur aromatisation, de leur conjugaison et de la nature des atomes de liaison [59].

Plusieurs études ont montré que l'adsorption des inhibiteurs organiques dépend principalement des propriétés chimiques de la molécule : groupements fonctionnels, effets stérique des atomes et la densité électronique des hétéroatomes [60] [61].

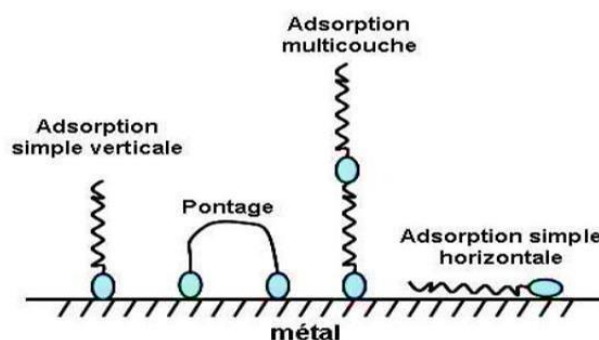


Figure I.10 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [62].

I.8.2.2. Inhibiteurs de corrosion inorganiques :

Les molécules minérales sont utilisées souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assure les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} , Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH^- [63].

I.9. Aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion

I.9.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption

En général, ce sont les inhibiteurs organiques, ils s'adsorbent sur la surface métallique pour empêcher l'action du milieu agressif en diminuant la vitesse de corrosion. Certains inhibiteurs agissent par adsorption chimique se révèlent souvent plus efficaces que ceux qui agissent par adsorption physique, parce que le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, le métal agit comme accepteur d'électrons alors que la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons [64].

I.9.2. 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. [65].

I.9.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution

Anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [66].

I.10. L'adsorption de l'inhibiteur de corrosion et ses isothermes :

La quantité de substance absorbée sur une surface électrode en fonction de sa concentration en solution est donnée par différentes isotherme adsorption Parmi les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition sont de langmuir et Freundlich et Temkin et Frumkin

I.10.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Est un modèle qui décrit quantitativement la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface extérieure de l'adsorbant, après quoi aucune autre adsorption n'a lieu [67].

Ce modèle suppose que l'adsorption est énergétiquement homogène (tous les emplacements d'adsorption sont équivalents), de sorte que la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur soit indépendante de l'efficacité inhibitrice [68].

Ainsi, le Langmuir représente la distribution d'équilibre des ions métalliques entre les phases solide et liquide [69].

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction des sites d'adsorption non occupés ($1-\theta$), sachant que θ représente la fraction des sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) [70].

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des} \theta$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta$$

Ce qui donne l'équation de l'isotherme de Langmuir

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = k C_{inh}$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

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

Où K désigne le coefficient d'adsorption, K_{ads} et K_{des} sont respectivement, les constantes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur

I.10.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [71].

Équation proposée par Freundlich [72] :

$$Q_e = KfCe_n^1$$

Où :

Kf = constante isotherme de Freundlich (mg/g)

n = intensité d'adsorption

Ce = concentration d'adsorbé à l'équilibre (mg/L)

Qe = quantité de métal adsorbé par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

En linéarisant l'équation

Nous avons :

$$\log Qe = \log Kf + \frac{1}{n} \log Ce$$

La constante Kf est un indicateur approximatif de la capacité d'adsorption, tandis que 1/n est une fonction de la force d'adsorption dans le processus d'adsorption [73].

Si **n = 1**, alors la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Si la valeur de 1/n est inférieure à 1, cela indique une adsorption normale. En revanche, si 1/n est supérieur à 1, cela indique une adsorption coopérative [74].

I.10.3. Isotherme d'adsorption Temkin :

Le modèle de Temkin est caractérisé par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [75].

Comme l'implique l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) qui a été réalisée en traçant la quantité sorbée q_e en fonction de $\ln C_e$ et les constantes ont été déterminées à partir de la pente et de l'intercept. Le modèle est donné par l'équation suivante [76].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (ATCe)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln AT + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e$$

$$B = \frac{RT}{bT}$$

$$q_e = B \ln AT + B \ln Ce$$

AT = constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Temkin (L/g)

bT = constante de l'isotherme de Temkin

R = constante universelle des gaz (8,314 J/mol/K)

T = température à 298 K.

B = constante liée à la chaleur de sorption (J/mol)

I.10.4. Isotherme d'adsorption de Frumkin :

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante [77] :

$$\ln \frac{\theta}{c(\theta - 1)} = \ln k + 2a\theta$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$ l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [78].



Matériel et Méthodes



II.1. Introduction

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

II.2. Dispositifs

▪ Présentation de l'organisme d'accueil

L'ENBCR est une Entreprise Nationale de production de la Boulonnerie, la Coutellerie et la Robinetterie. Considéré parmi les grandes entreprises industrielles nationales, vu son importance et son rôle dans la fondation et le développement de l'économie nationale.

En janvier **2002**, naissait '*ORSIM*' Société des Industrie Mécanique et accessoires de **Oued Rhiou**, en tant que filiale du Groupe **BCR**. Le projet a été réalisé en juillet **1974** conjointement par la SONACOME, la société suisse OERLIKON-BUHRLE et la société allemande **B.V.R**. Le produit a commencé à être fabriqué en **1979**. En juillet **2016**, *ORSIM* Spa a été rattachée à '*AGM*' Algérien Group of Mécaniques *ORSIM* c'est la société industrielle mécanique d'**Oued Rhiou** et l'une des branches les plus importantes de l'institution ou la spécialisation comprend la production de vis, boulons et le contrôle de leurs ventes, et est une société avec un capital de **750 .000.000DA** en avril **2002** [79]. . L'unité est située au niveau de l'ouest de l'Algérie, de la ville d'**Oued Rhiou** wilaya de **Relizane** sur la route nationale **n°04** reliant **Alger** et **Oran** et à l'écart du centre –ville vers le nord sur **500m**. Sa superficie est de **800124m²**, répartis comme suit :

- Inventaire de la matière première : **3360m²**
- Usine : **2700m²**
- Inventaire de la matière chimique : **1008m²**
- Atelier d'outils : **1300m²**
- Atelier de la production de spirales : **97441m²**
- Partie affecté à la gestion : **9600**

- Atelier de la production de la tôle : **12480mL** Le composé contient **269** appareils de divers technologies pour suivre le rythme des développements, la est également propriétaire de main –d’œuvre qualifiée avec expérience.



Figure II.01 : photo de la société algérienne des industries mécaniques et accessoires
[79]

II.3. Produits chimiques utilisés

✚ Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique (HCl) est un acide fort, couramment utilisé dans diverses applications industrielles et de laboratoire. Il est connu pour être l'un des acides les plus puissants, Le produit utilisé dans nos manipulations est de qualité analytique, provenant de la société Sigma- Aldrich.

Tableau II.01 : Les propriétés de l'acide chlorhydrique utilisées dans le travail

Matériels	Formule chimique	Pureté %	Densité	La masse molaire
Acide chlorhydrique	HCl	38%	1,19 g/ cm ³	36,46 g/mol

✚ L'éthanol

L'éthanol, également connu sous le nom d'alcool éthylique, est un composé chimique organique. Il s'agit d'un alcool simple, incolore, volatil et inflammable avec une odeur caractéristique.

Tableau II.02 : Les propriétés de L'éthanol

Matériels	Formule chimique	Densité	La masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition
L'éthanol	C ₂ H ₅ OH	0,789 g/ml	46,07 g/mol	-114,1°C	78,37 °C

+ L'eau distille

Tableau II.03 : Les propriétés de L'eau distille

Matériels	Formule chimique	Pureté %	Densité	La masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition
L'eau distille	H ₂ O	Sans sels	1g/ml	18g/mol	/	100°C

+ Produit pharmaceutique

Le produit pharmaceutique utilisé est connu sous le nom commercial Ampinax, sous forme de poudre pour préparation injectable (*voie parentérale*), chaque flacon contenant 1 g d'ampicilline sodique, provient de la société **BIOCARE LABORATORIES**.



Figure II.02 : Ampinax

II.4. Principe actif de la solution inhibitrice

Le principe actif de la solution liquide utilisée dans notre travail (Ampinax) est l'espèce chimique connue sous le nom ampicilline sodique.

- *Nom* : Ampicilline.
- *Noms commerciale* : Ampiline
- *Nom systématique* : 2-amino-2-phénylacetyl(amino)-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-
- Azabicyclo [3.2.0] heptane-2-carboxylique
- *Classe* : antibiotique bêta-lactame.
- *Structure moléculaire* : C₁₆H₁₉N₃O₄S.

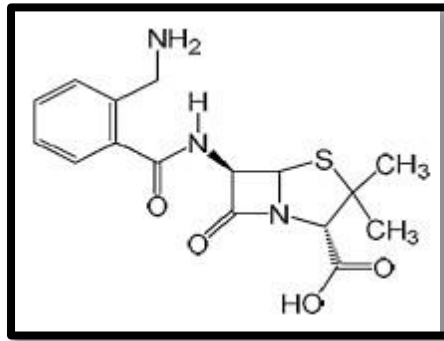


Figure II.03 : La structure développée de l'Ampicilline.

- *Masse molaire* : 349,405 ± 0,021 g/mol
- *Propriétés physiques* :
- *T° fusion* : décomposition 208 °C
- *Solubilité* : 10,1 g·l⁻¹ eau à 21 °C [80].

II.5. Caractéristiques du Fer

Dans ce travail, une pièce d'acier **C 45** de la Société Industrielle Mécanique et ses accessoires ont été utilisés et nous l'avons analysé pour déterminer sa composition chimique à l'aide d'un spectromètre d'analyse des métaux. Le tableau suivant montre la composition chimique des échantillons étudiés :

Tableau II.04 : La composition chimique de l'acier **C45**

<i>Elément</i>	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %
A	0.443	0.338	0.767	0.0002	0.0104	0.132	0.151	0.0427	0.0236

<i>Elément</i>	Co %	Cu %	Nb %	Ti %	V %	W %	Pb %	B %	Fe %
A	0.0108	0.297	0.0003	0.0302	0.0003	0.0162	0.0038	0.0001	97.7

II.6. Préparation du matériau et des solutions

II.6.1. Préparation du matériau

Les échantillons utilisés dans notre étude sont en acier (C45) et ont été obtenus sous forme de plaquettes aux dimensions variées. Ils ont été découpés à l'aide d'une tronçonneuse en plaques rectangulaires de dimensions $(30 \times 15 \times 5)$ mm et $(30 \times 10 \times 5)$ mm, puis examinés dans le laboratoire pédagogique du Département des Sciences et Technologies de l'Université de Relizane.

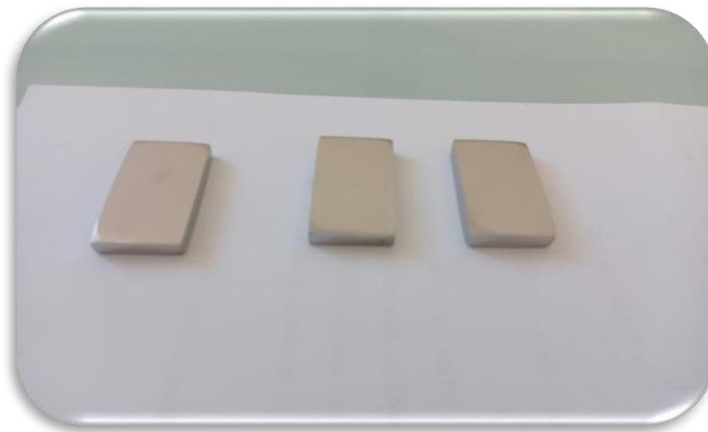


Figure II .04 : les dimensions et la forme des plaquettes de l'acier

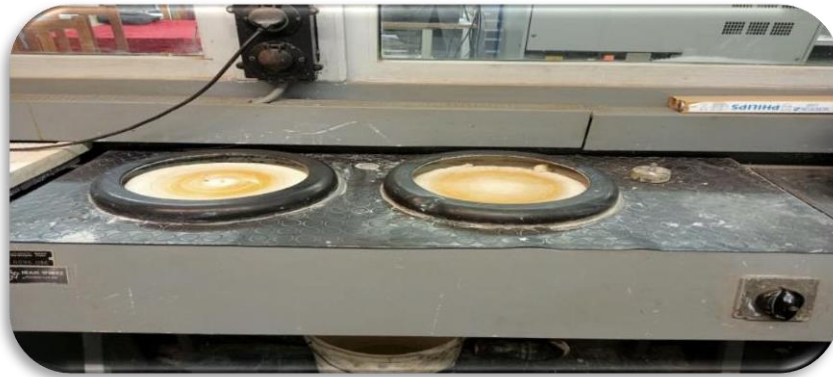
II .6 .2 Préparation des surfaces de l'acier :

Étant donné que la corrosion est un phénomène interfacial entre le métal et son environnement, l'état de surface influence fortement le comportement du métal face à la corrosion. Ainsi, la préparation des surfaces des échantillons a été réalisée à l'aide des équipements suivants : une polisseuse mécanique, du papier abrasif et de l'eau distillée.

Ce processus consiste à polir l'échantillon et à le rendre plus lisse en retirant sa couche superficielle grâce à :

- Nettoyez les pièces préparées en éliminant les impuretés extérieures afin qu'aucun défaut ou rayure visible ne subsiste.

- Chaque échantillon est polisse en surface avec du papier de verre de différentes granulométries (de grade 80 à 2000) avant chaque test pour obtenir une surface lisse, semblable à un miroir.
- Après cela, les échantillons sont lavés avec de l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée, séchés et stockés dans un dessiccateur contenant du gel de silice.



FigureII. 05: Une polisseuse

II.6. 3. Préparation des solutions :

II.6.3.1. Milieu corrosif :

Le milieu corrosif est une solution d'acide Chlorhydrique 0,5 M. Cette solution est obtenue par dilution de l'acide commercial concentré avec de l'eau distillée.

- Concentration de la solution de corrosion : $C_s = 0.5 \text{ mol/l}$
- Volume de solution de corrosion : $V_s = 1\text{L}=1000 \text{ ml}$
- Concentration en Hcl :

$$C_{Hcl} = \frac{10 \times d \times p}{M}$$

$$C_{Hcl} = \frac{10 \times 1.19 \times 38}{36.46}$$

$$C_{Hcl} = 12.40 \text{ mol/l}$$

- Volume de Hcl concentré prélevé :

$$V_{Hcl} = \frac{C_s \times V_s}{C_{Hcl}}$$

$$V_{Hcl} = \frac{0.5 \times 1000}{12.402}$$

$$V \text{ Hcl} = 40.31 \text{ ml}$$

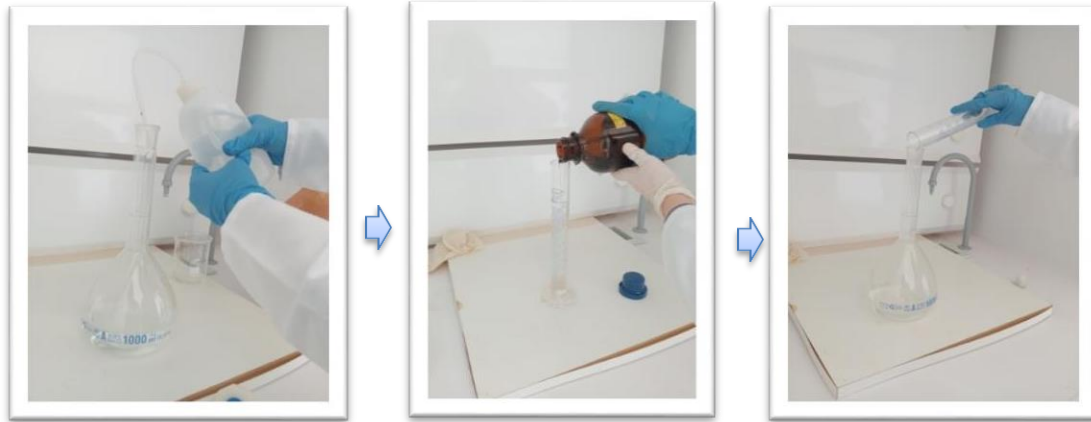


Figure II.06-07-08 : Préparation de la solution corrosive

II.6.3.2. la solution mère (inhibiteur):

II. 6.3.2.1 Préparation de la solution mère (inhibiteur) :

Afin d'étudier et de décrire l'efficacité du ampinax pour protéger l'acier contre la corrosion, Nous avons pesé 1 gramme d'ampinax de plein air avec une balance sensible, ensuite ce médicament a ensuite été dissous dans un litre d'eau distillée, obtenant ainsi une solution inhibitrice d'une concentration de 1 g/l.

Dans ce travail expérimental, nous avons besoin de différentes concentrations de la solution stabilisatrice, qui sont les suivantes : 0 ; 0,1 ; 0,5 ; 0,7 g/l et 0,9 g/L, et à partir de là on dilue la solution mère afin d'obtenir les deux concentrations requises.



Figure II.09-10-11 : Préparation de la solution mère

II.7. Méthode gravimétrique (perte de masse)

La méthode gravimétrique est une technique couramment utilisée pour étudier la corrosion. Elle repose sur la mesure de la perte de poids d'un échantillon métallique après immersion dans une solution corrosive sur une période de temps spécifique. La méthode est facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'équipement complexe et elle est relativement peu coûteuse par rapport à d'autres techniques de mesure. Par ailleurs, elle ne fournit pas de détails sur les mécanismes de corrosion. Le principe de la méthode est reposé sur la différence de masse d'un échantillon avant et après son immersion dans une solution corrosive. La perte de poids (Δm) est calculée et utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion. Cette méthode est fréquemment utilisée pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et elle est appliquée dans divers environnements corrosifs pour différents types de métaux.

- La vitesse de corrosion W est donnée par l'expression suivante :

$$W = \frac{\Delta m}{t \times s} \dots \dots \dots (1)$$

Δm : étant la perte de masse exprimée en g

T : le temps de la mesure en heure

s : la surface de l'échantillon en cm².

L'efficacité inhibitrice des composés a été évaluée en mesurant la vitesse de corrosion due à l'absence (W_{corr}) et à la présence des inhibiteurs (W_{inh}). L'efficacité inhibitrice E (%) et le degré de recouvrement de la surface sont évalués par les relations (2) et (3), respectivement

$$E\% = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$\theta = \left(\frac{W_{corr} - W_{inh}}{W_{corr}}\right) \quad (3)$$

II.7.1 Principe

Cette méthode dépend de la variation du poids de l'échantillon, de sorte que l'échantillon est pesé avant et après son immersion dans la solution électrolytique.

II.7. 2. Matériaux utilisés

- Eau distillée.
- Échantillon d'acier C45
- Solution inhibiteur
- Une balance sensible avec une précision de 0,00018
- Becher d'une contenance de 100ml.
- Fourni un canal électronique pour mesurer les dimensions des pièces utilisées.
- Papiers abrasifs de différentes tailles
- Une ficelle en plastique très fine pour suspendre des échantillons d'acier.

II.7.3. Mode opératoire

- Les échantillons d'acier sont d'abord préparés sous des formes géométriques spécifiques afin d'assurer une exposition homogène à la solution.
- Pesé avant d'être immergé d'acier avec précision et leurs masses sont enregistrées séparément, en tenant compte des caractéristiques de la solution préparée, telles que la température et la concentration.
- Plonge échantillons en milieu (HCl+ les inhibiteurs) dans un verre ligné suspension en nylon avec une concentration d'inhibiteur variant entre 0 g, 0,1 g et 0,5g et 0,7g et 0,9 g pour le temps immersion est fixée à 24, 48 et 72 heures, Il est conservé à température ambiante.
- Ensuite, les échantillons sont retirés, lavés soigneusement à l'eau distillée, puis séchés complètement.
- Pèse après d'être immergé dans le milieu à l'aide d'une balance,
- Faire la calcul de la surface exposée à la solution afin d'évaluer les effets du traitement.

Cette méthode est effectuée aussi avec la température 60° mais à l'utilisation bain- marie.

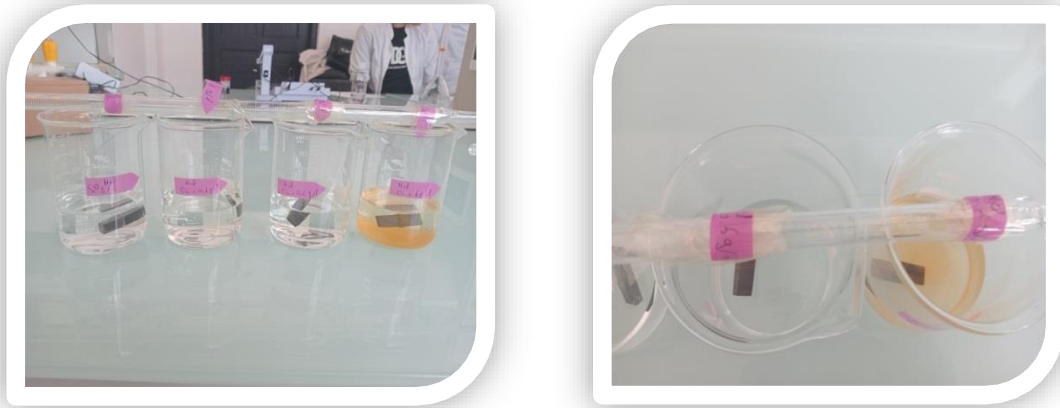


Figure II.12.13 : des pièces d'acier immergé dans des solutions des différentes concentrations



Figure II. 14-15 : Placer les échantillons dans le bain-marie.

II.8 Caractérisations Spectroscopiques

II .8.1 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique couramment utilisée pour l'observation de la surface des matériaux à l'échelle microscopique. Elle permet de réaliser un examen sur l'état de surface, la morphologie et les éventuels défauts ou altérations provoqués par la corrosion. Dans notre travail, nous avons utilisé un microscope optique afin d'analyser les échantillons en acier *C45* après immersion dans des milieux corrosifs, avec ou sans présence de l'inhibiteur. Cette méthode nous a permis de comparer visuellement les effets de la corrosion

selon les différentes conditions expérimentales **FigureII.16.**



Figure II.16 : Microscope optique.



Résultats et discussion



III.1.Introduction

Ce travail visait à étudier l'impact d'un médicament périmé (Ampinax) sur la corrosion du Fer dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. La technique utilisée pour nos expériences est la gravimétrie, qui repose sur la mesure de la perte de masse en présence et en absence de l'inhibiteur.

Plusieurs paramètres ont été étudiés, notamment la température, variant entre 293 et 333 K, la concentration de l'inhibiteur, allant de 0,1 à 0,9 % v/v, ainsi que l'effet du temps d'immersion.

Différentes isothermes d'adsorption ont été utilisées pour évaluer le type d'adsorption du médicament sur la surface du fer. Les paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption de l'inhibiteur et de dissolution du métal sont également été déterminés.

III.2 .Résultat

III .2 .1 Effet de la concentration de l'inhibiteur

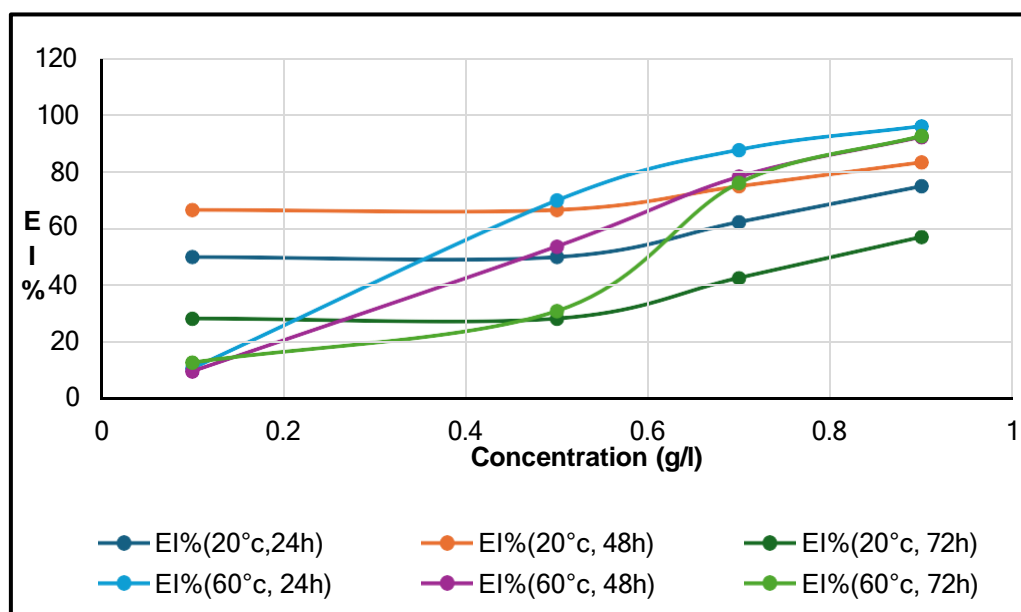


Figure III.01: Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa concentration à différents températures.

Selon la **figure III.01**, nous avons constaté que augmentation de l'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI%) avec la concentration de l'inhibiteur ampinax, indépendamment des conditions de température et de durée étudiées. À une température de

20°C, on constate une amélioration significative de l'efficacité de l'inhibition en prolongeant l'immersion de 24 à 48 heures qui entraîne le pourcentage EI% augmente de 66,80 % à environ 83,36 % pour une concentration de 0,9 g/L, ce qui suggère d'une meilleure la couverture de la surface métallique avec temps examinée .

Cette étude est comparable aux recherches précédentes qui ont prouvé qu'une concentration supérieure d'inhibiteur permet de conserver une stabilité d'inhibition, même après à une immersion prolongée [81].

À une température de 60°C, l'efficacité d'inhibition reste initialement nette , en particulier sur une durée (24 heures), atteignant d'environ 11,18% à une concentration de 0,1 g/L. Toutefois, l'accroissement de la concentration conduit à une amélioration importante de l'efficacité, dépassant 90 % à 0,9 g/L après 24 heures. Cette tendance suggère que l'évolution graduelle de l'EI% en relation avec la concentration et le temps, même à des températures hautes, témoigne de la stabilité relative du film de protection créé sur l'acier [82].

III.2 .2 Effet de la température

L'effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition (EI%) du Fer à différentes concentrations dans l'acide chlorhydrique (0,5M) pendant une période d'immersion 24h, 48h, 72h .

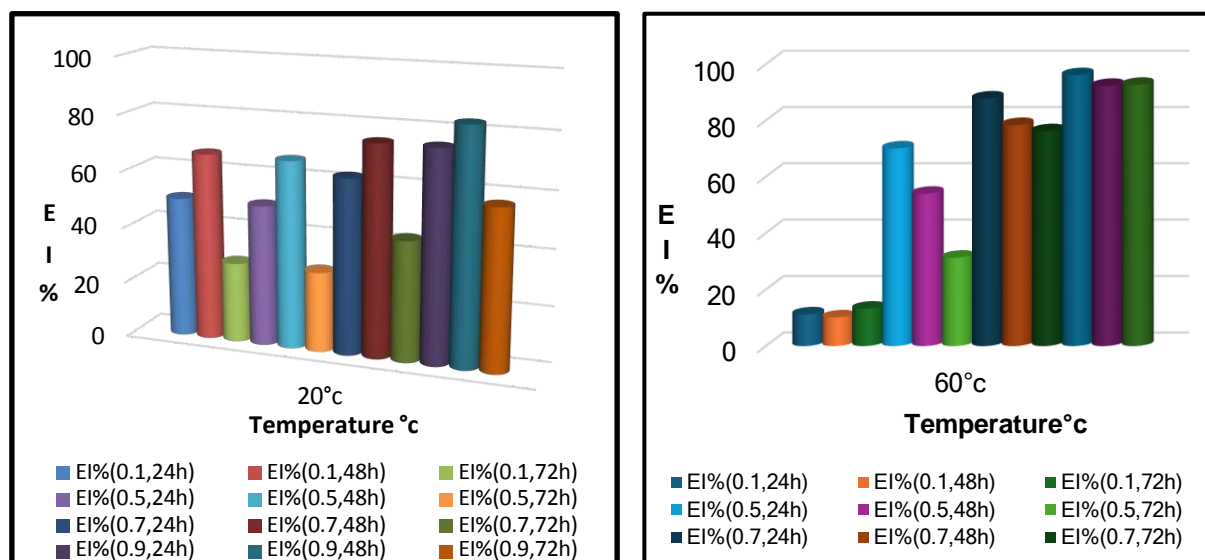


Figure III. 02: Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa concentration à différentes températures

La figure III-02 montre clairement que l'efficacité d'inhibition (EI%) augmente de manière significative avec la concentration et le temps d'immersion à 60 °C. Les valeurs les plus élevées dépassent 92% pour une concentration de 0,9 g/L après 48 h et 72 h tan qu'à 24 h est enregistrée une excellente efficacité avec un pourcentage 96%, ce qui indique une excellente performance de l'inhibiteur dans des conditions thermiques élevées, comparativement à celle observée à 20 °C. Bien que l'efficacité suive la même tendance générale, elle reste globalement inférieure à celle enregistrée à 60 °C. Cela explique que Cette augmentation de l'efficacité avec la température pourrait être due à une adsorption plus rapide et efficace de l'inhibiteur sur la surface métallique à des températures plus élevées. Ce facteur induit une augmentation de la fréquence de collision des molécules en solution qui entraîne a stimulation de le transfert de masse des molécules d'inhibiteur qui se trouve dans la solution vers la surface du métal [83].

Celle que ce montré par étude Naghm qui montrée l'efficacité de l'inhibition augmente proportionnellement avec de la concentration de l'inhibiteur et aussi avec l'augmentation de la température [84].

III.2.3. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température

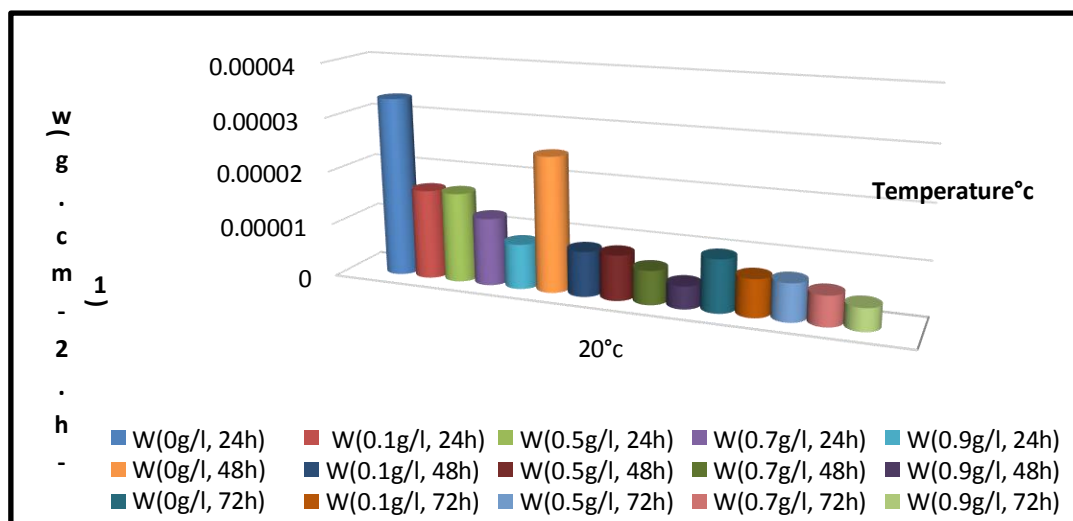


Figure III.03 : Vitesse de corrosion en fonction de la température 20°C

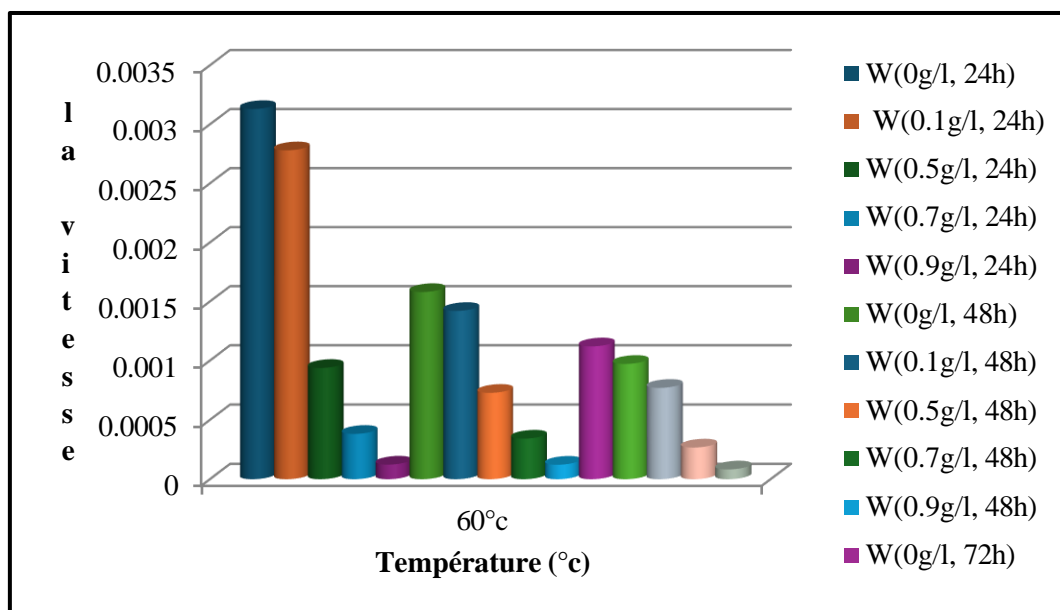


Figure III.04 : Vitesse de corrosion en fonction de la température 60°C

D'après ces résultats obtenus ; nous avons trouvé que le taux de corrosion est une faible valeur ne dépassant pas la valeur 0,000035 lors à basse température (20°C). Cela indique que la vitesse de la réaction chimique corrosive est lente dans ces abaissement température entraîne à la faible énergie d'activation et à mobilité ionique réduite dans l'environnement acide. Les données montrent un saut significatif du taux de corrosion à 0,0035 lorsque la température monte à 60°C, ce qui équivaut à 100 fois la valeur enregistrée à 20°C. Cette s'explique par l'effet significatif de la température dans l'accélération pendant des processus de corrosion y compris la dissolution du métal dans HCl. On peut dire que à des températures plus élevées, l'énergie cinétique des particules augmente, ce qui intensifie le taux de corrosion. De plus nous avons observé que l'augmentation de la période d'exposition de 24 heures à 48 et 72 heures conduit à une augmentation progressive du taux de corrosion, en particulier à des concentrations plus élevées qui indiquant que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur pharmaceutique. Ces résultats obtenus sont en bon accord avec ceux littératures précédents [84].

III.2.4 .Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

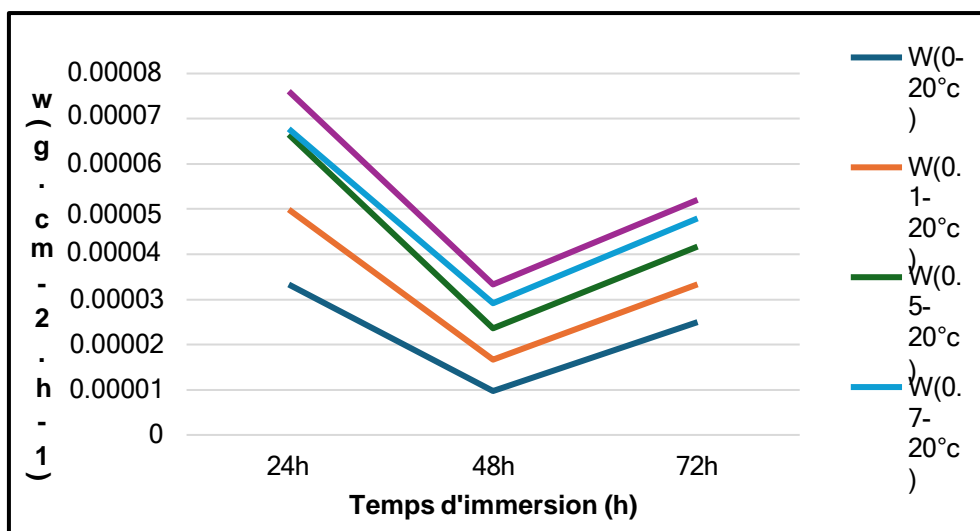


Figure III.05 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion Dans la température 20°C

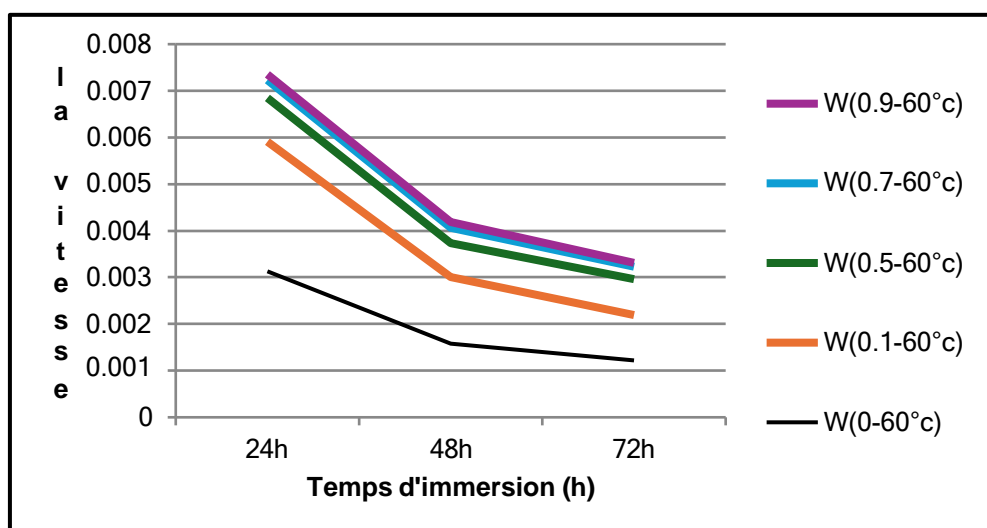


Figure III.06 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion Dans la température 60°C

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion reste très faible (jusqu'à 0,00008) après 72 heures d'immersion à 20°C, ce qui indique une bonne efficacité de l'inhibiteur à température ambiante. Cette stabilité peut s'expliquer par la formation d'une couche protectrice stable sur la surface métallique. Toutefois, une légère désorption ou une dégradation progressive de cette couche peut se produire avec le temps.

À 60°C, une augmentation marquée de la vitesse de corrosion (jusqu'à 0,008) est observée,

notamment après un long temps d'immersion, ce qui reflète l'accélération des réactions de corrosion à haute température.

En parallèle, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (jusqu'à 0,9 g/L) permet de réduire efficacement la vitesse de corrosion, surtout à basse température, grâce à la formation d'une couche adsorbée plus dense. Cependant, à température élevée et après 72 heures, même à concentration élevée, cette couche protectrice devient moins stable, réduisant ainsi l'efficacité de l'inhibition. Ce comportement est en accord avec les études antérieures sur les inhibiteurs organiques, qui suggèrent qu'un médicament périmé peut agir comme inhibiteur efficace si utilisé à une concentration suffisante et dans des conditions modérée

III.2.5 .Effet du temps d'immersion sur la perte de masse

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, on retrouve le facteur temps d'immersion 24h, 48h, 72h en milieu (HCl, 0.5M).

Les valeurs expérimentales de la perte de masse de l'acier en fonction du temps d'immersion dans HCl 0,5M a été résumé dans le tableau dessous.

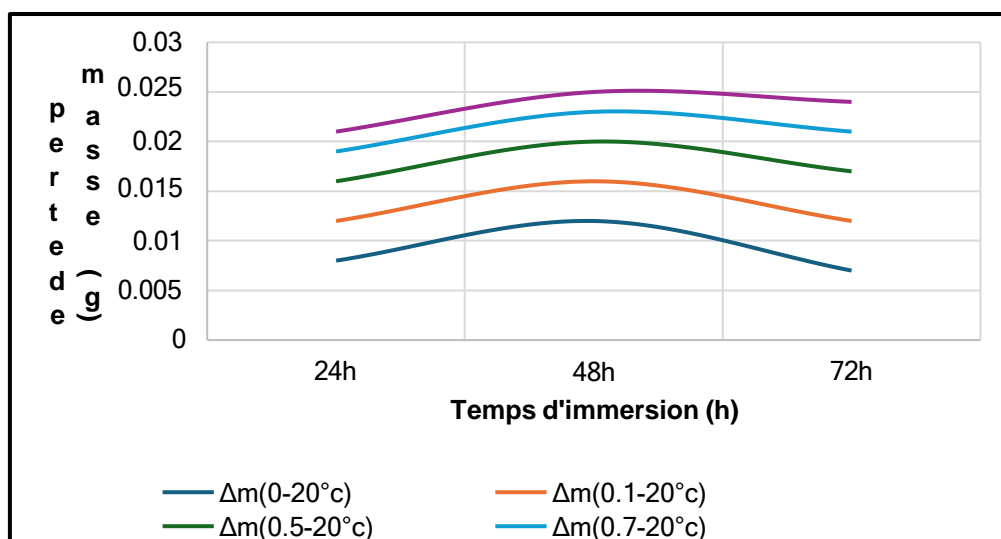


Figure III.07 : Perte de masse spécifique en fonction du temps d'immersion
Dans HCl 0.5M, 0.9 % V/V et T= 293k

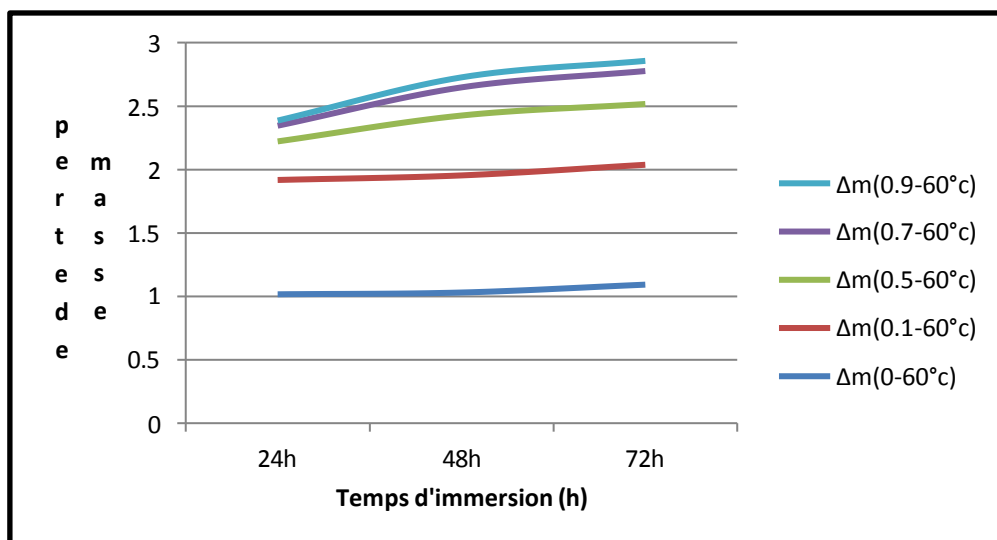


Figure III.08 : Perte de masse spécifique en fonction du temps d'immersion

Dans HCl 0.5M, 0.9 % V/V et T=333k

Nous avons constaté pour les échantillons analysés sans et contenant un inhibiteur. Une augmentation de la perte de masse spécifique avec le temps d'immersion, bien que la présence d'un inhibiteur réduise la perte de masse, son efficacité diminue progressivement au fil du temps, peut être en raison d'une absorption initiale rapide de l'inhibiteur suivie d'une élimination partielle au pendant le temps.

Selon la figure III.07-08, nos résultats montrent une augmentation progressive de la perte de masse spécifique au fil du temps, avec une pente croissante de la courbe, indiquant une corrosion accélérée pendant le temps pour le milieu acide uniquement (0,5 M HCl).

Alors que la courbe qui détermine du milieu acide avec inhibiteur montre également une augmentation de la perte de masse spécifique avec le temps, mais à un rythme beaucoup plus faible par rapport au milieu sans inhibiteur. Bien que la perte de masse continue d'augmenter, la pente de la courbe est moins raide, l'efficacité de l'inhibiteur dans la réduction du taux de corrosion

III.2.6. La variation de l'inhibition en fonction du temps d'immersion

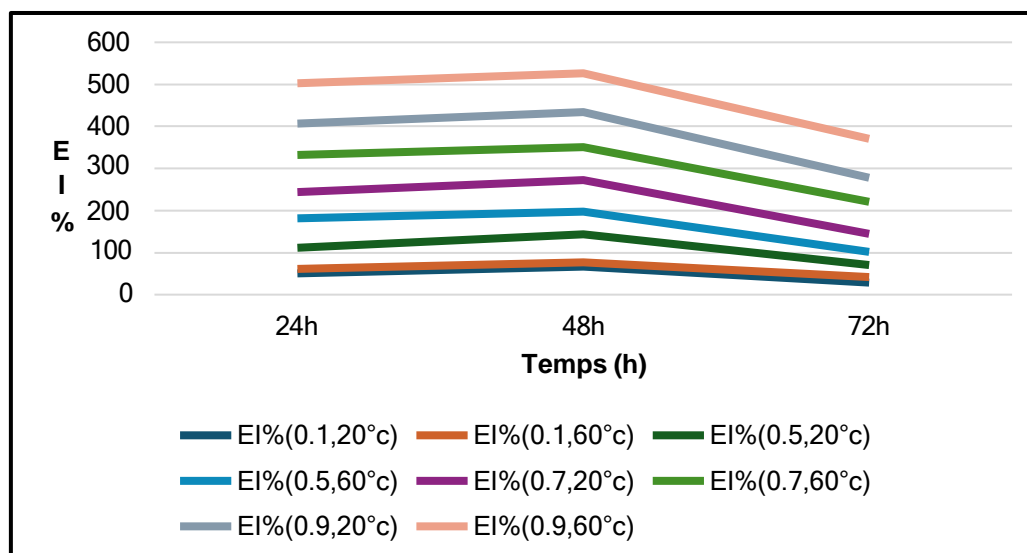


Figure III .09: Variation de l'efficacité d'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.

Le figure concerne l'évolution de l'efficacité de l'inhibition (E%) en fonction du temps d'immersion dans une solution de Hcl 0,5 M avec une concentration de 0.9 g/l de l'inhibiteur à 333k (24 et 48 et 72 heure).on a enregistré l'efficacité inhibitrice est très élevée à pourcentage 96% puis 92 %, indiquant une forte capacité de l'inhibiteur à réduire la corrosion initiale. Par rapport À 293 K qui a été enregistré à pourcentage diminué À 74.98 et 83.36 % pendant 24 et 48 heure.

À 72 heures, l'efficacité inhibitrice diminue de manière significative à 57.20 %, montrant une réduction de l'efficacité de l'inhibiteur au fil du temps. ce continue de diminuer avec une immersion prolongée.

La haute efficacité initiale peut être attribuée à une adsorption rapide et efficace de l'inhibiteur sur la surface du métal. Cela forme une barrière protectrice qui empêche la réaction corrosive de se produire ou la ralentit considérablement. La diminution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion peut être due à plusieurs facteurs : Désorption : Des molécules d'inhibiteur peuvent commencer à se désorber de la surface du métal en raison des conditions de la solution acide [85].

Notre résultat à similaire que menée par étude Pramudita que le temps d'immersion affectait la capacité d'inhibiteur [86]

III.3. Les paramètres d'activation de la cinétique de corrosion

L'énergie d'activation (Ea) est un paramètre crucial dans l'étude des réactions de corrosion, car elle représente l'énergie minimale nécessaire pour qu'une réaction chimique se produise. Dans le contexte de la corrosion et de son inhibition, l'énergie d'activation fournit des informations sur la facilité avec laquelle une réaction de corrosion se produit et sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. L'équation d'Arrhenius est utilisée pour décrire la dépendance de la vitesse de corrosion à la température. Elle est exprimée comme suit [87]:

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

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

La Figure III.10 ,11 et la figure III .12 illustrent la variation de $\ln W$ en fonction de $1/T$ pour la dissolution du fer dans une solution d'acide 0.5 M, en présence de différentes concentrations d'inhibiteur, avec un temps d'immersion 24 et 48 et 72 heure.

Les autres valeurs de l'enthalpie d'activation (ΔHa), de l'entropie d'activation (ΔSa) et de l'énergie libre (ΔGa) peuvent être calculées par les équations (2) et (3) [87].

$$\ln W / T = - \Delta Ha /RT + \Delta Sa /R + \ln(R/N h) \quad (2)$$

$$\Delta Ga = \Delta Ha - T \Delta Sa \quad (3)$$

Où

- h : est la constante de Planck
- N : est le nombre d'Avogadro
- R : est la constante des gaz
- T : est la température du système

D'après La Figure III.10 ,11 et la figure III .12 La variation de $\ln W$ en fonction de l'inverse de la température produit des droites linéaires avec des coefficients de corrélation proches de l'unité. Ce résultat confirme la validité du modèle d'Arrhenius.

L'augmentation significative de l'énergie d'activation (E_a) dans cette étude pourrait être attribuée par le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur le metal, où il crée une couche protectrice qui diminue la surface exposée à la solution corrosive [88,89], les valeurs élevées d' E_a (varie entre 54,6 à 140,2 kJ/mol selon la concentration et le temps) reflètent l'efficacité de la substance inhibitrice pour renforcer la barrière énergétique nécessaire pour déclencher le processus de corrosion. Les valeurs positives de l'énergie d'activation E_a attestent la nature endothermique du processus de corrosion, résultat la solubilité du métal s'accroît avec la température, peut être expliquée à l'adsorption de l'inhibiteur se stabilise moins.

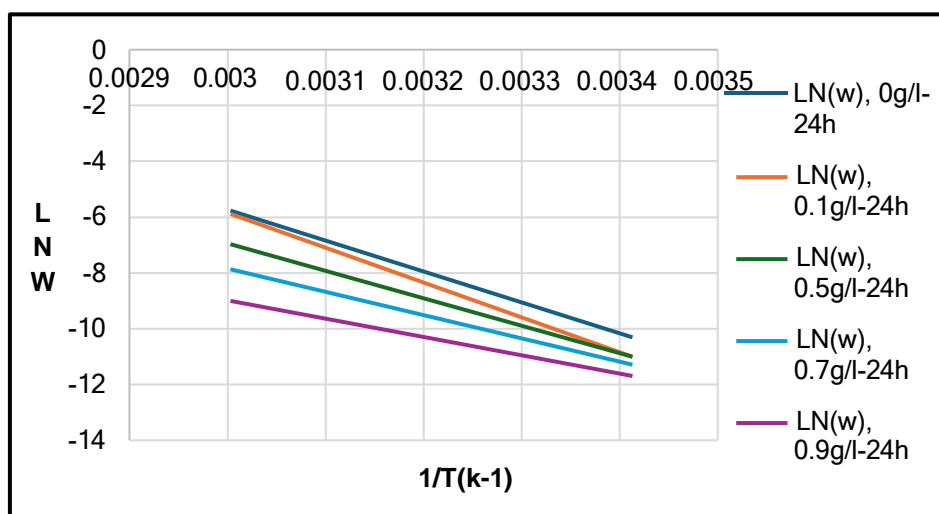


Figure III.10 : illustre la variation de Ln W en fonction de 1/T dans 24h

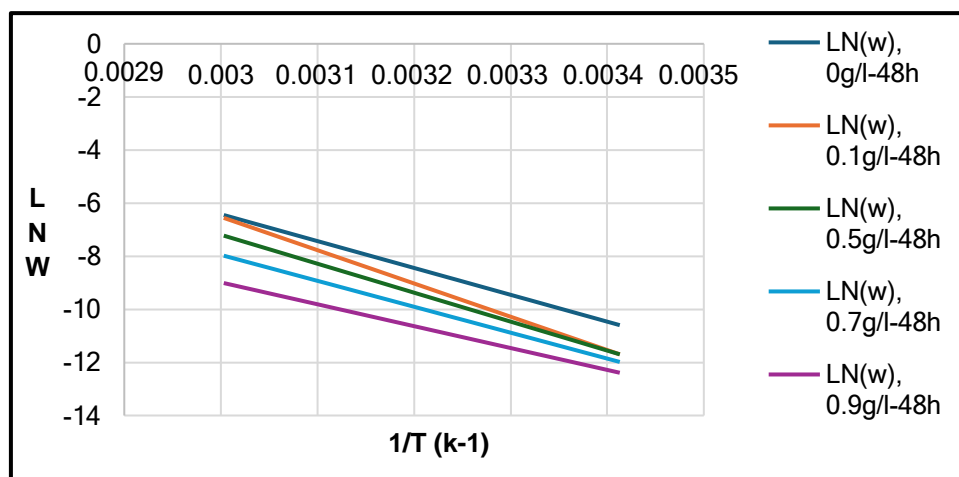


Figure III.11 : illustre la variation de Ln W en fonction de 1/T dans 48 h

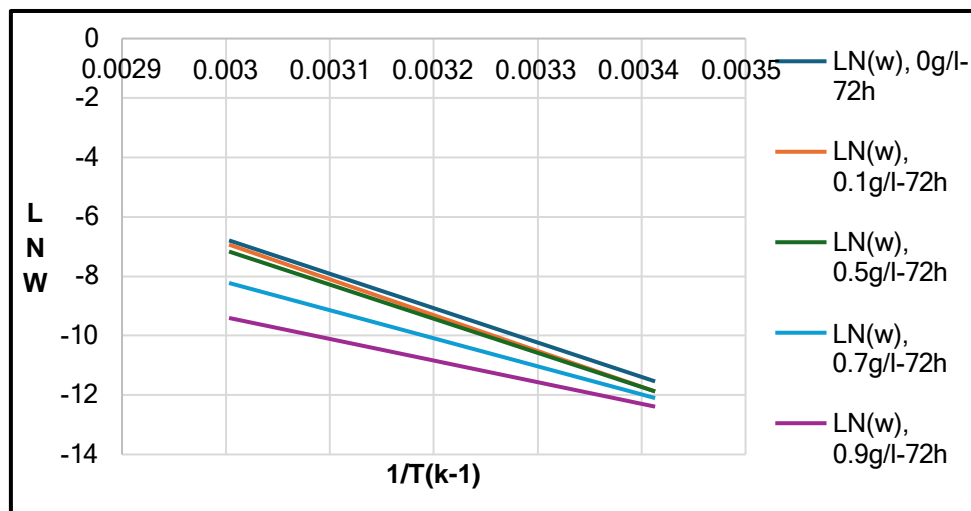


Figure III.12 : illustre la variation de Ln W en fonction de 1/T dans 72h

La «Figure III.13 – 14- 15 »donne la variation **Ln (W/T)** en fonction de **1/T** pour la dissolution du acier C45 dans une solution de Hcl 0,5 M, avec différentes concentrations d'inhibiteur avec un temps d'immersion d'une 24h, 48h, 72h.

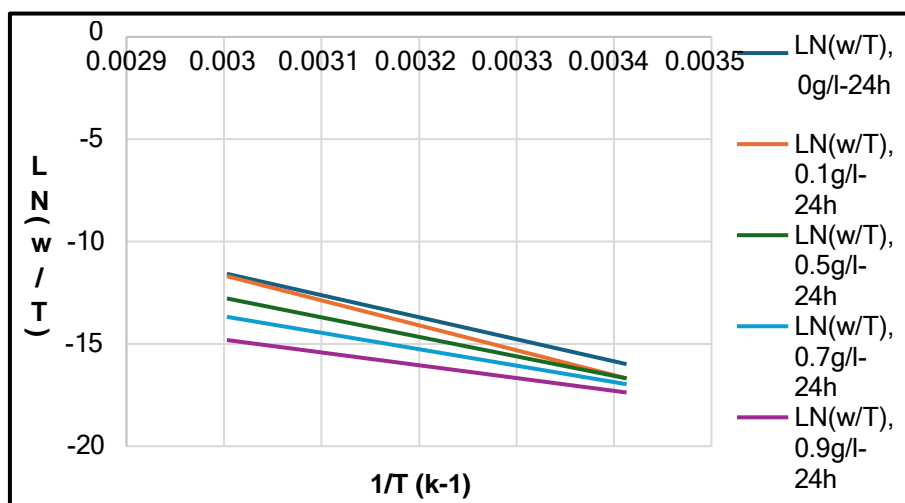


Figure III.13 : la variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T dans 24h

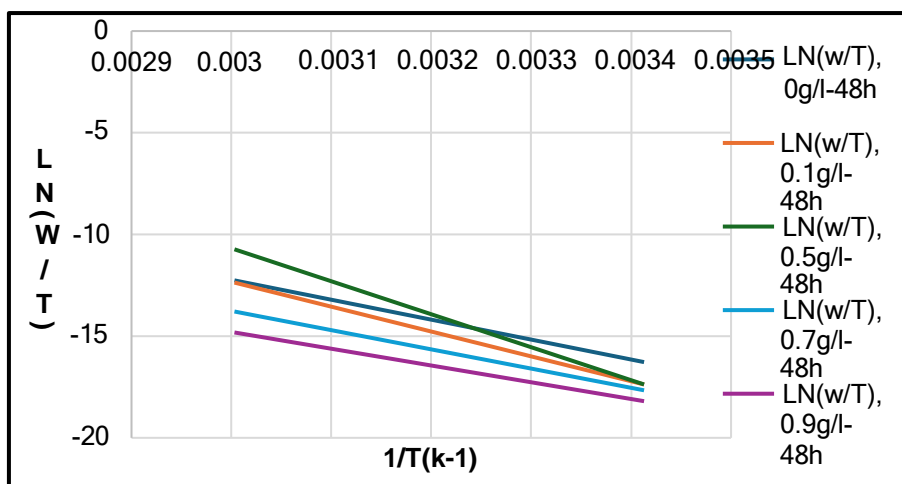


Figure III.14 : la variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T dans 48h

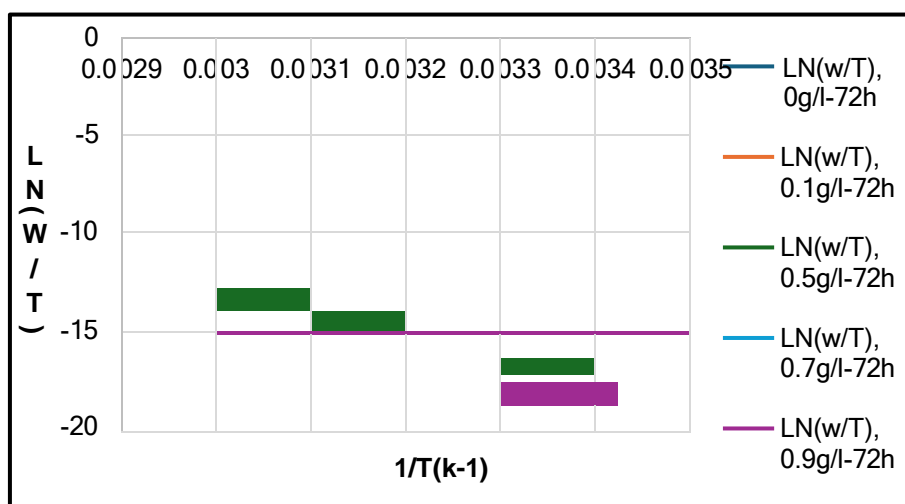


Figure III.15 : la variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T dans 72h

D'après les courbes obtenues et les valeurs qu'on a conclues dans les tableaux dissous :

Tableau III .01 : Les paramètres thermodynamiques de la dissolution du fer 24h

C (g/l)	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²	ΔH _a	E _a -ΔH _a (kJ/mol)	ΔS _a (J/mol.k)	ΔG _a (kJ/mol)
0.1	1	103.85	1	101.25	2.6	9.303	98.52
0.5	1	81.815	1	79.21	2.6	-65.89	98.51
0.7	1	69.350	1	66.75	2.6	-110.79	99.51
0.9	1	54.599	1	52	2.59	-164.513	100.20

Tableau III .02 : Les paramètres thermodynamiques de la dissolution du fer 48 h

C (g/l)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²	ΔH _a	Ea-ΔH _a (kJ/mol)	ΔS _a (J/mol.k)	ΔG _a (kJ/mol)
0.1	1	140.20	1	101.61	38.59	4.797	100.52
0.5	1	90.65	1	134.76	-44.11	117.92	100.20
0.7	1	81.16	1	78.56	2.6	-76.23	100.89
0.9	1	68.51	1	68.51	0	-114.99	102.20

Tableau III .03 : Les paramètres thermodynamiques de la dissolution du fer 72 h

C (g/l)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²	ΔH _a	Ea-ΔH _a (kJ/mol)	ΔS _a (J/mol.k)	ΔG _a (kJ/mol)
0.1	1	100.22	1	97.63	2.59	-10.31	100.65
0.5	1	95.50	1	93.67	1.83	-21.02	99.82
0.7	1	78.55	1	75.95	2.6	-86.14	1001.18
0.9	1	60.53	1	57.93	2.6	-150.03	101.88

Les trois courbes des figures III.13, III.14 et III.15 montrent la relation entre $\ln(W/T)$ et $1/T$ (K^{-1}) pour différents temps d'immersion (24, 48 et 72 heures) et des concentrations croissantes de l'inhibiteur de corrosion Ampinax (de 0 à 0,9 g/L). Nous notons que toutes les courbes ont une pente approximativement linéaire, indiquant que la réaction suit le comportement d'Arrhenius et confirmant que les paramètres cinétiques et thermodynamiques tels que l'énergie d'activation (Ea). Les valeurs positives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) confirment que le processus de corrosion est processus non spontané, ce qui signifie que l'inhibiteur rend cette réaction thermodynamiquement défavorable. Par ailleurs, les valeurs négatives du changement d'entropie (ΔS) liée à une augmentation de l'ordre du système après l'adsorption de l'inhibiteur, ce que limite ainsi la libération d'ions hydrogène et réduisant le rythme de corrosion.

Il est possible d'affirmer que L'inhibiteur est plus efficace à des concentrations élevées et à basse température, toutefois son efficacité diminue à mesure que la température augmente, du fait dégradation de la couche protectrice.

III.4. Isothermes d'adsorption

Le processus d'inhibition de la corrosion repose sur l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Plusieurs lois d'adsorption et modèles ont été développés pour caractériser ce processus. Dans ce travail, les isothermes d'adsorption utilisées incluent celles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Ces modèles aident à mieux comprendre et à quantifier l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique.

III.4.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

La variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur présente une déviation linéaire marquée à différentes températures, avec un coefficient de corrélation (R^2) proche de 1. Cela confirme que les données d'adsorption suivent le modèle de Langmuir dans des certains conditions, notamment à 293 K. cependant à 333 K, les valeurs de R^2 deviennent nettement plus faibles, indiquant une adéquation réduite avec ce modèle aux températures élevées. Cette tendance indique que le processus est favorisé à basse température, ce qui pourrait être du à par une adsorption physique de l'inhibiteur sur la surface métallique.

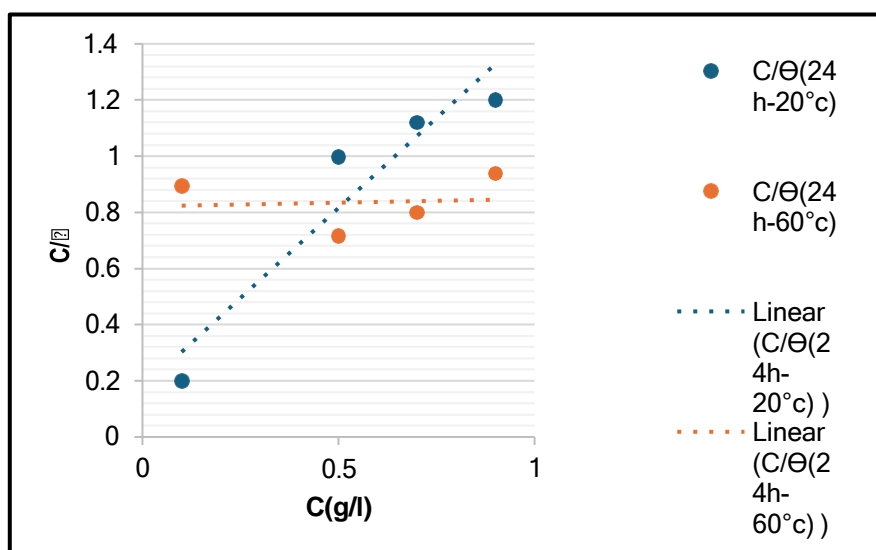


Figure III.16 : La variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans

24h

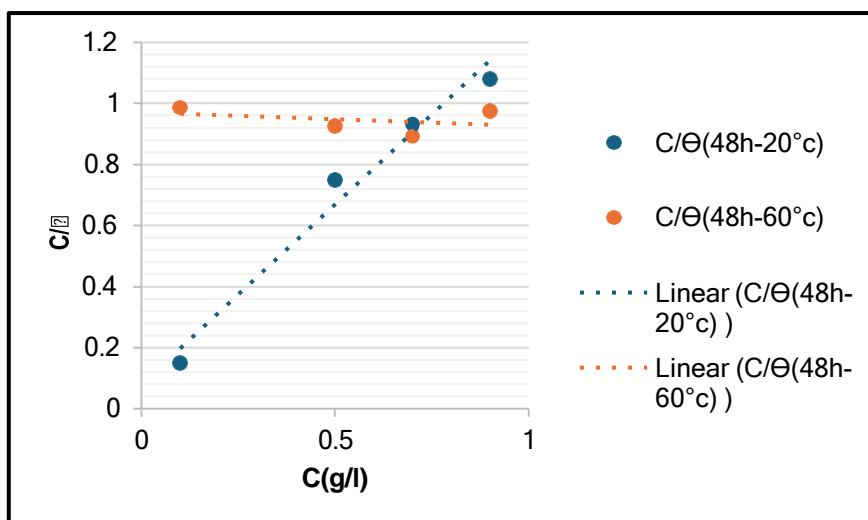


Figure III.17 : La variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans 48 h

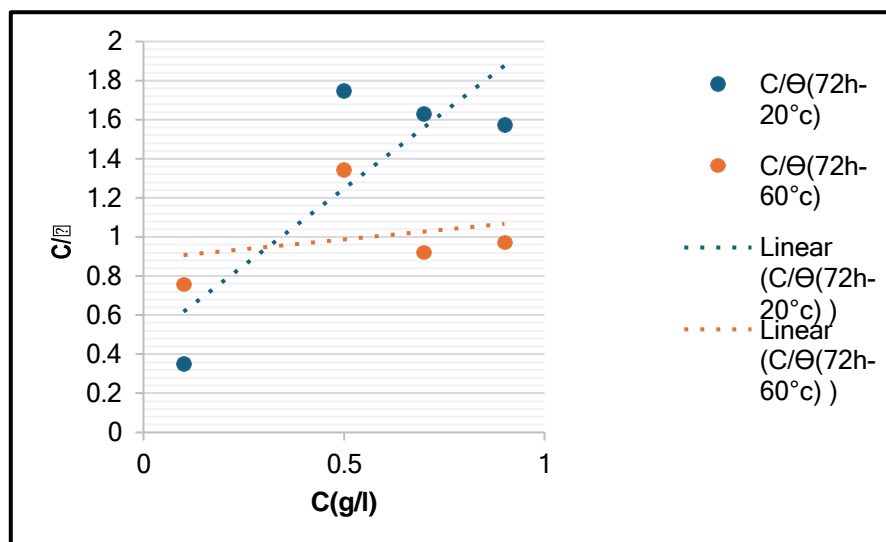


Figure III.18 : La variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans 72 h

III.4.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

La figure (III.19 -20-21) présente les courbes de variation de $\text{Log } \Theta$ en fonction de $\text{Log } C$. Les résultats expérimentaux de l'adsorption du médicament montrent une bonne linéarité à 293 K, avec des coefficients de corrélation proches de 1, indiquant une adéquation optimale au modèle de Freundlich. En revanche, à 333 K, les coefficients chutent (entre 0,5174 et 0,5327), révélant une moins bonne correspondance avec le modèle. Cette différence suggère que l'adsorption, probablement de nature physique, est favorisée à basse température, comme en témoigne la diminution de la pertinence du modèle à des températures plus élevées.

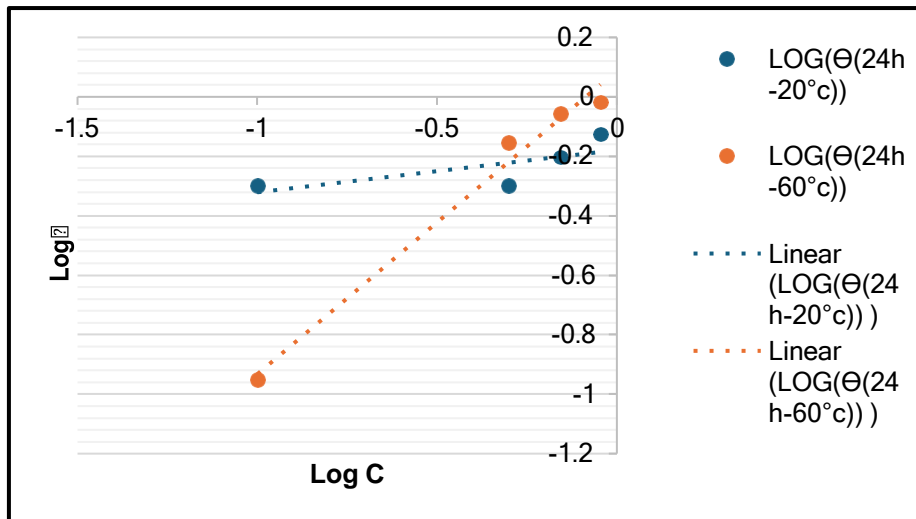


Figure III.19 : variation de Log Θ en fonction de Log C dans 24h

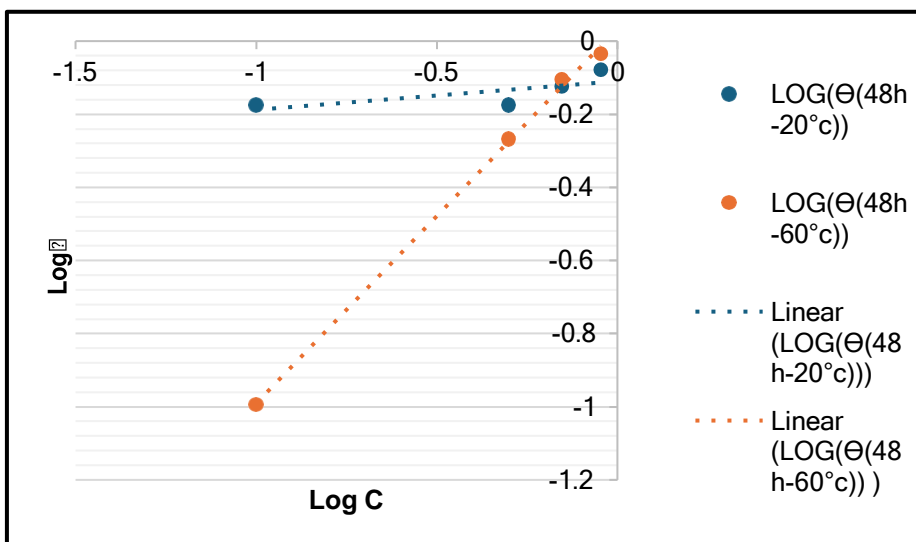


Figure III.20 : variation de Log Θ en fonction de Log C dans 48h

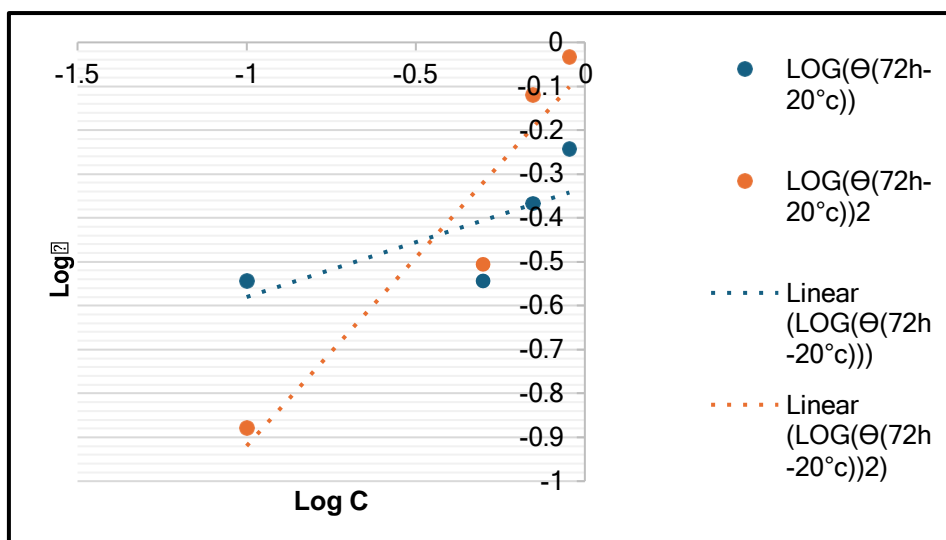


Figure III.21 : variation de Log Θ en fonction de Log C dans 72h

III.4.3. Isotherme d’adsorption de Temkin

La figure (III.22-23-24) présente les courbes de variation selon le modèle de Temkin. À 293 K, les données expérimentales s’ajustent bien au modèle, particulièrement après 24 et 48 heures, traduisant une interaction progressive et modérée entre l’inhibiteur et la surface métallique. Cependant, cet ajustement se détériore légèrement au-delà de 72 heures.

À 333 K, en revanche, la corrélation avec le modèle devient moins satisfaisante, avec des valeurs proches de 0,507, indépendamment du temps d’immersion. Cette diminution suggère une hétérogénéité accrue des interactions à haute température, possiblement due à un processus d’adsorption moins ordonné sous l’effet thermique. Ces observations confortent l’hypothèse d’une adsorption majoritairement physique.

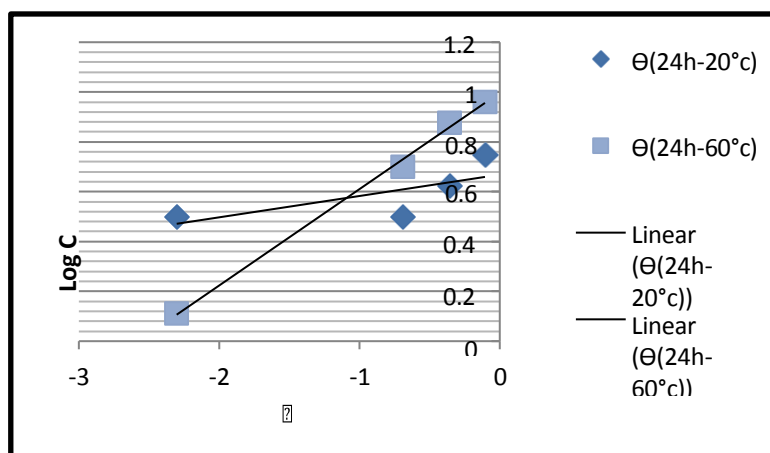


Figure III.22 : variation de Log C en fonction de Θ dans 24 h

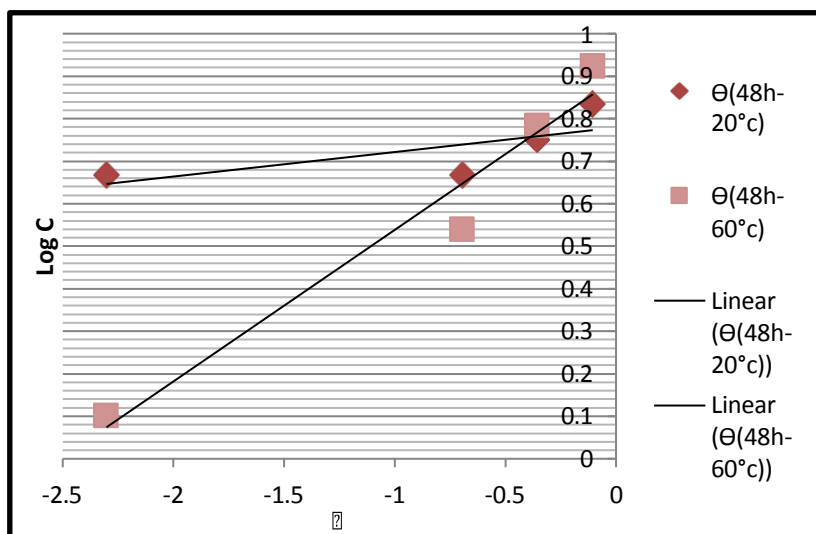


Figure III.23 : variation de Log C en fonction de Θ dans 48 h

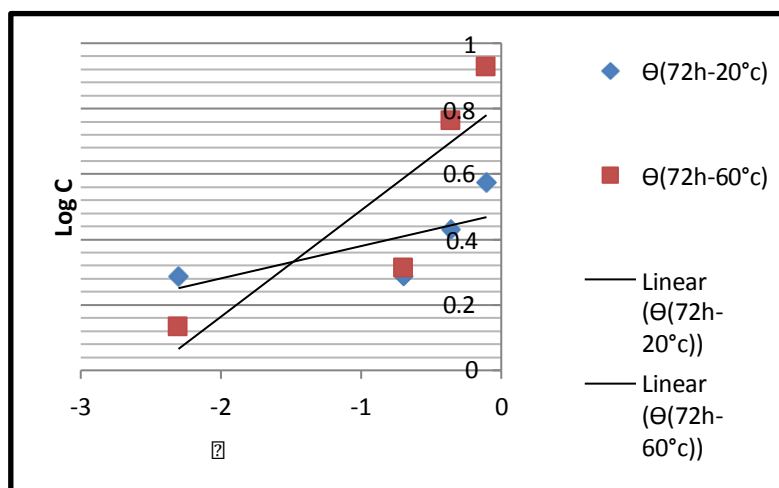


Figure III.24 : variation de Log C en fonction de Θ dans 72 h

Les coefficients de corrélation de chaque modèle d'isotherme d'adsorption sont rassemblés dans le Tableau III.04-05-06.

Tableau III.04 : Les coefficients de corrélation (R^2) pour chaque modèle d'adsorption 24h

T(k)	R^2		
	Langmuir	Freundlich	Temkin

293 K	0.9021	0.9861	0.9972
333K	0.0082	0.5228	0.5077

Tableau III.05 : Les coefficients de corrélation (R²) pour chaque modèle d'adsorption 48 h

T(k)	R²		
	Langmuir	Freundlich	Temkin
293 K	0.9734	0.9985	0.9562
333K	0.1212	0.5174	0.5078

Tableau III.06: Les coefficients de corrélation (R²) pour chaque modèle d'adsorption 72 h

T(k)	R²		
	Langmuir	Freundlich	Temkin
293 K	0.6737	0.8978	0.7448
333K	0.0765	0.5327	0.5091

En se basant sur les coefficients de corrélation obtenus (Tableaux III 04-05-06), les isothermes de Freundlich, Langmuir, et Temkin varie selon la température. . À 293 K, les modèles de Freundlich et Temkin montrent les meilleures adéquations, avec des valeurs de dépassant souvent 0,95, ce qui indique une adsorption favorable à basse température. Le modèle de Langmuir est également satisfaisant à cette température, bien que légèrement moins performant que les deux premiers, surtout à 72h.

À une température plus élevée (333 K), les molécules adsorbées réduisent peu leur valeur de R². Cette baisse de corrélation indique que l'adsorption devient moins favorable à haute

température, probablement en raison d'une diminution des interactions entre l'inhibiteur et la surface du métallique

Ainsi, le modèle de Freundlich est le plus adapté aux basses températures, tandis qu'aucun modèle ne montre une performance idéal à température élevée.

III.5. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption

En se basant sur le modèle Freundlich les paramètres thermodynamiques d'adsorption ont été calculés. Ces paramètres incluent les énergies d'adsorption (ΔH_{ads}), les énergies libres de Gibbs (ΔG_{ads}), et les entropies d'adsorption (ΔS_{ads}), sont calculés en utilisant les relations suivantes :

La constante d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie d'adsorption libre de Gibbs (ΔG_{ads}) par la formule suivante [90]:

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}), T est la température absolue (K) et R la constante des gaz parfaits.

Les variations d'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) ainsi que l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) sont calculées par l'équation bien connue de Gibbs Helmholtz [91]:

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

Tableau III.07-08-09 : donne les valeurs des paramètres thermodynamiques issues du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur acier C45.

Tableau III.07: Paramètres thermodynamiques d'adsorption dans 24h .

T	R ²	K _{ads}	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔS_{ads} (J/K.mol)	ΔG_{ads} (KJ/mol)
293 K	0.9861	1.22	-12.48	-7.54	-10.28
333 k	0.5228	0.66		-7.53	-9.97

Tableau III.08 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption dans 48 h

T	R ²	K _{ads}	ΔH _{ads} (kJ/mol)	ΔS _{ads} (J/K.mol)	ΔG _{ads} (KJ/mol)
293 K	0.9861	1.080	-6.70	11.16	-9.97
333 k	0.5174	0.776		11.14	-10.41

Tableau III.09 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption dans 72 h

T	R ²	K _{ads}	ΔH _{ads} (kJ/mol)	ΔS _{ads} (J/K.mol)	ΔG _{ads} (KJ/mol)
293 K	0.8978	0.86	-12.54	-10.6	-9.43
333 k	0.5327	0.046		-10.5	-9.01

Les valeurs négatives de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) varient -12,48 kJ/mol après 24 heures et -12,54 kJ/mol après 72 heures à 293 K, ce que suggère que le phénomène d'adsorption est de nature exothermique. Ces valeurs, situées entre -6,70 et -12,54 kJ/mol, traduisent une interaction modérément forte entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique. En parallèle, les entropies d'adsorption (ΔS_{ads}) négatives, comme -7,54 J/mol·K à 24 h et -10,6 J/mol·K à 72 h, suggèrent une organisation accrue du système lors de l'adsorption, traduisant un agencement structuré des molécules adsorbées. Par ailleurs, les valeurs presque constantes de ΔS_{ads} (environ de -7 à -11 J/K.mol) montrent que l'adsorption n'induit pas de changements significatifs dans l'entropie du système.

La variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG_{ads}) est négative pour toutes les températures (par exemple, -10,28 kJ/mol à 293 K après 24 h et -9,97 kJ/mol à 293 K après 48 h), ce qui confirme la spontanéité de processus d'adsorption. Les valeurs absolues de ΔG_{ads} (< 20 kJ/mol) indiquent que l'adsorption est essentiellement de type physique multicouche (physisorption), résultant d'interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Cependant, des valeurs dépassant à 40 kJ/mol auraient signalé une chimisorption, impliquant un transfert de charge [91].

III.6 .Performance de l'inhibiteur

La performance de l'inhibiteur actuel peut être comparée aux études antérieures où différents composés contenant des hétéroatomes ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans des solutions corrosives. *Le Tableau III.14* montre clairement que le médicament périmé étudié (*Ampinax*) a présenté une efficacité inhibitrice élevée de 96% pour le acier C45 dans une solution de Hcl à 0.5 M ce qui est supérieur à la plupart des autres médicaments périmés étudiés dans des environnements agressifs différents. Cette haute performance peut être attribuée à sa forte adsorption sur la surface du acier C45 , créant ainsi une barrière efficace contre la corrosion. Par exemple, alors que la Melpaptin était efficace à 99,5 % pour l'aluminium dans 1 M Hcl, Ampinax a montré une performance supérieure dans un milieu acide dilué, surpassant les inhibiteurs tels que la phénytoïne sodique (79 % pour l'acier au carbone dans 1 M Hcl) et la céfazoline (87 % pour le cuivre dans 0,5 M Hcl) et Pérdo (87 % pour le cuivre dans 0,5 M H₂SO₄) et Ambroxol (64.89% pour le acier doux dans 1 M Hcl) Le Streptoquin et l'Ampicillin ont également montré une bonne performance dans une solution de 1M Hcl pour le cuivre et 0.33 M dans une solution d'acide phosphorique pour le zinc, respectivement .Les deux produits ont montré une efficacité inhibitrice comparable de 92%.Les composés organiques contenant plus d'un atome d'azote, comme 1,8-Naphthyridine, 4-Chloro-1H-indazole et 1, 2,4-Triazole, ont présenté les efficacités inhibitrices les plus élevées, allant de 98 à 98,9%*. Naphthyridine, 4-Chloro-1H-indazole et 1, 2,4-Triazole, ont présenté les efficacités inhibitrices les plus élevées, allant de 98 à 98,9% .

Tableau III.10: Efficacité inhibitrice de quelques médicaments périmés et composés organiques dans divers environnements corrosifs.

Inhibiteur	Milieu	Efficacité inhibitrice	Référence
Ampinax	0.5 M Hcl acier C45	96%	Cette étude
Metheprim	1M Hcl l'aluminium	99,5 %	[92]
phénytoïne sodique	1M Hcl l'acier au carbone	79 %	[93]
céfazoline	0.5M Hcl cuivre métallique	87 %	[94]

Pérdo	0.5 M H ₂ SO ₄ cuivre	89%	[95]
Ambroxol	1M Hcl acier doux	64.89%	[96]
Asthaline	1M Hcl acier doux	62.35%	[97]
Declophen	1M Hcl acier doux	86.6%	[98]
Gentamicin	1M Hcl acier doux	76.65%	[99]
Lupicof	1M Hcl acier doux	79.2 %	[100]
Streptoquim	1M Hcl cuivre	92%	[101]
Ampicillin	0.33 M H ₃ PO ₄ zinc	92%	[102]
1,8-Naphthyridine	1M Hcl acier doux	98.7%	[103]
4-Chloro -1H-indazole	Nacl cuivre	98.9%	[104]

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion est liée de sa capacité à s'adsorber fortement sur la surface métallique, à créer une barrière protectrice stable et à résister aux conditions de divers environnement corrosif. Les composés contenant des hétéroatomes qui possèdent des structures favorisant la chimisorption ou l'adsorption mixte tendent à fournir de meilleures performances.

II.8 Caractérisations Spectroscopiques

II .8.1 Microscopie optique

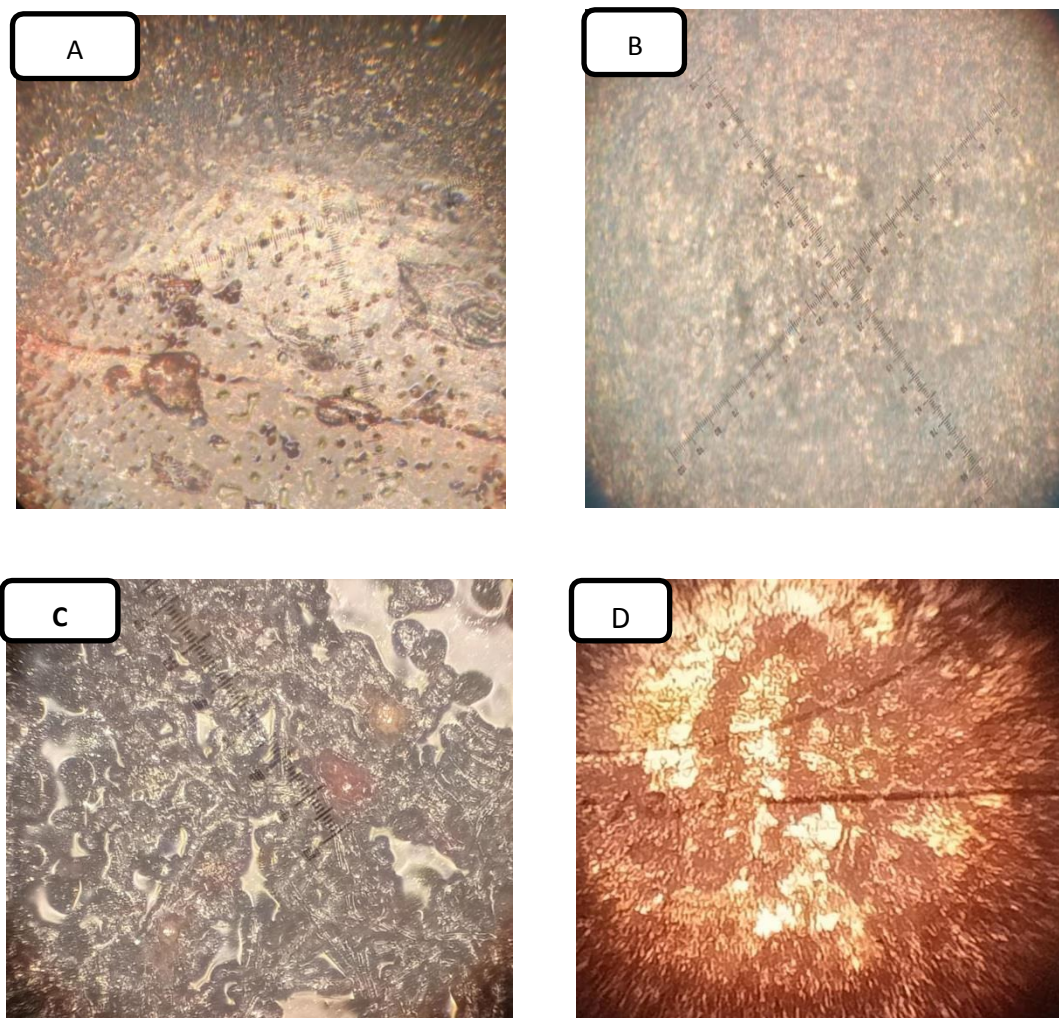


Figure III.25 : Aspect surface d'acier sous le microscope optique après l'immersion en 0,5HCl en présence et absence d'inhibiteur ampinax (A : sans inhibiteur, B : avec inhibiteur à 20°C)(C : avec inhibiteur, D : sans inhibiteur à 60°C).

Les images de microscope optique ont été enregistrée (**FigureIII.25**): afin d'établir l'interaction des molécules inhibitrices avec la surface métallique. Notre résultat représente aspect microscopique obtenues par microscope optique de la surface de l'acier immergé dans HCl à 0, 5M en absence et en présence d'inhibiteur '*Ampinax*' étudiée, nous observons que : le spécimen d'acier doux plongé dans des solutions inhibitrices montre de meilleures caractéristiques, ayant une surface lisse, alors que la surface métallique immergée dans des solutions acides neutres est rugueuse, couverte par des produits de corrosion et présente un aspect marqué par des piqûres et des cavités .



Conclusion



L'objectif de ce travail est valoriser évaluer l'activité les médicament périmé tel que Ampinax sur inhibition de la corrosion de l'acier de carbone (C45) en milieu acide .Par utilisation la méthode gravimétrique, qui consiste à calculer la différence de masse avant et après l'exposition de l'échantillon à un milieu acide pendant une période de temps déterminée. Avant de commencer les tests d'inhibition, la surface de l'échantillon d'acier étudiée est bien préparée puis placée dans une solution d'acide chlorhydrique Hcl à concentration 0,5 M avec plusieurs facteurs ont été modifiés au cours de l'étude, tels que la concentration de l'inhibiteur, la température et la durée d'immersion, pour étudier leur effet sur le taux de corrosion.

Les résultats de cette recherche ont montré que l'Ampinax, bien qu'étant un médicament périmé, était très efficace comme inhibiteur de corrosion de l'acier C45 en milieu acide (acide chlorhydrique 0,5 M), affichant avec une efficacité inhibitrice de 96 % dans certaines conditions. Il a été constaté que l'efficacité de l'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et de la température et tandis qu'elle se réduisait avec un temps d'immersion plus long .

Les analyses cinétiques et thermiques ont également montré que des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Freundlich décrit le mieux l'adsorption de l'inhibiteur, surtout à basse température, ce qui suggère une adsorption physique soutenue par sa nature spontanée et exothermique selon les valeurs ΔG et ΔH . Les valeurs élevées d'énergie d'activation E_a ont confirmé que la présence de l'inhibiteur augmente la barrière énergétique nécessaire à la corrosion.

Grâce aux résultats du microscope optique, il a été observé que la couche protectrice résultant de l'adsorption de l'inhibiteur fournit une couverture de surface efficace qui réduit la formation de produits corrosifs.


Ces résultats confirment le potentiel prometteur de l'utilisation de produits pharmaceutiques périmés comme inhibiteurs écologiques efficaces pour réduire les taux de corrosion.

Recommandations :


- Il est essentiel d'élargir d'études afin d'évaluer l'efficacité des autres inhibiteurs sur variété de métaux par exemple le cuivre et l'aluminium, et non se limiter pas seulement le fer pour empêcher le phénomène de corrosion
- L'utilisation des techniques avancées comme la spectroscopie (FTIR) et la microscopie électronique à transmission (MET) peut permettre utilisées pour d'explorer en

profondeur les mécanismes d'interactions moléculaires entre l'inhibiteur et la surface métallique.

- Modification de la composition chimique des matériaux inhibiteurs afin d'augmenter leur adhérence plus fortement à la surface métallique.



Références Bibliographiques



- [1] Ilevbare, G. O., & Burstein, G. T. (2003). The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions. *Corrosion Science*, 45(7), 1545-1569.
- [2] A. Christy, A. Albin, R. Rajajeyaganthan, A. Noreen, R. Ganapathi Sundaram, Anticorrosion Activity of Pheniramine Maleate on Mild Steel in Hydrochloric acid, *J. Emerg. Tech. Inno. Res.* 5 (2018) 43243
- [3] R. Ganapathi Sundaram, G. Vengatesh, M. Sundaravadivelu, Surface Morphological and Quantum Chemical Studies of Some Expired Drug Molecules as Potential Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Chloride Medium, *Surfaces and Interfaces* (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100841>
- [4] Bereket G, Gerengi H, 2006. Harmonic Analysis For Corrosion Monitoring. X. International Corrosion Symposium, November 1-4 Adana, 403-405
- [5] Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M. & Payer, J. (2016). International Measures of Prevention Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. Ed. Jacobson, G., NACE International, 15835 Park Ten Place, Houston, Texas, USA. <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>
- [6] Doharea P, Chauhana DS, Sorourb AA, Quraishi MA (2017) DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Mater Discov* 9:30–41. <https://doi.org/10.1016/j.md.2017.11.001>
- [7] El-Etre AY, Abd El S, Wanees et al (2015) Comparison of the corrosion inhibition by drugs for the corrosion of Nickel in hydrochloric acid. *J Am Sci*. <https://doi.org/10.7537/marsj-as110215.03>
- [8] M. Prajila, J. Abraham, Controlling the Rate of Dissolution of Mild Steel in Sulfuric Acid Through the Adsorption and Inhibition Characteristics of (4-(4-Hydroxybenzylideneamino)-4H-1,2,4-Triazole-3,5-diyl) dimethanol (HATD), *J. BioTriboCorros.* 3 (2017) 1–10
- [9] R. Ganapathi Sundaram, G. Karthik, G. Vengatesh, M. Sundaravadivelu, Adsorption characteristics of Kynurenic acid as green corrosion inhibitor at mild steel/hydrochloric acid interface, *Der Chem. Sin.* 6 (2015) 54–63.
- [10] X.H. Li, S. Deng, H. Fu, Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H₃PO₄ solution, *Corros. Sci.* 55 (2012) 280–288.

- [11] Ansari, K. R., Quraishi, M. A., & Ebenso, E. E. (2013). Electrochemical and thermodynamic investigation of diclofenac sodium drug as a potential corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(12), 12860-12873.
- [12] Kumar SH, Karthikeyan S (2013) Torsemide and furosemide as green inhibitors for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Ind Eng Chem Res* 52(22):7457–7469. <https://doi.org/10.1021/ie400815w>
- [13] Al-Ghaban, A. M., Abdullah, H. A., Anae, R. A., Naser, S. A., & Khadom, A. A. (2024). Expired butamirate drug as eco-friendly corrosion inhibitor for aluminum in seawater: Experimental and theoretical studies. *Journal of Engineering Research*, 12(3), 299-309.
- [14] Narang, R., Vashishth, P., Bairagi, H., Shukla, S., K. & Mangla, B. (2023). Electrochemical and surface study of an antibiotic drug as sustainable corrosion inhibitor on mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of Molecular Liquids*, 384, 122277. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122277>
- [15]. Gupta, N. K., Gopal, C. S. A., Srivastava, V., & Quraishi, M. A. (2017). Application of expired drugs in corrosion inhibition of mild steel. *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis*, 4(1), 8-12.
- [16] Gece, G. (2011). Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion science*, 53(12), 3873-3898
- [17] GENTIL, Vincente. *Corrosão*. 5^a ed. Rio de Janeiro. Ed. LTC, 2007.
- [18] Baroux, B. (2014), *La corrosion des métaux : Passivité et corrosion localisée*. Paris : Eyrolles
- [19] LAIDI BABOURI, *ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES ALLIAGES DE CUIVRE EN MILIEU SALIN*, l'université de 20 Aout 1955 – Skikda
Mémoire de magister P 29
- [20] H. Elbakouri. *Mémoire de DES ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique »*, Université Mohammed 1 Oujda (Maroc), (2000).

- [21] R. Mehibil. Mémoire de Magister ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Université de Skikda, (2008).
- [22] Hicham E., Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique, Mémoire d'Etudes Supérieures Approfondies, Université de Oujda (Maroc), 2000
- [23] Bensaada.S. Corrosion et protection. Editions université Biskra. Algérie. (2010)
- [24] ALLALI. M, HADJ ABDERRAHMANE.N, Synthèse bibliographique sur les inhibiteurs pour lutter contre la corrosion électrochimique. Mémoire de Master, Université d'Ouargla, Algérie, 2020
- [25] OULABBAS, A., Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides, Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [26] R. Mehibil, « Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non Polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [27] S. Bensaada. « Cours de corrosion », Livre en ligne
- [28] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, 1998
- [29] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, Edition Masson, Paris, 1991.
- [30] Boucherit, L., effet anti corrosif d'une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l'acier X52 en milieu HCl 1M, magister, université ferhat abbas setif, 2012,
- [31] Geethamani, Kasthuri. Physical chemistry. Cogent Chemistry. 2015;1:1091558
- [32] GENTIL (2017) Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications
- [33] B. Laidi, 'Etude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin', Mémoire de Master, Université de 20 AOÛT 1955, Skikda, 2008
- [34] Michael, E., & Pudji, P. (1996). Manuel standard d'ingénierie du pétrole et du gaz naturel. Ingénierie de la production, 2.

- [35] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997
- [36] F.Benties et al, corrosion Journal, 2000, No 4 ,315.
- [37] Yan Li et al, Applied surface, 2005, 252, p 1245-1253
- [38] Obot, I. B. (2014) « Recent advances in computational design of organic materials for Corrosion protection of steel in aqueous media». In Developments in corrosion protection, (7), 123-151
- [39] Schweitzer PA. Fundamentals of Metallic Corrosion. 2nd ed. London: CRC Press; 2007
- [40] J. LECONTE, Tuyauteries-Protection contre la corrosion, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, a830 ,1981.
- [41] N.Sridhar,et all, Cervice Corrosion, ASTM International,2005.
- [42] Bensabra, H. (2016) «Cours de Corrosion et Protection des Métaux». Département de Génie des Procédés ; Université de Jijel.
- [43] Corrosion Inhibitors Geethamani Palanisamy
- [44] Bakoush Ezz El-Din, Étude de l'effet inhibiteur de certains composés organiques soufrés et azotés, Mémoire. Master 2, Université de Ouargla (Kassidi Merbah) 2008
- [45] Étude de la corrosion dans les oléoducs de pétrole brut Journal des sciences de l'ingénieur de l'Université de Damas, Volume 25, Numéro 1 2009 Ingénieur Norman Anqa Dr Zahra Tahan
- [46] J. J. Lamourex, Précis de corrosion, 1994, Edition Beau-Chemin Itée, Paris
- [47] COELHO, Pedro. Diferentes tipos e formas de corrosão. Engquimicasantosp, 15 jun. 2015. 9 figuras. Disponível em: <https://www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>. Acesso em: 15 jan. 2019.

- [48] Mankowski, G., & Audouard, J. P. (1975). Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des métaux et alliages exempts de précipitation intergranulaire. *Journal de Physique Colloques*, 36(C4), C4-38-C4-47.
- [49] A. Col, M. Colombié, « Phénomènes de Corrosion, les différentes formes de corrosion aqueuse », Edition Dunod, 2010.
- [50] A. Mansri, « Composites à base de copolymères et de bentonite pour la coagulation/floculation, rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion », Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Boudiaf, Oran, 2016
- [51] M.J. Pryor, D.J. Astley, R.A. Jaman, G.T. Burnstein, *Corrosion*, 3rd ed, Oxford, 1 (1995). 212-243
- [52] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EU-ROCORR. '97)*. I PP. 186. (1997)
- [53] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, *Métallurgie générale*, Masson(1984).
- [54] Kang, C.G. and Kim, Y.H., 2005, Study on Corrosion Inhibitor of Metal artifact, *Journal of Leeum, Samsung Museum of Art*, 1, 149. (in Korean)
- [55] Lee, U.H., 1999, Principles of corrosion and inhibitor, *Donghwa techniques*, 622-623, 628. (in Korean)
- [56] M. Abdallah, E.A.M Gad, M.Sobhi, Jabir H. Al-fahemi, M.M Alfakeer. *Egyptian Journal of Petroleum*, 173- 181, 28 (2019). NicolaeVaszilcsin, Valentin Ordodi, Alexandra Borza. *International Journal of Pharmaceutics*, 241-244,431 (2012).
- [57] Sadeq Hooshmand Zaferani, Majid Sharifi, Davood Zaarei, Mohammad Reza Shishesaz. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 652–657, 1 (2013)
- [58] <https://www.mdpi.com/2075-4442/4/174>
- [59] Ita BI, Offiong OE. *Journal des sciences pures et appliquées*. 1999 ; 5 : 497
- [60] Singh, A. K., and Quraishi, M. A. (2009) «Effect of 2, 2' benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media» *Corrosion Science* 51(11) 2752-2760.

- [61] Daoud, D., Douadi, T., Hamani, H., Chafaa, S. and Al-Noaimi, M. (2015) «Corrosion
- [62] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », technique de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques, vol. M-160, 1999
- [63] L. Chaal «Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique, dans le milieu NaCl à 3%» Thèse de Magister, université de Bejaia (2001).
- [64] Hermas, A. E. A., Elnady, A. M. and Ali, R. M. (2019). «Corrosion inhibition of stainless steel in sulfuric acid solution containing sulfide ions». *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 66(3), 360-368.
- [65] El Din, A. S., Mohammed, R. A., Haggag, H. H. (1997). Corrosion inhibition by molybdate/polymaliate mixtures. *Desalination*, 114(1), 85-95.
- [66] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199, 83 (2002).
- [67] T.H. Vermeulan, K.R. Vermeulan et L.C. Hall. __Fundamental__ Ind. Eng. Chem. 5 (1966), p212–223
- [68] E. Mc Cafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer Science+Business, Media, LLC (2010).
- [69] T.H. Vermeulan, K.R. Vermeulan et L.C. Hall. __Fundamental__ Ind. Eng. Chem. 5 (1966), p212–223
- [70] Allaoui ; et al 2016 . L'effet inhibitrice de méthoxy méthyl triphenyl phosphonium chloride contre la corrosion dans un milieu H₂SO₄ 0.5M
- [71] M.F. Sawalha, J.R. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, J.L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *The Journal of Chemical Thermodynamics* 39(3) (2007) 488-492.
- [72] N.D. Hutson and R.T. Yang . __Adsorption. J. Colloid Interf Sci. (2000), pp 189
- [73] E. Voudrias, F. Fytianos and E. Bozani : Sorption Description isotherms of Dyes from aqueous solutions and Waste Waters with Different Sorbent materials, *Global Nest, The Int.J.* 2002 4(1),75-83

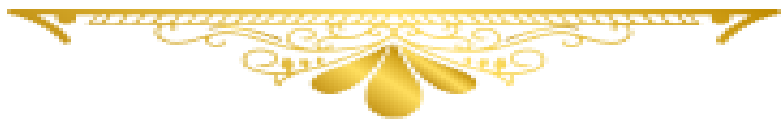
- [74] S. Mohan, and J. Karthikeyan. __Removal of lignin and tannin color from aqueous solution by adsorption on to activated carbon solution by adsorption on to activated charcoal__, Environ. Pollut. 97, (1997) pp.183-187
- [75] F.M. Donahue, K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships, Journal of the Electrochemical Society 112(9) (1965) 886
- [76] M.I. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Phys. Chim. USSR 12 (1940), 327–356.
- [77] C. ZENASNI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base du poly (4-vinylpyridine), Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [78] M.Sahin, S.Bilgic, H.Yılmaz, «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums», Applied Surface Science195, (2002).
- [79] Fiche technique de l'entreprise national de la boulonnerie coutellerie et robinetterie BCR.
- [80] I.A. Adejoroa, F.K. Ojoa, b, S.K. Obafemi. Corros .Sci 9 (2015) 196–202.
- [81] Ashish Kumar Singh M.A. Quraishi Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution Author links open overlay panel Volume 52, Issue 1 January 2010, Pages 152-160 <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.050>
- [82] Dahiya, S.; Saini, N.; Dahiya, N.; Lgaz, H.; Salghid, R.; Jodehe, S.; Lata, V. Corrosion inhibition activity of an expired antibacterial drug in acidic media amid elucidate DFT and MD simulations. Port. Electrochim. Acta 2018, 36, 213–230
- [83] Jones, D.A., Principles and Prevention of Corrosion. 2nd Edition. Prentice Hall, (1996).
- [84] Naghm Aref Ahmed Khamis. Effet synergique des inhibiteurs naturels en présence de l'ion iodure pour la protection contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide. Université de Diyala – Faculté des Sciences, Irak, 2018.
- [85] Popova, A., Christov, M., Vasilev, A., Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides in acidic media and their adsorption characteristics. Corrosion Science, 49 (2007) 3276-3289

- [86] The Effect of Immersion Time on The Ability of Tannins to Inhibit The Corrosion Rate of Mild Steel in 1M H₂SO₄ Solution M. Pramudita^{1*}, Sukirno², M. Nasikin² World Chemical Engineering Journal Vol.4, No.1, (2020), pp. 35 – 38
- [87] A.Tarik , B .Amal , B .Abbes, C-b. Esmâ, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu sulfurique par polyéthylène glycol, Revue des Matériaux et Energies Renouvelable 6(2022)1-7.
- [88] Benhadria Naceur, Tarik Attar, Abbes Benchadli and Esmâ Choukchou-braham, the study of expired pharmaceutical drug as corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media using the design of experiment, Rev. Roum. Chim., 2023, 68(10–12) 515–525.
- [89] Attar, T., Benchadli, A., Mellal, T., Dali Youcef, B., Choukchou-Braham, E., Use of Experimental Designs to Evaluate the Influence of Methyl Green Dye as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Perchloric Acid, Malays. J. Chem., 23 (2021) 60–69.
- [90] M.P. Desimone^a , G. Gordillo^b , S.N. Simison, The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution, Corrosion science 53(2011)4033-4043
- [91] P. Muthukrishnan, P. Prakash, M. Ilayaraja, B. Jeyaprabha and k .Shankar , Effect of acidified feronia elephantum leaf extract on the corrosion behavior of mild steel ,Metallurgical and Materials Transactions B 46 (2015)1448–60.
- [92] Expired Methprim drug as a corrosion inhibitor for aluminum in 1 M HCl solution: Experimental and theoretical studies H.A. Abdullah, 1 R.A. Anae^{1*} and A.A. Khadom² Int. J. Corros. Scale Inhib., 2022, 11, no. 3, 1355–1373
- [93] Effect of expired drugs as corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCL solution
- [94] August 2014 International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research 27(1):146-152 Corrosion Inhibition of Expired Cefazolin Drug on Copper Metal in Dilute Hydrochloric Acid Solution: Practical and Theoretical Approaches Raiedhah A. Alsaïari¹, Medhat M. Kamel^{2,*} and Mervate M. Mohamed^{1,2} Article in Molecules • March 2024
- [95] Narimane Amélioration de la résistance à la corrosion du cuivre dans un milieu acide par l'utilisation d'un médicament périmé

- [96] Geethamani, P., Narmatha, M., Dhanalakshmi, R., Aejitha, S., Kasthuri, P.K., Corrosion inhibition and adsorption properties of mild steel in 1 M hydrochloric acid medium by expired Ambroxol drug. *J. Bio-Tribo-Corros.* 2019, 5, 16.
- [97] Geethamani, P., Kasthuri, P.K., Aejitha, S., An Expired non-toxic drug acts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium. *Int. J. Chem. Pharm. Sci.* 2015, 3, 1442– 1448.
- [98] Hameed, R.S.A., AlShafey, H.I., Abu-Nawwas, A.H., 2-(2, 6-dichloranilino) phenyl acetic acid drugs as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014, 9, 6006–6019
- [99] Srinivasulu, A., Kasthuri, P.K., Study of inhibition and adsorption properties of mild steel corrosion by expired pharmaceutical Gentamicin drug in hydrochloric acid media. *Orient. J. Chem.*, 33 (2017) 2616–2624
- [100] Geethamani, P., Kasthuri, P.K., A new pharmaceutically expired drug acts as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Corros. Dye* 2014, 76, 28406–28410
- [101] A.S. Fouda, H.E. Gadow, Streptoquin, Septazole, Antibiotic drugs as corrosion inhibitors for copper in aqueous solutions, *Global J. Res. Eng.* 14 (2014).
- [102] K.A. Saleh, K.S. Khalil, Corrosion inhibition of zinc in hydrochloric acid solution using ampicillin, *Iraqi J. Sci.* 55 (2014) 295–303.
- [103] C Verma, AA.Sorour, EE. Ebenso, MA.Quraishi, Inhibition Performance of Three Naphthyridine Derivatives for Mild Steel Corrosion in 1 M HCl: Computation and Experimental Analyses. *Results Phys.*, 10 (2018)504–511
- [104] Y. Qiang, S, Zhang ,S. Yan , X. Zou, S .Chen, Three Indazole Derivatives as Corrosion Inhibitors of Copper in a Neutral Chloride Solution. *Corros. Sci.*, 126 (2017)295–304



Annexes



Annexe 01 : les équipements et les méthodes utilisées au laboratoire de l'entreprise ORSIM

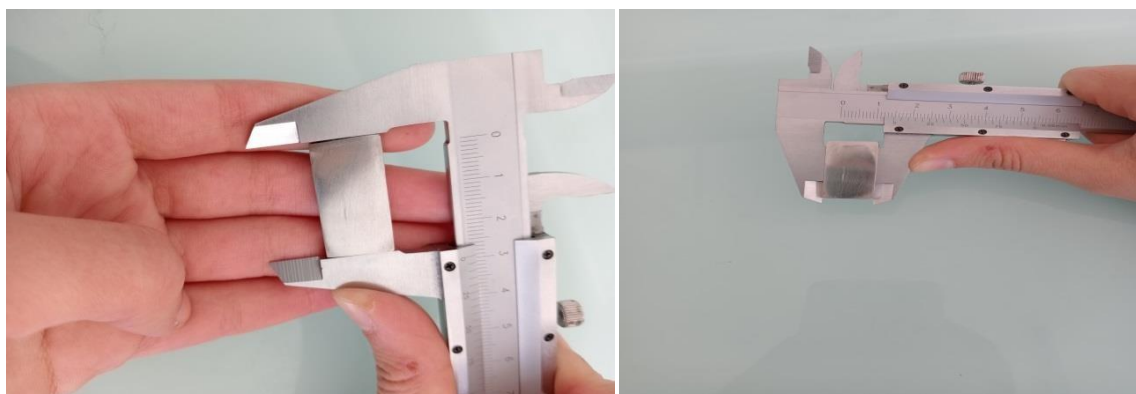


La composition d'Acier C45 par appareil de spectro-lab

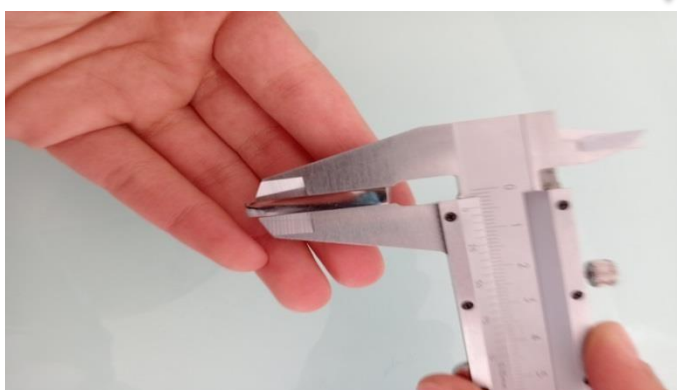


Technique de polissage

Annexe 02 :



La mesure des dimensions (longueur et largeur) d'acier C45



Lecture précise d'épaisseur