

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Badji Mokhtar - Annaba
Badji Mokhtar -Annaba University



جامعة باجي مختار - عنابة

Année / 2020

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

EFFET INHIBITEUR D'UN ANTIBIOTIQUE PERIME SUR LA CORROSION D'UN ACIER ORDINAIRE DANS DEUX MILIEUX ACIDES

Option

Chimie-physique

Par

Mme. BENACHOUR Fadila

Devant le jury

Président :

Mr. Nasser Eddine BELIARDOUH

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Directrice de thèse :

Mme. Sihem ABDERRAHMANE

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs :

Mr. Ahmed ZOUAOU

Professeur

Université Ferhat Abbas Sétif 1

Mr. Abdikrim KAHOU

Professeur

Université Ferhat Abbas Sétif 1

Mr. Abed Mohamed AFFOUNE

Professeur

Université de Guelma

Mme. Samia AMIRAT

M.C.A

Université Badji Mokhtar- Annaba

ملخص

يهتم هذا العمل بدراسة تثبيط تآكل الفولاذ العادي بواسطة الاموكسيسيلين منتهي الصلاحية (A.P) كمثبط أخضر ؛ في وسطين حمضيين ($HCl \rightarrow 1M$ و $H_2SO_4 \rightarrow 0.5M$). تم استخدام العديد من طرق التحليل ، مثل قياس نقصان الكتلة (PM)، استقطاب الجهد الديناميكي (PPD) ، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (SIE) وطريقة الجهد عند الشحنة صفر (PZC)، كما تم إجراء توصيف المثبط بواسطة الأشعة تحت الحمراء لمحولة فورييه (FTIR)، وتم إجراء التوصيفات السطحية عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (MEB) ومجهر القوة الذرية (AFM) .

فعاليات التثبيط القصوى هي (81.61 %) و (74.09 %) تم الحصول عليها في 1800 ppm في الوسطين الحمضيين HCl و H_2SO_4 على التوالي. يعمل A.P كمثبط مختلط. الآثار التآزرية لـ $1800 \text{ ppm A.P} + 5.10^{-2} M KI$ في HCl و $1800 \text{ ppm A.P} + 10^{-2} M KI$ في H_2SO_4 عملت على تحسين فعاليات التثبيط حتى 91.17 % و 79.27 % على التوالي. معامل التآزر أكبر من الوحدة في كلا الوسطين ، مما يشير إلى الامتزاز التعاوني. تأثير درجة الحرارة على عملية التثبيط ، يبين أن فعاليات التثبيط القصوى تم الحصول عليها عند $25^\circ C$ ، في وسطي الدراسة . وفقاً للقيم المحسوبة للمعاملات الحرارية الديناميكية ، فإن عملية الامتزاز تكون عفوية ، فيزيائية وماصة للحرارة. امتزاز A.P. يوافق ايزوثرام Langmuir. تؤكد الملاحظات المجهرية بواسطة MEB و AFM النتائج التي تم الحصول عليها من خلال طرق الدراسة الثلاث.

كلمات مفتاحية: التآكل ؛ المثبط. الأموكسيسيلين منتهي الصلاحية ؛ الفولاذ العادي؛ HCl ؛ H_2SO_4 .

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire par l'Amoxicilline périmée (A.P) comme inhibiteur vert ; dans deux milieux acides (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0.5M). Plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées, telles que la perte de masse (PM), la Polarisation Potentiodynamique (PPD), la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et la méthode du potentiel à zéro charge (PZC). La caractérisation de l'inhibiteur a été réalisée par Transformé de Fourier Infrarouge (FTIR). Les caractérisations de surfaces ont été réalisées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Les efficacités inhibitrices maximales sont de 81.61% et 74.09% obtenues à 1800 ppm dans les deux milieux HCl et H₂SO₄ respectivement. L'A.P agit comme inhibiteur mixte. Les effets synergiques de 1800 ppm A.P + 5.10⁻² M KI dans HCl à 1M et de 1800 ppm A.P + 10⁻² M KI dans H₂SO₄ à 0,5 M, améliorent les efficacités inhibitrices jusqu'à 91.17% et 79.27% respectivement. Le paramètre de synergie (s) est supérieur à l'unité, indiquant une adsorption coopérative dans les deux milieux. L'effet de température sur le processus d'inhibition montre qu'à 25°C, les efficacités inhibitrices sont maximales, dans les deux milieux d'étude. D'après les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques, le processus d'adsorption est spontané, physisorbé et endothermique. L'adsorption de l'A.P. obéit à l'isotherme de Langmuir. Les observations microscopiques par MEB et AFM confirment les résultats obtenus par les trois méthodes d'étude.

Mots clés: corrosion; inhibiteur; Amoxicilline périmée; acier ordinaire; HCl ; H₂SO₄.

Abstract

This work deals with the corrosion inhibition study of mild steel by expired Amoxicillin (E.A.) as green inhibitor; in two acidic media (1M HCl and 0.5M H₂SO₄). Several analysis methods were used, such as weight loss, Potentiodynamic Polarization (PPD), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and the method of zero charge potential (PZC). The inhibitor characterization was carried out by Fourier Transform-Infrared (FTIR). Surface characterizations were achieved by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Maximum inhibitor efficacies are 81.61% and 74.09% obtained at 1800 ppm in both media HCl and H₂SO₄ respectively. E.A. acts as mixed inhibitor. The synergistic effects of 1800 ppm E.A + 5.10⁻² M KI in 1M HCl and 1800 ppm E.A + 10⁻² M KI in 0,5 M H₂SO₄ , improve inhibitor efficacies up to 91.17% and 79.27% respectively. The synergy (s) parameter is superior to unity, indicating a cooperative adsorption in both media. Temperature effect on the inhibition process, at 25 ° C, shows that the inhibitor efficacies are maximal, in both study media. According to the calculated values of thermodynamic parameters, the adsorption process is spontaneous, physisorbed and endothermic. The adsorption of E.A obeys Langmuir's isotherm. Microscopic observations by SEM and AFM confirm the results obtained by the three study methods.

Keywords: corrosion; inhibitor; Expired Amoxicillin; mild steel; HCl; H₂SO₄.

Dédicace

A ma mère et mon défunt père

A mon mari et mon cher fils Adem

A mes petites filles Aroua et Alette

A toute ma famille et ma belle famille

A tous mes collègues et amis (es)

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire d'ingénierie des surfaces (L.I.S) de département de Chimie de l'université Badji Mokhtar ANNABA, sous la direction de Madame ABDERRAHMANE Sihem, Professeur à l'université Badji Mokhtar ANNABA, qu'elle soit assuré de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle elle m'a accueilli, sa gentillesse, sa réflexion et sa disponibilité, je la remercie pour m'avoir fait profiter de ses grandes connaissances. Je la remercie également pour l'aide constante et efficace, qu'elle m'a apporté au cours de son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Mme. Gülfeza Kardaş; Professeur à l'Université Cukurova -Adana- Turquie pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi que toute son équipe.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Pr. **Nasser Eddine BELIARDOUH**, de l'Université Badji Mokhtar-ANNABA, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi aux Pr. **Ahmed ZOUAOUI**, Pr. **Abdlkrim KAHOUL**, Pr. **Abed Mouhamed AFFOUNE** et Dr. **Samia AMIRAT**, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du Laboratoire d'Ingénierie de Surfaces (LIS) et toute personne qui m'a aidé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Table des matières

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

CHAPITRE I Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur la corrosion.....	3
I.2.1. Facteurs influençant la corrosion.....	4
I.2.2. Les types de corrosion.....	5
I.2.2.1. Corrosion chimique.....	5
I.2.2.2. Corrosion électrochimique.....	5
I.2.2.3. Corrosion biologique.....	5
I.2.3. Aspect morphologique de la corrosion.....	5
I.2.3.1. Corrosion généralisée.....	5
I.2.3.2. Corrosion localisée.....	5
I.2.3.2.1. Corrosion par piqûres.....	6
I.2.3.2.2. Corrosion galvanique.....	6
I.2.3.2.3. Corrosion caverneuse.....	7
I.2.3.2.4. Corrosion intergranulaire.....	7
I.2.3.2.5. Corrosion par érosion.....	8
I.2.3.2.6. Corrosion sous contrainte.....	8
I.2.3.2.7. Corrosion sélective.....	9
I.2.3.2.8. Fragilisation par l'hydrogène.....	9
I.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs.....	10
I.3.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	10
I.3.2. Définition et propriétés.....	10
I.3.3. Classes d'inhibiteurs.....	11
I.3.3.1. Classification selon la formulation des inhibiteurs.....	11
I.3.3.1.1. Inhibiteurs organiques.....	11
I.3.3.1.2. Inhibiteurs minéraux.....	12
I.3.3.2. Classification selon la réaction électrochimique inhibée.....	12
I.3.3.2.1. Les inhibiteurs anodiques.....	12
I.3.3.2.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	12
I.3.3.2.3. Les inhibiteurs mixtes.....	12
I.3.3.3. Classification selon leur domaine d'application.....	13
I.3.3.4. Classification selon le mécanisme réactionnel mis en jeu.....	13
I.3.3.4.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption.....	13
I.3.3.4.2. Les inhibiteurs agissant par passivation.....	14
I.3.3.4.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation.....	14
I.3.4. Type d'adsorption.....	14
I.3.4.1. Adsorption physique.....	14
I.3.4.2. Adsorption chimique.....	14
I.4. Inhibition de la corrosion par les inhibiteurs verts.....	15
I.4.1. Les médicaments.....	16
I.4.2. Les extraits de plantes.....	16
I.4.3. Les liquides ioniques.....	16

I.5. Utilisation des médicaments comme inhibiteurs de corrosion.....	17
I.5.1. Médicaments utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier ordinaire dans différents milieux acides.....	17
I.5.2. Utilisation des antibiotiques non périmés comme inhibiteurs verts.....	19
I.5.3. Cas des médicaments périmés.....	23
I.5.4. Effet synergique des médicaments et des iodures de potassium.....	27

Références bibliographiques	28
--	----

CHAPITRE II Techniques et Conditions Expérimentales

II.1. Introduction.....	36
II.2. Méthodes expérimentales.....	36
II.2.1. Méthode gravimétrique.....	36
II.2.2. Méthodes électrochimiques.....	36
II.2.2.1. Techniques stationnaires.....	37
II.2.2.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	37
II.2.2.1.2. Courbes de polarisation.....	38
II.2.2.2. Techniques transitoires.....	40
II.2.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	40
II.2.2.2.2. Représentation traditionnelle des données.....	42
II.2.2.2.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents.....	43
II.2.2.2.4. Méthode du potentiel à zéro charge (PZC).....	46
II.2.3. Détermination des grandeurs thermodynamiques.....	46
II.3. Caractérisations Spectroscopiques.....	47
II.3.1. Spectroscopie FTIR (Transformation de Fourier -Infrarouge).....	47
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
II.3.3. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	48
II.4. Montage électrochimique.....	49
II.4.1. Matériau d'étude.....	50
II.4.2. Milieux d'étude.....	50
II.4.3. Inhibiteur d'étude.....	50
II.4.4. Conditions expérimentales.....	51
Références bibliographiques	52

CHAPITRE III .Résultats et discussion

III. Introduction.....	53
------------------------	----

III.A

Etude de l'effet inhibiteur de l'A.P sur la corrosion de l'acier ordinaire dans HCl à 1M

III.A.1. Caractérisation de l'inhibiteur par F.T.I.R	55
III.A.2. Etude gravimétrique.....	55
III.A.2.1. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	55
III.A.2.2. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques.....	57
III.A.3. Etude électrochimique.....	59
III.A.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	59
III.A.3.2. Diagrammes d'impédance électrochimique	59

III.A.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique.....	61
III.A.4. Comparaison entre les différentes méthodes utilisées.....	62
III.A.5. Mécanisme de l'inhibition de l'AP par la méthode (PZC).....	63
III.A.6. Etude morphologique	64
III.A.6.1. Observations microscopiques par MEB.....	64
III.A.6.2. Observations microscopiques par AFM.....	65

III.B.

Effet synergique (AP + KI) sur la corrosion de l'acier ordinaire dans HCl à 1M

III.B.1. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	67
III.B.2. Paramètre de synergie (s)	69
III.B.3. Isothermes d'adsorption.....	69
III.B.4. Mécanisme d'action de l'A.P. par la méthode PZC.....	70
III.B.5. Effet de la température.....	71
III.B.6. Calculs des paramètres thermodynamiques	73
III.B.7. Observations microscopiques par MEB.....	76

III.C.

Etude de l'effet inhibiteur de l'A.P. sur la corrosion de l'acier ordinaire dans H₂ SO₄ à 0,5M

III.C.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) de l'acier ordinaire dans 0.5M H ₂ SO ₄	78
III.C.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	78
III.C.3. Polarisation potentiodynamique.....	81
III.C.4. Etude gravimétrique.....	82
III.C.5. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques.....	84
III.C.6. Méthode du potentiel à zéro charge (PZC).....	85
III.C.7. Effet de la température.....	85
III.C.8. Calculs des paramètres thermodynamiques	87
III.C.9. Observations microscopiques par MEB.....	89

III.D.

Effet synergique (A.P + KI) sur la corrosion de l'acier ordinaire dans H₂SO₄ à 0,5M

III.D.1. Diagrammes d'impédance électrochimique	91
III.D.2. Courbes de polarisation potentiodynamique.....	92
III.D.3. Paramètre de synergie.....	93
III.D.4. Observations microscopiques par MEB.....	93

Références bibliographiques	95
--	----

Conclusion Générale	99
----------------------------------	----

Perspectives	102
---------------------------	-----

Liste des figures

Figure I.1	Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.....	4
Figure I.2	Corrosion généralisée.....	6
Figure I.3	Corrosion par piquûres.....	6
Figure I.4	Corrosion galvanique.....	7
Figure I.5	Corrosion caverneuse.....	7
Figure I.6	Corrosion intergranulaire.....	8
Figure I.7	Corrosion-Erosion.....	8
Figure I.8	Corrosion sous contrainte	9
Figure I.9	Corrosion sélective.....	9
Figure I.10	Fragilisation par l'hydrogène.....	10
Figure I.11	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	13
Figure II.1	Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.....	38
Figure II.2	Droites de Tafel.....	38
Figure II.3	Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant	40
Figure II.4	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	41
Figure II.5	Représentation de l'impédance électrochimique de Nyquist (a) et de Bode (b) et (c)	42
Figure II.6	Diagramme de Nyquist et son circuit électrique équivalent.....	43
Figure II.7	Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....	44
Figure II.8	Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.....	45
Figure II.9	Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son circuit électrique équivalent.....	45
Figure II.10	Spectromètre infra rouge à transformée de Fourier.....	47
Figure II.11	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	48
Figure II.12	Microscope à Force Atomique.....	49
Figure II.13	Montage électrochimique.....	49
Figure II.14	Structure chimique de l'Amoxicilline.....	50
Figure III.1	Spectre FTIR de l'Amoxicilline non périmée (A.N.P) et l'Amoxicilline périmée (A.P).....	55
Figure III.2	Efficacité inhibitrice de l'Amoxicilline périmée à différentes concentrations en fonction du temps d'immersion, dans 1M HCl.....	56
Figure III.3	Les différentes isothermes d'adsorption (a) Frumkin (b) Temkin et (c) Langmuir de l'A.P dans 1M HCl sur l'acier ordinaire.....	58
Figure III.4	Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans 1M HCl en absence et en présence de l'A.P à différentes concentrations.....	59
Figure III.5	Courbes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier ordinaire en absence et en présence de l'A.P à différentes concentrations dans HCl à 1M	60

Figure III.6	Circuit électrique équivalent de l'acier ordinaire en absence et en présence de l'A.P à différentes concentrations dans HCl à 1M	60
Figure III.7	Courbes de polarisation de l'acier dans HCl à 1M en absence et en présence de l'A.P à différentes concentrations.....	61
Figure III.8	Comparaison des efficacités inhibitrices, de l'acier ordinaire dans HCl à 1M en présence de l'A.P à différentes concentrations, obtenues par la méthode de perte de masse (PM) , la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et la Polarisation Potentiodynamique (PPD).....	62
Figure III.9	Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier ordinaire dans HCl à 1M +1800ppm de l'A.P.....	63
Figure III.10	Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans (a) HCl à 1M et (b) HCl à 1M + 1800 ppm A.P.....	64
Figure III.11	Micrographies (AFM) de l'acier ordinaire dans HCl à 1M (a) et HCl à 1M +1800ppm de A.P (b).....	65
Figure III.12	Courbes de Nyquist de l'acier ordinaire dans HCl à 1M (a) Influence de la concentration du KI (b) Influence de la concentration de l'A.P.....	67
Figure III.13	Circuit électrique équivalent de l'acier ordinaire dans HCl à 1M, en présence des différentes synergies (A.P + KI).....	68
Figure III.14	Différentes isothermes d'adsorption (a) Frumkin (b) Temkin (c) Langmuir (d) Freundlich (e) Flory-Huggins et (f)El-Awady <i>et al.</i> de la synergie (A.P +KI) dans HCl à 1M	70
Figure III.15	Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier dans HCl à 1M en présence de la synergie (1800ppm A.P. + 5.10^{-2} M KI).....	71
Figure III.16	Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans (a) HCl à 1M (b) 1M HCl + 1800ppm A.P et (c) 1M HCl+ 1800ppm A.P. + 5.10^{-2} M KI.....	72
Figure III.17	Droites d'Arrhenius de $\log i_{corr}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ de l'acier ordinaire dans HCl à 1M sans et avec l'addition de l'A.P. seule et de sa synergie (A.P. +KI).....	74
Figure III.18	Droites d'Arrhenius de $\ln \frac{i_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ de l'acier ordinaire dans HCl à 1M sans et avec l'addition de l'A.P seule et de sa synergie (A.P. +KI).....	75
Figure III.19	Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans HCl à 1M (a), HCl à 1M + 1800 ppm A.P (b), HCl à 1M + 5.10^{-2} M KI(c) et HCl à 1M + 1800 ppm A.P + 5.10^{-2} M KI (d).....	76
Figure III.20	Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans H ₂ SO ₄ à 0.5M en absence et en présence de l'A.P à différentes concentrations, à 25°C.....	78
Figure III.21	Diagrammes d'impédance électrochimique : (a) Nyquist (b) Bode en fonction de l'angle de phase et (c) Bode en fonction du module, de l'acier ordinaire dans H ₂ SO ₄ à 0.5M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations, après 1h d'immersion.....	79
Figure III.22	Circuit électrique équivalent de l'acier ordinaire dans H ₂ SO ₄ à 0.5M en absence et en présence de l'A.P. aux différentes concentrations.....	80
Figure III.23	Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier ordinaire dans H ₂ SO ₄ à 0.5M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations.....	81
Figure III.24	Influence du temps d'immersion sur la vitesse de la corrosion de l'acier ordinaire dans H ₂ SO ₄ à 0.5M en absence et en présence de 1800 ppm A.P.....	82
Figure III.25	Les différentes isothermes d'adsorption de l'A.P dans H ₂ SO ₄ à 0.5M sur l'acier ordinaire (a) Frumkin (b) Temkin (c) Langmuir et (d) Freundlich.....	84
Figure III.26	Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier dans H ₂ SO ₄ à 0.5M +1800ppm de l'A.P.....	85

Figure III.27	Courbes de polarisation de l'acier ordinaire, aux différentes températures, dans (a) H_2SO_4 à 0.5M (b) H_2SO_4 à 0.5M + 1800ppm A.P.....	86
Figure III.28	Droites d'Arrhenius de $\log i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0.5M sans et avec l'addition de l'A.P.....	87
Figure III.29	Droites d'Arrhenius de $\ln (i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0.5M sans et avec l'addition de l'A.P.....	88
Figure III.30	Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans(a) H_2SO_4 à 0.5M et (b) H_2SO_4 à 0.5M + 1800 ppm A.P.....	90
Figure III.31	Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0.5M en absence et en présence de l'A.P., KI et de leur synergie.....	91
Figure III.32	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0.5M en absence et en présence de l'A.P, KI et (A.P+KI).....	92
Figure III.33	Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans (a) H_2SO_4 à 0.5M (b) H_2SO_4 à 0.5M + 1800 ppm A.P et (c) H_2SO_4 à 0.5M +1800ppm A.P + 10^{-2}M KI.....	94

Liste des abréviations

AP : Amoxicilline périmée

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

PPD : Polarisation potentiodynamique

RPL : Résistance de polarisation linéaire

PM : Perte de masse

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

PZC : Potentiel à zéro charge

VC : Voltamétrie cyclique

ATG : Analyse thermogravimétrique

EFM : Modulation électrochimique de fréquence

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

UV : Ultra –Violet

MEB : Microscopie à balayage électronique

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie

AFM : Microscopie à force atomique

CEE : Circuit électrique équivalent

CPE : Elément de phase constante

ppm : Partie par million

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'acier est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries en raison de ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Les solutions acides sont largement utilisées dans les processus industriels tels que le décapage, le nettoyage et le détartrage [1]. Ces solutions peuvent provoquer des problèmes de corrosion des structures métalliques entraînant de graves pertes économiques. Leur utilisation nécessite une prévention contre la corrosion. Les méthodes utilisées, pour inhiber la corrosion, doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système.

Parmi les moyens de lutte contre la corrosion, l'utilisation des inhibiteurs représente la méthode la plus efficace et la plus économique [2]. Un grand nombre, de composés organiques, a été examiné pour étudier leur potentiel d'inhibition à la corrosion. En particulier, les composés hétérocycliques, constitués d'atomes comme (N, S, O.....), ont généralement une bonne efficacité d'inhibition [3]. Pourtant, la majorité d'entre eux sont toxiques, onéreux et très dangereux pour l'Homme et l'environnement.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles, s'orientent vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices, vis-à-vis des métaux et des alliages, afin de remplacer partiellement ou totalement les inhibiteurs traditionnels.

Plusieurs recherches récentes ont montré que l'utilisation des médicaments, comme inhibiteurs verts, respectueux de l'environnement et biodégradables, donne de bonnes efficacités inhibitrices, grâce à la diversité de leurs groupements fonctionnels qui forment des complexes chélates insolubles avec les atomes du métal [4].

Ainsi, le recyclage et la valorisation, des médicaments périmés, ont fait l'objet de plusieurs recherches. Par conséquent, pour des raisons économiques et environnementales, plusieurs médicaments périmés ont été utilisés comme des inhibiteurs de corrosion des différents métaux [5]. Dans ce contexte, l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire par des médicaments périmés en milieu acide est un sujet d'actualité.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier ordinaire par l'Amoxicilline périmée seule et de sa synergie avec l'iodure de potassium dans deux milieux acides (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0,5M). En utilisant des techniques électrochimiques stationnaire (la potentiodynamique), et transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la méthode du potentiel à zéro charge (PZC)), ainsi que la méthode de perte de masse (la gravimétrie). La caractérisation de l'inhibiteur a été réalisée par FTIR, et celle de la surface de l'acier par MEB et AFM.

Ce mémoire de thèse comporte une introduction, trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion, la protection par les inhibiteurs et l'utilisation des médicaments comme inhibiteurs de corrosion, puis nous avons fait une mise au point spécifique sur les médicaments périmés pour la protection de l'acier ordinaire notamment dans les deux milieux acides étudiés .

Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux, qui consistent en la mise en évidence de l'efficacité inhibitrice de l'Amoxicilline périmée seule sur la corrosion de l'acier ordinaire, dans deux milieux acides (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0,5M), ainsi que sa synergie avec l'iodure de potassium comme additif.

Une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus ainsi que des perspectives d'étude.

Références bibliographiques

- [1] Tang, B., Su, W., Wang, J., Fu, F., Yu, G. and Zhang, J. (2012) «Minimizing the creation of spent pickling liquors in a pickling process with high-concentration hydrochloric acid solutions: Mechanism and evaluation method». *Journal of environmental management*, 98 147-154.
- [2] Verma, C., Quraishi, M. A. and Ebenso, E. E. (2018) «Microwave and ultrasound irradiations for the synthesis of environmentally sustainable corrosion inhibitors: An overview» *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 134-147.
- [3] Rani, B. E. and Basu, B. B. J. (2012) «Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview» *International Journal of corrosion*. 2012, 1-15.
- [4] Patel, D., Makwana, K., Shirdhonkar, M. B., & Kuperkar, K. C. (2019). A New Insight into Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) as Modulated Green Inhibitory Agent on Mild Steel Corrosion. *ChemistrySelect*, 4(19), 5799-5809.
- [5] Raghavenra, N. (2019) «Expired Abacavir Sulfate Drug as Non-toxic Corrosion Inhibitor for Mild Steel (MS) in 3 M Hydrochloric Acid System » *Gazi University Journal of Science*, 32(4), 1113-1121.

CHAPITRE I

I.1.Introduction

La corrosion est d'une importance primordiale puisqu'elle touche plusieurs domaines (industriels, domestiques, sécurité sanitaire, environnement) et entraîne d'immenses pertes économiques et humaines. Malgré les progrès technologiques, la corrosion cause toujours un grand nombre de dommages pour les pays en développement et même les pays développés. Le coût de la corrosion recouvre l'ensemble des moyens de lutte contre cette dernière, pour pallier aux conséquences directes et indirectes, selon les secteurs concernés.

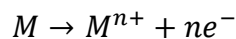
En effet, en termes de protection contre la corrosion, des mesures préventives s'orientent vers des procédés et des produits durables, efficaces, moins onéreux et de plus en plus respectueux de l'environnement.

I.2.Généralités sur la corrosion

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du matériau (physicochimiques et mécaniques); ce qui le rend inutilisable pour une application prévue [1].

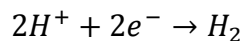
En solution aqueuse, la corrosion est plus importante et résulte de la simultanéité d'au moins deux réactions électrochimiques (anodique et cathodique).

La réaction anodique correspond à la dissolution du métal [2] :

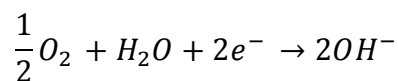


Alors que la réaction cathodique implique la formation d'ion hydroxyle ou dégagement d'hydrogène. Les demi- réactions suivantes sont probables :

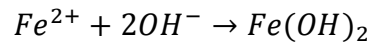
❖ En milieu désaéré (réduction de l'hydrogène) :



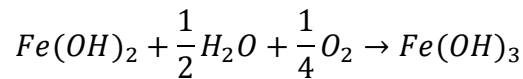
❖ En milieu aéré (réduction de l'oxygène) :



L'oxydation des aciers donne des ions ferreux (Fe^{2+}), susceptibles de se présenter sous formes d'hydroxydes ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) constituant une barrière protectrice à l'interface métal /solution.



Ce dernier se transforme en hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) en présence de l'oxygène dissous :



Le diagramme de Pourbaix permet de prévoir les domaines de stabilité des diverses espèces chimiques présentes dans l'eau ainsi que leur stabilité (**figure I.1**).

En milieu acide, la dissolution du fer est accélérée par la formation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ce qui provoque l'augmentation du taux de corrosion. Tandis qu'en milieux basiques ou neutres, ces ions se trouvent sous formes d'hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui entraînent la passivation de la surface du métal et limitent l'évolution de la corrosion .

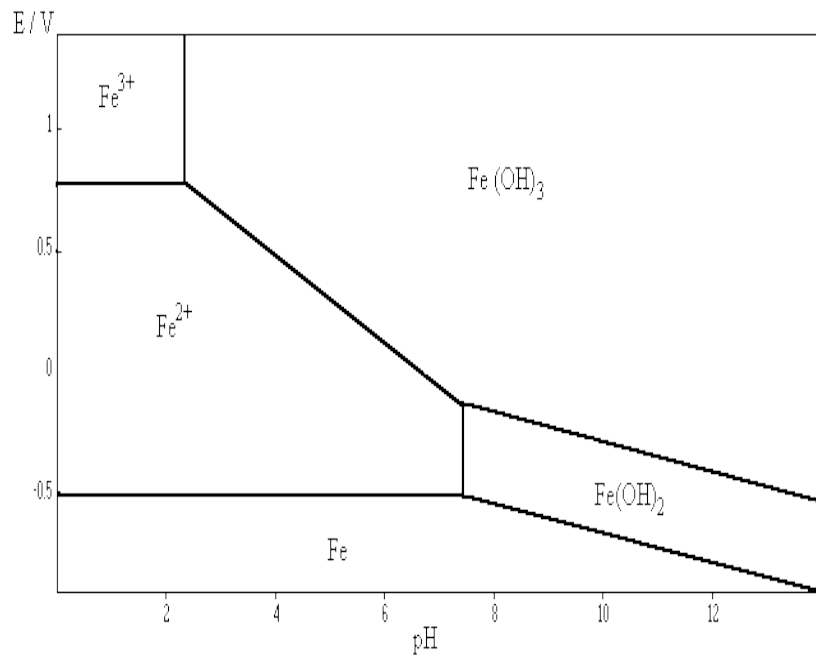


Figure I.1. Diagramme de stabilité du fer dans l'eau [3].

I.2.1. Facteurs influençant la corrosion

La corrosion est une propriété naturelle de la plupart des métaux sauf l'argent, l'or et le platine. Dont la vitesse de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs [4] :

- ✓ Nature et composition du métal (hétérogénéité cristalline ; impuretés)

- ✓ Le milieu corrosif : pH, concentration, température, pression, teneur en gaz dissous.
- ✓ Les conditions d'emploi : état de surface, forme des pièces, sollicitation.

I.2.2. Les types de corrosion

Selon le processus qui se développe lors de la corrosion, on distingue plusieurs types de corrosion [5].

I.2.2.1. Corrosion chimique

Elle résulte d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide sans le passage d'un courant électrique ; telle que l'oxydation de l'acier ordinaire par l'oxygène de l'air à haute température.

I.2.2.2. Corrosion électrochimique

Ce type de corrosion, se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans le milieu corrosif. Il est accompagné de la formation des piles élémentaires, dans lesquelles le courant circule entre les électrodes induisant la destruction du métal.

I.2.2.3. Corrosion biologique

Il s'agit d'une attaque bactérienne des métaux, telles que les canalisations enterrées et les pipelines pétroliers. Certaines bactéries peuvent favoriser la production des composés corrosifs, tel que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux et les acides organiques.

I.2.3. Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion peut être classée en fonction de son apparence sur la surface métallique corrodée. La plupart des formes de corrosion peuvent être identifiées à l'œil nu, mais certains cas nécessitent un grossissement. Dans un premier temps, on distingue la corrosion généralisée et la corrosion localisée [6].

I.2.3.1. Corrosion généralisée

Cette forme de corrosion est la plus courante qui peut se produire sur toute la surface du métal exposé à l'environnement (*figure I.2*). Elle se caractérise par l'intervention d'un seul métal où toute la surface est simultanément anode et cathode, c'est à dire que les électrons fournis par l'oxydation à l'anode seront repris à la cathode à travers le métal lui-même. L'emplacement de l'anode et de la cathode change à tout moment, ce qui rend toute la surface du métal, susceptible de se corroder [7].

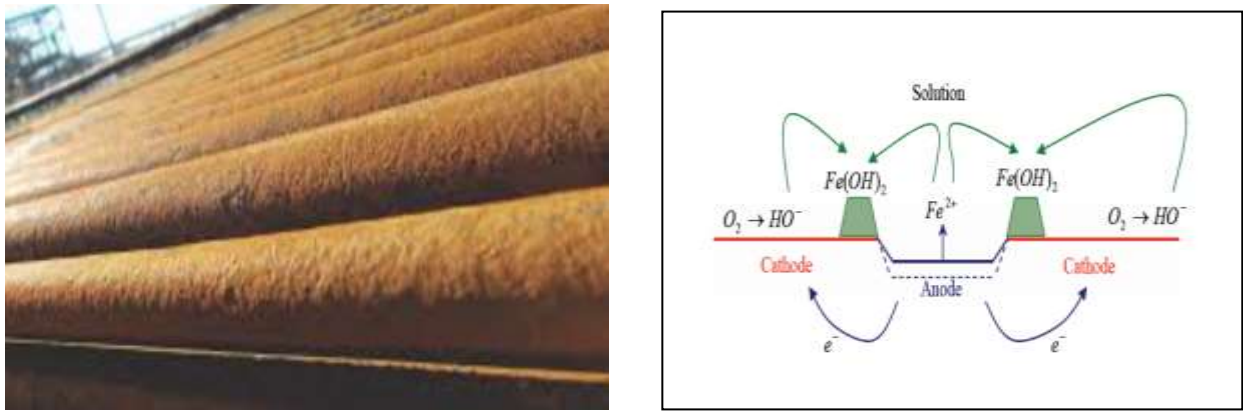


Figure 1.2. Corrosion généralisée [7].

I.2.3.2. Corrosion localisée

Cette corrosion se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une partie de surface métallique alors que l'autre partie demeure à l'état passif. La corrosion localisée comprend les formes suivantes :

I.2.3.2.1. Corrosion par piqûres

Elle se manifeste par, la présence d'une inhomogénéité à la surface du métal (inclusion ou rupture dans un film passif) (figure 1.3). Par conséquent, les métaux les plus sensibles à ce type de corrosion sont habituellement , ceux qui forment un film passif ; tels que l'aluminium et ses alliages , les aciers inoxydables.....etc.

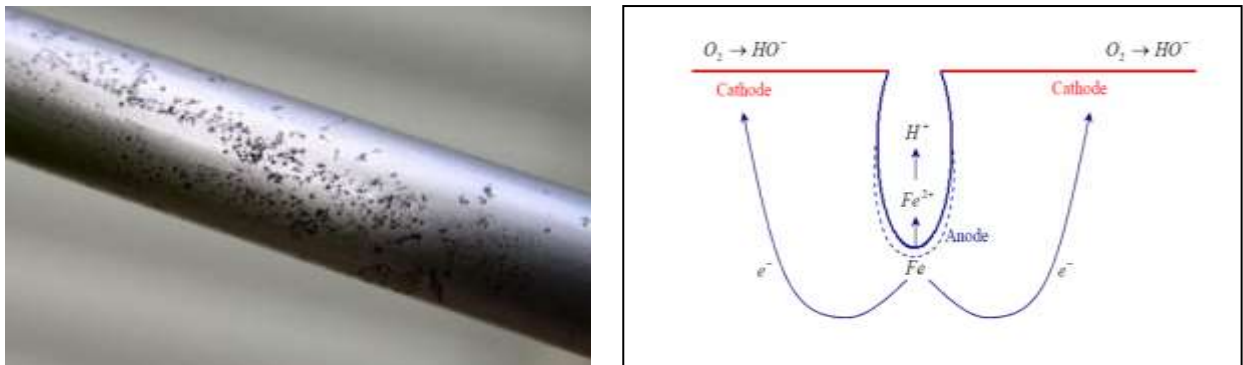


Figure 1.3. Corrosion par piqûres [7].

I.2.3.2.2. Corrosion galvanique

Cette corrosion est due, à la différence de potentiel entre deux métaux interconnectés, dans un milieu corrosif aqueux, où le métal le moins noble sera oxydé et le plus noble sera réduit (figure 1.4). Pour éviter cette forme de corrosion, il faudra choisir des métaux dont les potentiels sont proches, dans la série galvanique [8].

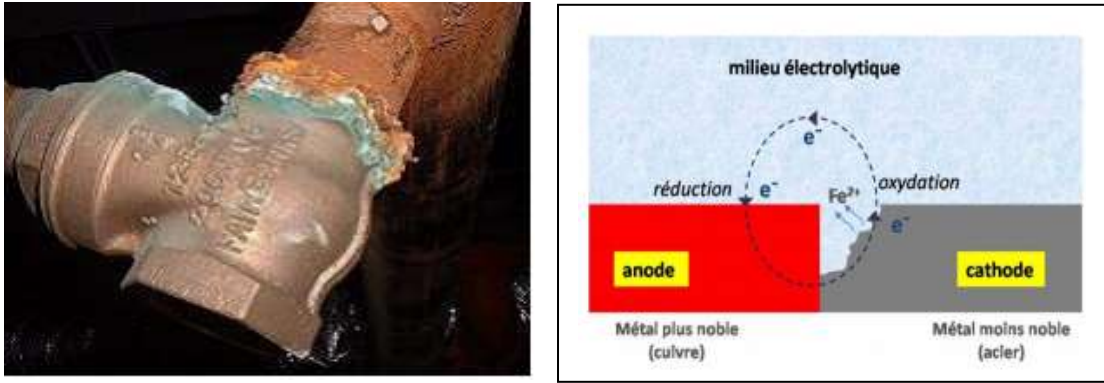


Figure 1.4. Corrosion galvanique [9].

I.2.3.2.3. Corrosion caverneuse

Elle apparaît dans les crevasses (les écrous, les rondelles,... etc.) où, la diffusion de l'oxygène est très difficile entre les fentes (figure 1.5). Cette forme de corrosion est associée à la diminution du pH et à la dissolution de la couche passive formée au préalable.

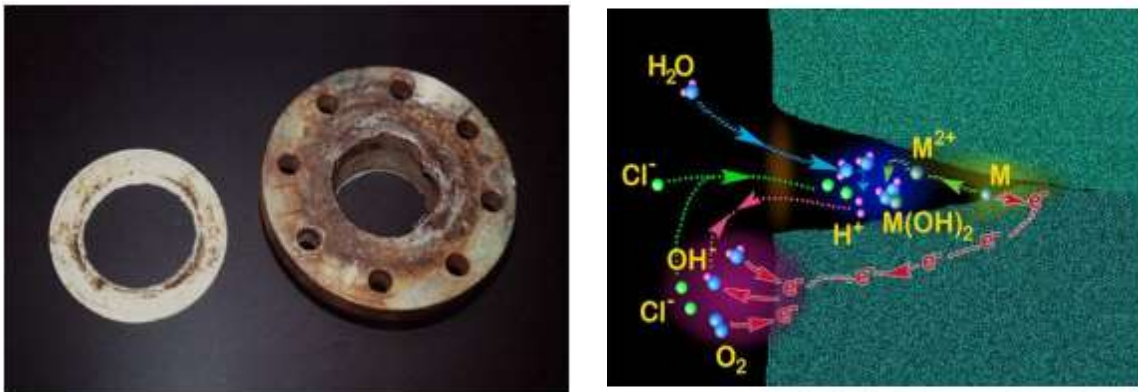


Figure 1.5. Corrosion caverneuse [9].

I.2.3.2.4. Corrosion intergranulaire

Il s'agit d'une dissolution préférentielle des joints de grains (figure 1.6). Elle peut être due soit à la présence d'impuretés dans le joint soit à la composition chimique de ce dernier. Cette forme de corrosion est très dangereuse parce qu'elle se manifeste en profondeur, conduisant brusquement à une chute des caractéristiques du métal, telles que la résistance mécanique, la ductilité...etc.) [10].

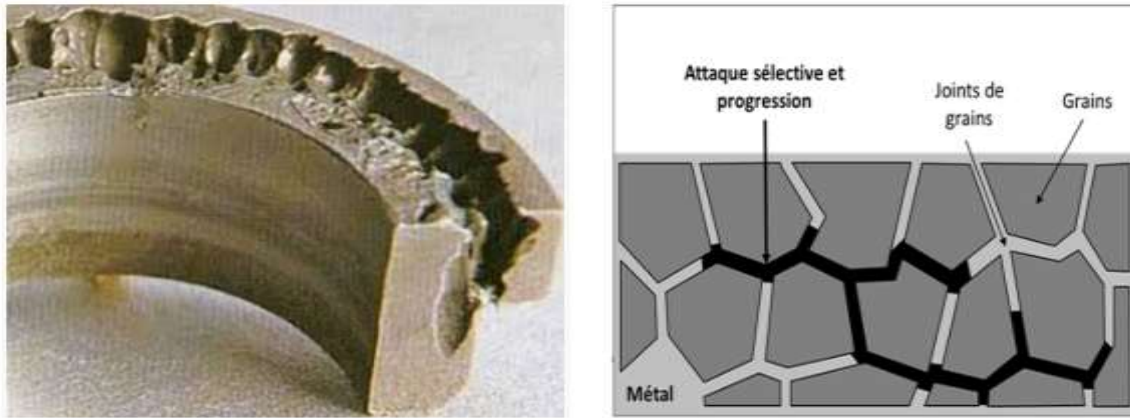


Figure 1.6. Corrosion intergranulaire ^[10].

I.2.3.2.5. Corrosion par érosion

C'est une dégradation de la surface du matériau due à une abrasion mécanique, souvent due à l'écoulement rapide d'un fluide corrosif (*figure 1.7*). Elle se traduit par une perte d'épaisseur qui peut entraîner la rupture du composant affecté ^[11].



Figure 1.7. Corrosion-Erosion ^[9].

I.2.3.2.6. Corrosion sous contrainte

Elle résulte de l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Généralement, elle touche beaucoup plus les matériaux passivables dont la pièce subit une rupture locale sans attaque notable du métal (*figure 1.8*).

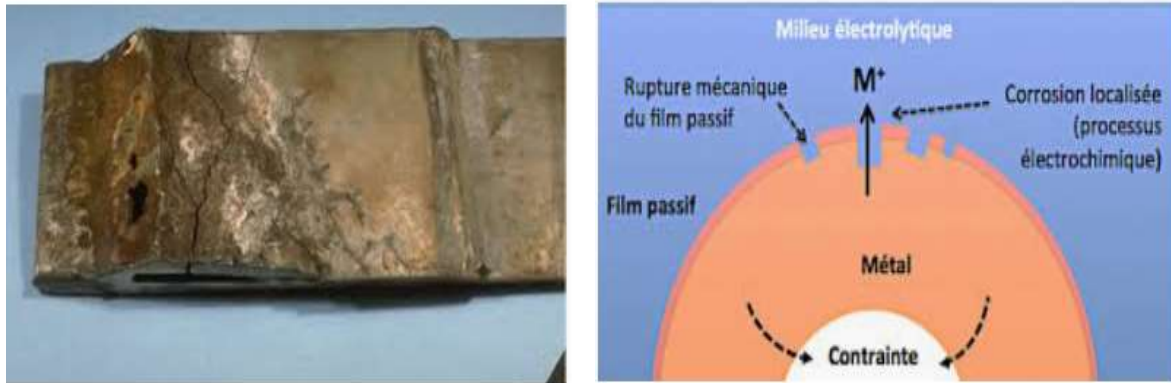


Figure 1.8. Corrosion sous contrainte ^[12].

I.2.3.2.7. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un des éléments de l'alliage ou de l'une des phases, si l'alliage est homogène ou polyphasé conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (figure 1.9). L'exemple le plus connu est la dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton.

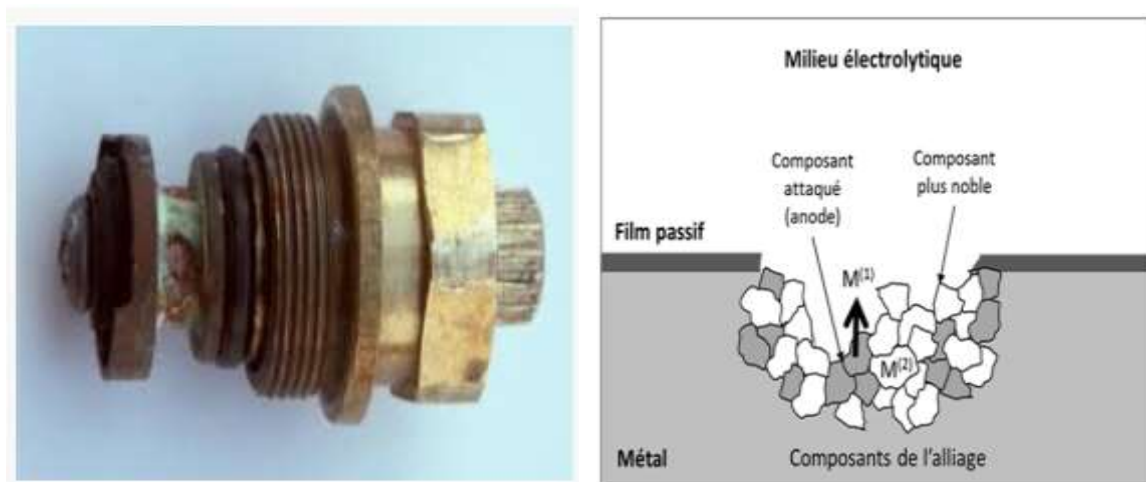


Figure 1.9. Corrosion sélective ^[9].

I.2.3.2.8. Fragilisation par l'hydrogène

Les atomes d'hydrogène engendrés par l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique, peuvent générer de très fortes pressions dans les petits défauts de la surface de la pièce, comme les rayures qui peuvent se transformer en fissures conduisant à la défaillance de cette dernière (figure 1.10).

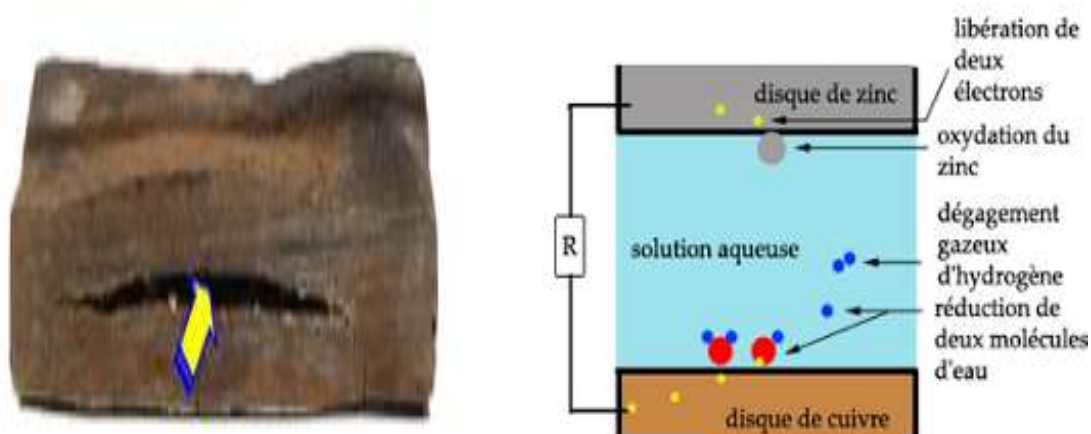


Figure I.10. Fragilisation par l'hydrogène [13].

I.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

I.3.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion, représente la méthode la plus efficace et la plus économique pour divers métaux et alliages [14,15]. Cette méthode offre la possibilité d'agir sur l'environnement du métal. Cependant, les autres méthodes de protection agissent sur le métal lui-même, qui nécessite un arrêt des installations pour effectuer les réparations (remplacer des équipements et matériels corrodés). Ceci implique une charge financière très élevée et des pertes de temps et d'argent.

Les composés organiques hétérocycliques, sont les plus fréquemment utilisés comme inhibiteurs de corrosion de divers métaux, dans les milieux acides. En particulier les composés constitués des hétéroatomes comme (N, S, O) présents dans différentes positions de la structure moléculaire à savoir : leur cycle aromatique, leur chaîne carbonée et les groupements fonctionnels ($-C \equiv C-$, $-OR$, $-OH$, $-NR_2$, $-SR$) [16].

I.3.2. Définition et propriétés

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “*substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans changer de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif*” [17].

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement minéraux ou organiques, ajoutés à de faible concentration dans un milieu corrosif, qui réduit efficacement l'agressivité du milieu en interférant directement dans les réactions de corrosion [18,19].

Cette définition n'est pas unique, mais d'une manière générale un inhibiteur doit donc vérifier quelques propriétés fondamentales telles que :

- ✓ Diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- ✓ Être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans le milieu ;
- ✓ Être non-toxique ;
- ✓ Respectueux de l'environnement ;
- ✓ Peu coûteux ;
- ✓ Disponible.

I.3.3. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs critères pour classer les inhibiteurs de corrosion [20] :

- ✓ La formulation des inhibiteurs.
- ✓ La réaction électrochimique inhibée.
- ✓ Leur domaine d'application.
- ✓ Le mécanisme réactionnel mis en jeu.

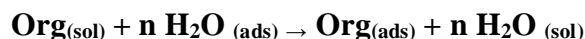
Néanmoins, cette classification n'est pas toujours satisfaisante. Ainsi, certains inhibiteurs appartiennent à plusieurs classes.

I.3.3.1. Classification selon la formulation des inhibiteurs

I.3.3.1.1. Inhibiteurs organiques

Ce type d'inhibiteur est généralement utilisé en milieu acide. Il comporte une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels : amine ($-NH_2$), hydroxyle ($-OH$), mercapto ($-SH$), phosphonate ($-PO_3H_2$), sulfonate ($-SO_3H$), carboxyle ($-COOH$) et leurs dérivés. En outre les composés organiques hétérocycliques, constitués d'atomes comme (N, S, O...), ont une bonne efficacité d'inhibition, ces hétéroatomes agissent sur le processus d'adsorption en formant une barrière compacte sur le métal [21].

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 [22,23]. Où le processus d'adsorption consiste à remplacer les molécules d'eau adsorbées sur une surface métallique par des molécules d'inhibiteur organique selon le processus suivant [24] :



I.3.3.1.2. Inhibiteurs minéraux

Ils sont utilisés en milieu neutre ou alcalin mais rarement en milieu acide. La dissociation de ses molécules donne des anions ou des cations qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type (XO_4^{n-}) tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ...etc.

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que les hydroxyles (OH^-). Malgré l'efficacité élevée de ces composés, leur utilisation est limitée à cause de leur toxicité, ainsi que leur coût élevé. Par conséquent, il est nécessaire de développer des inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement pour remplacer les inhibiteurs inorganiques, partiellement ou totalement [25].

I.3.3.2. Classification selon la réaction électrochimique inhibée

L'inhibiteur est dit anodique, cathodique, ou mixte, s'il traite les aspects électrochimiques de la corrosion [26].

I.3.3.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Ils diminuent la densité de courant de dissolution du métal par la formation de composés insolubles avec des ions métalliques produits sur les sites anodiques. Ces inhibiteurs déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (*figure I.11.a*).

I.3.3.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Ils diminuent la densité de courant de réduction de la solution, ainsi que le potentiel de corrosion (*figure I.11.b*). Ils sont considérés comme plus sûrs puisque l'utilisation des inhibiteurs anodiques en petite quantité risque de favoriser la corrosion localisée.

I.3.3.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant à peine le potentiel de corrosion (*figure I.11.c*).

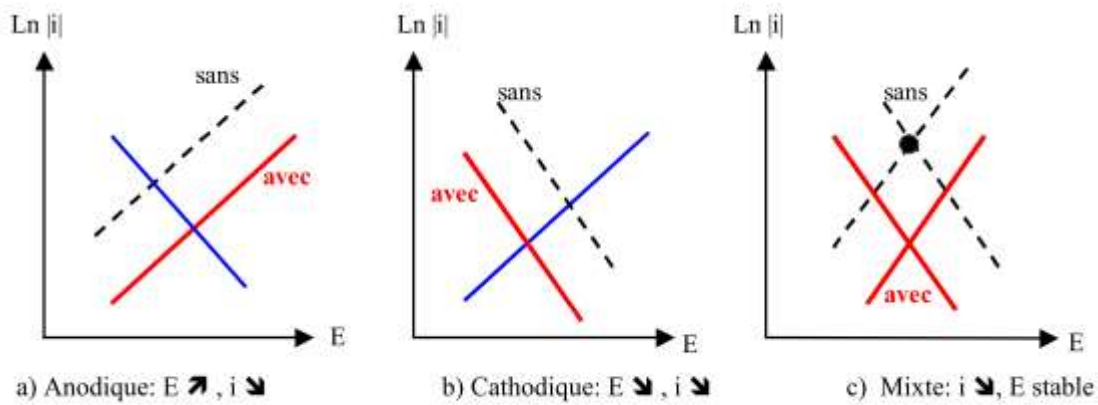


Figure 1.11. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion ^[27].

I.3.3.3. Classification selon leur domaine d'application

On distingue les inhibiteurs de corrosion selon la nature du milieu utilisé (aqueux, organique ou gazeux).

En milieu aqueux, à pH acide, les inhibiteurs sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors du décapage ou du détartrage ; à pH neutre ou alcalin, ils sont destinés à la protection des conduites des circuits de refroidissement.

En milieu organique, Il s'agit essentiellement des inhibiteurs ajoutés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures.

En milieu gazeux, ils sont utilisés dans la protection temporaire des objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant des pressions de vapeur élevées sont souvent utilisés ^[28].

I.3.3.4. Classification selon le mécanisme réactionnel mis en jeu ^[29]

I.3.3.4.1. 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 agissant 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.

I.3.3.4.2. Les inhibiteurs agissant par passivation

En général, ce sont les inhibiteurs minéraux, ils provoquent la passivation spontanée du métal, en stabilisant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ce phénomène provoque par la suite la diminution de la vitesse de corrosion. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence, mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

I.3.3.4.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation

Ces inhibiteurs provoquent la formation d'un film superficiel, formé 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 polyphosphates et les sels de zinc.

I.3.4. Les types d'adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des atomes ou des molécules, de gaz ou de liquides (adsorbats), se fixent sur une surface solide (adsorbant). Il peut exister différents types de liaisons simultanées. Les liaisons les plus importantes sont: Liaison de London-Van Der Waals, liaison ionique, liaison hydrogène, liaison covalente Selon la nature des liaisons qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

I.3.4.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, de type forces de Van Der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. L'espèce adsorbée ne pénètre pas le réseau cristallin mais reste à la surface. Ce type d'adsorption est réversible et se caractérise par une énergie des interactions inférieures à -20kJ.mol^{-1} et favorisé par une basse température [30].

I.3.4.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre la molécule adsorbée et les orbitales « d » insaturés de la surface métallique, ce qui permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Ce type d'adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui nécessite des énergies de liaison plus importantes ($\geq -40\text{kJ.mol}^{-1}$). Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible)[31].

Quand la valeur de l'énergie des interactions comprise entre -20 kJ mol^{-1} et -40 kJ mol^{-1} . Cette valeur indique que l'adsorption est de type mixte (physi-chimisorption) [32].

L'adsorption des composés organiques, ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques, est favorisée par la présence d'atomes N, O, S ou P [33]. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Ils peuvent être adsorbés sur la surface métallique de quatre façons [34] :

- i. Interactions électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé,
- ii. Interaction de doublets libres dans la molécule avec le métal,
- iii. Interaction des électrons π avec le métal,
- iv. Une combinaison des types (i – iii).

Généralement, l'adsorption d'une molécule peut être affectée par plusieurs paramètres à savoir : La polarité et la taille des molécules adsorbées ; la nature de leurs groupements fonctionnels, leur solubilité ; la composition de l'adsorbant et la température [35]. Ce phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons.

I.4. Inhibition de la corrosion par les inhibiteurs verts.

De nombreux inhibiteurs utilisés sont soit synthétisés à partir de matières premières, soit choisis parmi des composés constitués des hétéroatomes comme (N, S, O.....), dans leur cycle aromatique ou à leur chaîne carbonée [36]. La plupart d'entre eux sont très toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent provoquer des dommages réversibles (temporaires) ou irréversibles (permanents) au système nerveux, les reins, le foie mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité peut se manifester soit lors de la synthèse du composé ou lors de leurs applications [37]. On outre ces inhibiteurs n'étant pas écologiques, ils provoquent des problèmes de pollution.

Tous ces effets indésirables, ont incité à la recherche de nouveaux inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement (les inhibiteurs verts), qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages afin de remplacer les inhibiteurs traditionnels partiellement ou totalement.

Les inhibiteurs verts de corrosion sont des composés biodégradables et ne contiennent ni des métaux lourds ni d'autres composés toxiques [38]. Ils comprennent les médicaments, les extraits de plantes et les liquides ioniques [39]

I.4.1. Les médicaments.

La plupart des inhibiteurs organiques sont toxiques, très coûteux et non respectueux de l'environnement. Ceci encourage la recherche d'inhibiteurs de corrosion écologiques et moins onéreux [40]. Au cours des dernières années, de nombreuses recherches ont montré que l'adsorption des inhibiteurs de corrosion sur la surface métallique dépend essentiellement de leurs propriétés physico-chimiques, telles que les groupements fonctionnels, la densité électronique. Pour cela, l'attention a été concentrée autour des composés pharmaceutiques en raison de leur nature respectueuse de l'environnement, leur structure qui contient un ou plusieurs groupements fonctionnels polaires (avec les atomes N, O et S), en plus de contenir des noyaux aromatiques. Donc ils ont été suggérés à remplacer les inhibiteurs de corrosion toxiques traditionnels [41].

I.4.2. Les extraits de plantes.

Les huiles et les extraits de plantes obtenus des différentes parties de plante : des feuilles, des graines, des écorces, les fruits et des racines. Ils sont constitués d'un mélange de composés organique, tels que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, ... etc. Plusieurs recherches ont étudié les produits végétaux en tant que des inhibiteurs de corrosion pour différents types de métaux [42,43] parce qu'ils sont biodégradables, écologiques, peu onéreux, et très abondants [44].

I.4.3. Les liquides ioniques.

Ce sont des sels fondus à une température inférieure à 100 °C. Ils ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes (faible point de fusion, une polarité élevée, la solubilité, la viscosité et la stabilité chimique). Ils sont largement utilisés dans diverses applications : Les synthèses organiques, la catalyse, la pharmacie et l'électrochimie analytique. Leur utilisation en tant que bio-inhibiteurs de corrosion a montré une haute performance par la formation d'un film protecteur à la surface de divers métaux (l'acier, le cuivre, le zinc et l'aluminium) [45].

Récemment, une grande révolution au niveau des bio-inhibiteurs c'est les inhibiteurs en phase vapeur (**IPV**). Ce sont des inhibiteurs de corrosion volatils. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines en raison de leurs propriétés non toxiques et leur application facile. Ces inhibiteurs sont très utiles dans les espaces fermés (emballages ou pour le stockage) afin de protéger, de la corrosion atmosphérique, les différents métaux tels que le fer, le chrome, le nickel, l'étain, le zinc, l'aluminium, le cuivre et leurs alliages. Les **IPV** s'adsorbent sur la surface métallique physiquement et / ou chimiquement en formant un film protecteur [46].

I.5. Utilisation des médicaments comme inhibiteurs de corrosion

Gokhan Gece (2011) a rapporté en revue les littératures de l'utilisation de nombreuses classes de médicaments comme inhibiteurs de corrosion de divers métaux et alliages dans différents milieux corrosifs (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et NaCl) [47].

Au cours des deux dernières décennies, de vastes recherches ont montré que les médicaments présentent des propriétés inhibitrices pour la protection de divers métaux contre la corrosion, en raison de leurs structures hétérocycliques similaires aux inhibiteurs organiques et leurs densités électroniques.

Le choix de certains médicaments, utilisés comme inhibiteurs de corrosion, est basé sur les propriétés suivantes [48] :

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

I.5.1. Médicaments utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier ordinaire dans différents milieux acides

Dans l'industrie, la corrosion d'une surface métallique nécessite souvent l'élimination de la rouille, en utilisant les acides forts, tels que : l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique [49]. Les aciers et leurs alliages ont attiré l'attention des chercheurs à cause de leur large utilisation dans l'industrie. Par conséquent, plusieurs recherches ont été rapportées dans la littérature sur l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire par des médicaments dans différents milieux acides. (*Tableau I.1*)

Tableau I.1. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des médicaments non périmés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier ordinaire.


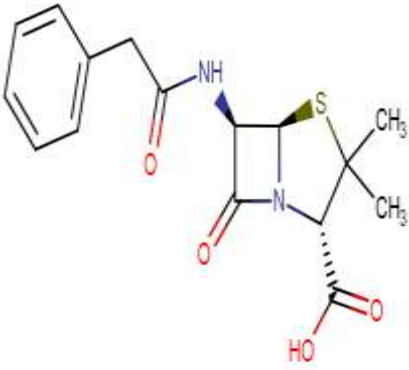
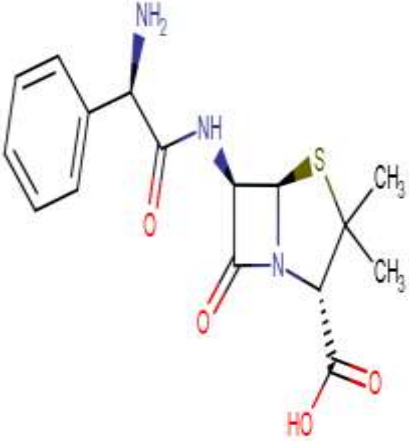
Inhibiteur	Milieu	Techniques	T (°C)	E.I	Type d'inhibiteurs ou d'isothermes	Année
sulfadiazine	1M HCl	PM PPD	25	94.9% à 5.10^{-3} M	Langmuir Mixte	2007 [50]
	0.5M H ₂ SO ₄			84% à 5.10^{-3} M		
Quinolones	1M HCl	PM SIE PPD	30	92% à $3.5.10^{-3}$ M	Langmuir Mixte	2008 [51]
Streptomycine	1M HCl	PM, SIE PPD, AFM	25	88.5% à 500 ppm	Langmuir Mixte	2009 [52]
Mebendazole	1M HCl	PM SIE PPD	25 35 45 55	96.2% à $2.5.10^{-4}$ M	Langmuir Mixte	2010 [53]
Cefixime	1M HCl	PM SIE PPD	30 40 50 60	90% à $8.8.10^{-4}$ M	Langmuir Mixte	2011 [54]
Chloroquine diphosphate	0.1M HCl	PM	25	80% à $4.65.10^{-4}$ M	Langmuir	2012 [55]
Torseamide	1M HCl	PM SIE PPD	30 40 50 60	88.75% à 14.10^{-4} M	Langmuir Mixte	2013 [56]
Kétosulfone	1M HCl	PM, SIE PPD, MEB DFT	30 40 50 60	96.61% à 200 ppm	Langmuir Mixte	2014 [57]

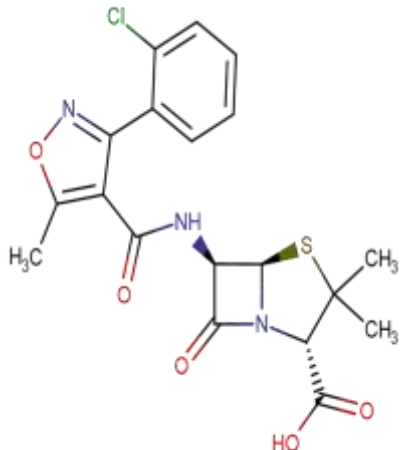
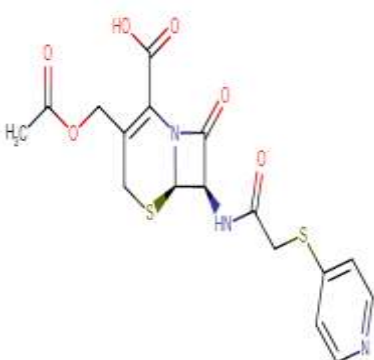
Amodiaquine	0.1M HCl	RPL	25	44.33% à 6.10^{-3} M	Langmuir	2015 [58]
Aténolol	1M HCl	PM, SIE PPD, MEB DFT, FTIR	25	93.8 % à 300 ppm	Langmuir Mixte	2016 [59]
Aspirine	1M HCl	PM, SIE PPD, MEB	30 40 50 60	78.94% à 50 ppm	Langmuir Mixte	2017 [60]
Nitroxoline	1M HCl	PM, SIE, PPD, MEB EDS, DFT FTIR	25	88.6 % à 300 ppm	Langmuir Mixte	2018 [61]
Métoclopramide	1M HCl	PM, SIE, PPD, MEB, AFM, DFT FTIR	25	94 % à 300 ppm	Langmuir Mixte	2019 [62]
	0.5M H ₂ SO ₄			96 % à 600 ppm		

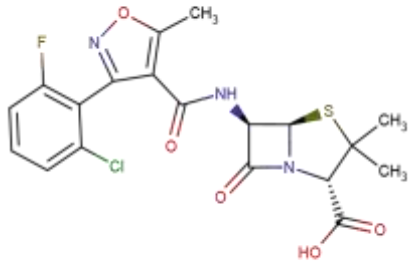
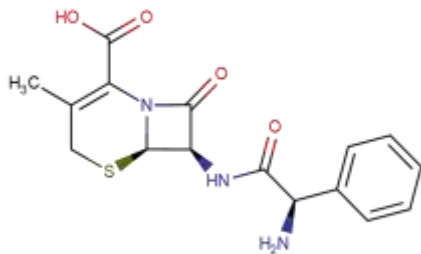
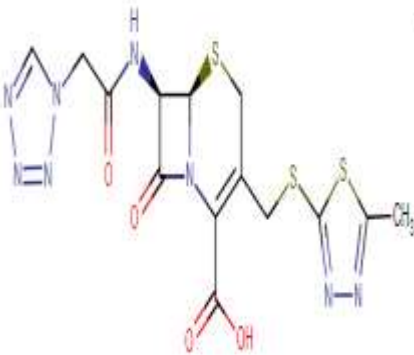
I.5.2. Utilisation des antibiotiques non périmés comme inhibiteurs verts

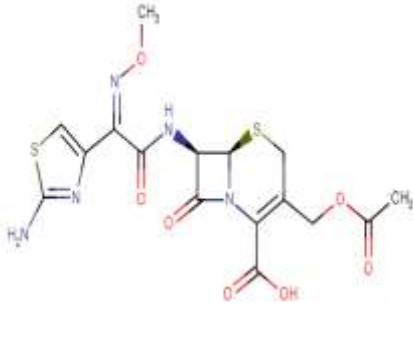
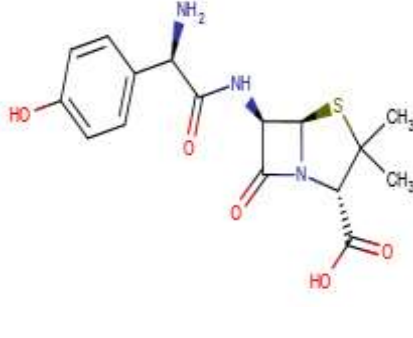
Parmi les différentes classes des médicaments, les antibiotiques présentent une bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion de divers métaux ([Tableau I.2](#)). Et cela grâce à leur structure contenant des radicaux carbocycliques et hétérocycliques ainsi que des chaînes carbonées riches en hétéroatomes qui augmentent leur densité électronique [\[63\]](#).

Tableau I.2. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des **antibiotiques non périmés** comme inhibiteurs de corrosion.

Inhibiteur	Structure	Milieu	Métal	E.I	Année
Penicillin V		2.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	52.33 % à 15.10 ⁻⁴ M	2008 [64]
Penicillin G		2.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	73.68 % à 15.10 ⁻⁴ M	2009 [65]
		1M HCl	Acier au carbone	98.4 % à 10 ⁻² M	2014 [66]
Ampicillin		2M HCl	Al	84.60% à 1000ppm	2004 [67]
		0.1M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	90.44% à 13.10 ⁻⁴ M	2010 [68]
		1M HCl	Acier au carbone	97.5 % à 10 ⁻² M	2014 [66]

Cloxacilline		2 M HCl	Al	82.33% à 1000ppm	2004 [67]
		0.5 M H ₃ PO ₄	Al	64.5% à 11.10 ⁻⁶ M	2009 [69]
		0.1M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	93.98 % à 12.10 ⁻⁴ M	2010 [70]
Cefapirine sodium		1M HCl	Fe	23.9% à 10 ⁻³ M	2008 [71]
		1M HClO ₄		79.6% à 10 ⁻³ M	
		1M H ₂ SO ₄		84.8% à 10 ⁻³ M	
		1M H ₃ PO ₄		87.1% à 10 ⁻³ M	

Flucloxacilline		2 M HCl	Al	96.68% à 1000ppm	2004 [67]
		0.5 M H ₃ PO ₄	Al	46.2 % à 11.10 ⁻⁶ M	2009 [69]
Cefalexine		1M HCl	Acier ordinaire	92.1 % à 400 ppm	2010 [72]
		0.5 M H ₃ PO ₄	Al	48.9 % à 2200 ppm	2009 [69]
		0.5M HCl	L'alliage Al-Cu	94.9 % à 800 ppm	2018 [73]
Cefazoline		1M HCl	Acier ordinaire	93.9% à 10.9.10 ⁻⁴ M	2010 [74]

Cefotaxime		1M HCl	Acier ordinaire	95.8 % à 300 ppm	2009 [75]
Amoxicilline		2M HCl	Al	89.28% à 1000 ppm	2004 [67]
		1M HCl	Acier au carbone	93% à 10^{-2} M	2014 [66]
		L'eau de pluie artificielle	Bronze	29.3% à 800 ppm	2014 [76]
		Solution simulée à une Concrète	Acier renforcé	85.47% à 2.5g/l	2014 [77]

I.5.3. Cas des médicaments périmés.

Après la date de péremption, les médicaments conservent au moins 90% de ses propriétés d'origine mais leur utilisation médicinale est limitée en raison des restrictions professionnelles et des questions de responsabilité [78]. Pour ces raisons et d'autres économiques, des recherches récentes ont été orientées vers l'exploitation des médicaments périmés. L'utilisation des médicaments périmés en tant qu'inhibiteur de corrosion peut résoudre des problèmes environnementaux et économiques :

- La limitation de la pollution de l'environnement par les composés pharmaceutiques.
- La réduction de coûts de leur élimination.
- La diminution de la charge financière de corrosion par l'exploitation de médicaments comme inhibiteur.

Les médicaments périmés ont fait l'objet de plusieurs recherches pour l'inhibition de corrosion de l'acier ordinaire dans les milieux acides (Tableau I.3) et (Tableau I.4). Ses utilisations comme inhibiteurs de corrosion ont remonté à 2009, c'est quand R.S. Abdel Hameed a utilisé la ranitidine expirée comme inhibiteur de la corrosion de l'Aluminium en HCl à 1M [79].

Tableau I.3. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs de corrosion dans HCl.

Inhibiteur	Milieu	Métal	Techniques	T (°C)	E.I	Type d'inhibiteurs ou d'isothermes	Année
Ranitidine	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE PPD	25 35 45 55	90.00% à 400 ppm	Langmuir Mixte	2011 [80]
Lupicof	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE PPD	25 35 45 55	70.86% à 0.9 (v/v)	Langmuir Mixte	2014 [81]
Declophen	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, FTIR	30 40 50 60	87.2% à 2.5 %	Langmuir Mixte	2014 [82]
Hydrochloro- thiazide	2M HCl	Acier au carbone	PM, SIE, PPD, EFM DFT	30	81.8% à $15.10^{-5}M$	Temkin Mixte	2015 [83]
Captopril					77.9 % à $15.10^{-5}M$		
Guaifenesin					71.4% à $15.10^{-5}M$		
Asthalin	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE PPD, MEB	25 35 45 55	94.76% à 0.9% (v/v)	Langmuir Mixte	2016 [84]
Amlodipine	1M HCl	Acier à bas de carbone	PM, SIE PPD, EFM MEB-EDX	30 45	84% à 250 ppm	Langmuir Mixte	2016 [85]
Gentamicine	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE PPD, MEB	30 40 50 60	90 % à 0.9% (v/v)	Langmuir Mixte	2017 [86]
Atorvastatin	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE PPD, MEB	25	96.38% à 150 ppm	Langmuir Mixte	2017 [87]

Carvedilol	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE PPD, EFM AFM	25 35 45 55	98.1% à $1.6.10^{-6}M$	Langmuir Mixte	2017 [88]
Tramadol	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, MEB, AFM, DFT, FTIR	25 35 45 55	96.12% à 100 mg/l	Langmuir Mixte	2017 [89]
Clopidogrel	2M HCl	Acier au carbone	PM, SIE, PPD, MEB UV, FTIR, EFM	25 30 35 45	86.4% à 250 ppm	Temkin Mixte	2017 [90]
Lumerax	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, MEB, AFM, DFT, FTIR	25 30 35 45	95.2% à 100 ppm	Langmuir Mixte	2017 [91]
Ethambutol	0.5M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, MEB	30 40 50 60	97.6% à 1000 ppm	Langmuir Mixte	2018 [92]
Acetazolamide	2M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, MEB	25 35	93% à 500 ppm	Langmuir Mixte	2019 [93]
Ambroxol	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE PPD, MEB- EDX, FTIR	25 35 45 55 65	93.35% à 9% (v/v)	Temkin Mixte	2019 [94]
Cefdinir	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, AFM, DFT, FTIR	25 35 45 55	96.9% à 200 mg/l	Langmuir Mixte	2019 [95]
Isoniazid	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, AFM, MEB, EDX, DFT, FTIR	30 40 50 60	96 % à 200 ppm	Langmuir Mixte	2019 [96]
Abacavir Sulfate	3M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, SAA, MEB	30 60	95.36% à 0.4g/L	Mixte	2019 [97]

Tableau I.4. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des médicaments périmés comme inhibiteurs de corrosion dans H_2SO_4

Inhibiteur	Milieu	Métal	Techniques	T (°C)	EI	Type d'inhibiteurs ou d'isothermes	Année
Carbamazépine	0.1M H_2SO_4	Acier au carbone	VC, PPD	25	90% à 5.10^{-3} M	Mixte	2012 [98]
Ambroxol	1M H_2SO_4	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, MEB, EDX	30 40 50 60	95.54% à 0.9 (v/v)	Langmuir Mixte	2015 [99]
Asthalin	1M H_2SO_4	Acier ordinaire	PM, SIE PPD, MEB	25 35 45 55	82.52% à 0.9 (v/v)	Langmuir Mixte	2016 [100]
Ranitidine	0.01N H_2SO_4	Acier ordinaire	PM	25	66.66%		2017 [101]
Zantac	0.001N H_2SO_4				60.86%		
Rentac	0.01N H_2SO_4				60.00%		
Aciloc	0.1N H_2SO_4				69.56%		
Omez	0.001N H_2SO_4				52.17%		
Dapsone	0.5M H_2SO_4	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, MEB, AFM, DFT FTIR	25	95.67 % à $0.2 \cdot 10^{-3}$ M	Langmuir Mixte	2019 [102]

I.5.4. Effet synergique des médicaments et des iodures de potassium

L'ajout d'un ou plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif donne des efficacités inhibitrices plus élevées par rapport à celles obtenues avec un seul inhibiteur. Ce phénomène est connu par l'effet synergique [103]. A l'instar des composés organiques, l'efficacité inhibitrice des médicaments peut être améliorée par l'addition des halogénures au milieu pour divers métaux [104]. E.Nnabuk *et al.* [68], ont étudié l'effet inhibiteur de l'Ampicilline à 13.10^{-4} M sur la corrosion de l'acier ordinaire dans 0.1M H_2SO_4 , qui a donné une efficacité de 89.96%, alors que l'addition de 6.10^{-2} M de KI a fait augmenter l'efficacité à 95.37%. Ime B. Obot [105], a étudié l'effet synergique de 10^{-2} M Nizoral (NZR) avec 5.10^{-3} M KI sur la corrosion de l'acier ordinaire dans 0.1 M H_2SO_4 . Ce qui a mené à une augmentation de l'efficacité de 25.6% à 63.7 %. L'acide barbiturique (AB) a été étudié comme inhibiteur de corrosion de l'acier ordinaire dans 1M H_3PO_4 , les résultats montrent que l'ajout de $7.87.10^{-3}$ M KI à 10^{-5} M de (AB) a augmenté l'efficacité inhibitrice de 88% à 93 % [106].

Références bibliographiques

- [1] Short, A. (2003) «Introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention» National Corrosion Service, pp. 1-9.
- [2] Cefracor (2003) «Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion, quatrième partie, les différentes formes de corrosion aqueuse» Cefracor, 75-86.
- [3] Sarrazin, J. and Verdaguer, M. (1998) «L'oxydoréduction: concepts et expériences».
- [4] Verma, C., Haque, J., Quraishi, M. A. and Ebenso, E. E. (2019) «Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: A review». *Journal of Molecular Liquids*, 275, 18-40.
- [5] G. Wranglén, (1985) «An introduction to corrosion and protection of metals» London. Livre de Chapman and Hall.
- [6] Goyal, M., Kumar, S., Bahadur, I., Verma, C. and Ebenso, E. E. (2018) «Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: a review». *Journal of Molecular Liquids*, 256, 565-573.
- [7] 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
- [8] Larabi, O. (2017) «Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif». Université Abou Beker Belkaid, Tlemcen. (Thèse de doctorat).
- [9] Bensabra, H. (2016) «Cours de Corrosion et Protection des Métaux». Département de Génie des Procédés ; Université de Jijel.
- [10] Bonfils-Lahovary, M. L. D. (2017) «Endommagement en corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024: mécanismes et cinétiques de propagation» (Thèse de doctorat), Université de Toulouse.
- [11] Zakaria, Z., & Hashim, N. I. (2012) «Corrosion-erosion on waste heat recovery boiler system via blowdown optimization. *Journal of Petroleum and Gas Engineering*», 3(3), 41-50.
- [12] Denguir, L. (2016) «Caractérisation et modélisation de l'état mécanique et microstructural des sous-couches affectées par l'usinage de finition du cuivre Cu-c2 et impact sur la résistance à la corrosion» (Thèse de doctorat). école nationale supérieure d'arts et métiers Paris.
- [13] Soghrati, S., Mai, W., Liang, B., and Buchheit, R. G. (2015) «A boundary collocation meshfree method for the treatment of Poisson problems with complex morphologies». *Journal of Computational Physics*, 281, 225-236.

- [14] El-Desoky, A. M., Ahmed, H. M. and Ali, A. E. (2015) «Electrochemical and analytical study of the corrosion inhibitory behavior of expired pharmaceutical compounds for C-steel corrosion». *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 5112-5129.
- [15] Verma, C., Quraishi, M. A. and Ebenso, E. E. (2018) «Microwave and ultrasound irradiations for the synthesis of environmentally sustainable corrosion inhibitors: An overview» *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 134-147.
- [16] Luna, M. C., Le Manh, T., Sierra, R. C., Flores, J. M., Rojas, L. L., and Estrada, E. A. (2019) «Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor » *Journal of Molecular Liquids*, 111106.
- [17] Fiaud, C., Lemaitre, C., et Pébère, N., (2002) «Corrosion et anticorrosion, chapitre 13» *Lavoisier, Paris*
- [18] Umoren, S. A. & Solomon, M. M. (2015) «Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 81-100.
- [19] Acharya, M., Chouhan, J.S., Dixit, A. and Gupta, D.K. (2013) «Green Inhibitors for Prevention of Metal and Alloys Corrosion: An Overview», *Chem. Mater. Res.*, 6(3), 16-24.
- [20] Rivetti, M. L. S., da Silva Andrade Neto, J. D., Amorim, J. N. S., and Ribeiro, D. V. (2018) «Corrosion inhibitors for reinforced concrete». *Corrosion inhibitors, principles and recent applications*, 2, 35-58.
- [21] Rani, B. E. and Basu, B. B. J. (2012) «Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview» *International Journal of corrosion*. 2012, 1-15.
- [22] 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.
- [23] Daoud, D., Douadi, T., Hamani, H., Chafaa, S. and Al-Noaimi, M. (2015) «Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study». *Corrosion Science*, 94, 21-37.
- [24] Shukla, S. K. & Quraishi, M. A. (2009) «Cefotaxime sodium: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution » *Corrosion Science* 51(5) 1007-1011.
- [25] Feng, L., Yang, H., and Wang, F. (2011) «Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution». *Electrochimica Acta*, 58, 427-436
- [26] Hollner, S. (2009) « développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer de patrimoine culturel » Thèse de doctorat. Université Henri-Poincaré Nancy I.
- [27] Millet, J. P. (2008) «Durabilité et corrosion». Cours Master Science et Technologie des Matériaux.

- [28] Orlandi, M., Rindone, B., Molteni, G., Rummakko, P. and Brunow, G. (2001) «Asymmetric biomimetic oxidations of phenols: the mechanism of the diastereo- and enantioselective synthesis of dehydrodiconiferyl ferulate (DDF) and dehydrodiconiferyl alcohol (DDA) ». *Tetrahedron*, 57(2), 371-378.
- [29] Srisuwan, N. (2008) «Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébacate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone» Thèse de doctorat.
- [30] Soltani, N., Tavakkoli, N., Kashani, M. K., Mosavizadeh, A. E. E. O., Oguzie, E. E. and Jalali, M. R. (2014) «Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3217-3227.
- [31] Özcan, M., Solmaz, R., Kardaş, G., and Dehri, I. (2008) «Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(1-2), 57-63.
- [32] El-Shamy, A. M., Zakaria, K. H., Abbas, M. A. and El Abedin, S. Z. (2015) «Anti-bacterial and anti-corrosion effects of the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethylsulfonate». *Journal of Molecular Liquids*, 211, 363-369.
- [33] Kertit, S., Bekkouch, K. et Hammouti, B. (1998) «Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu H_3PO_4 à 2M par des composés organiques de type, tetrazole». *Revue de Métallurgie* 95.2 251-257.
- [34] Singh, A. K. & Quraishi, M. A. (2010) «The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid». *Corrosion Science*, 52(4) 1373-1385.
- [35] Raja, P. B., Ismail, M., Ghoreishiamiri, S., Mirza, J., Ismail, M. C., Kakooei, S. and Rahim, A. A. (2016) «Reviews on corrosion inhibitors: a short view». *Chemical Engineering Communications*, 203(9), 1145-1156.
- [36] Adejoro, I. A., F. K. Ojo, and S. K. Obafemi. (2015) «Corrosion inhibition potentials of ampicillin for mild steel in hydrochloric acid solution». *Journal of Taibah University for Science* 9.2 196-202.
- [37] Raja, P. B. & Sethuraman, M. G. (2008) «Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review». *Materials letters*, 62(1), 113-116.
- [38] Eddy, N. O., Odoemelam, S. A. and Mbaba, A. J. (2008) «Inhibition of the corrosion of mild steel in HCl by sparfloxacin». *African Journal of Pure and Applied Chemistry* 2(12) 132-138
- [39] Verma, C., Ebenso, E. E., Bahadur, I. and Quraishi, M. A. (2018) «An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media». *Journal of Molecular Liquids*, 266, 577-590.
- [40] Dahiya, S., Pahuja, P., Lgaz, H., Chung, I. M. and Lata, S. (2019) Advanced quantum chemical and electrochemical analysis of ravage drugs for corrosion inhibition of mild steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(10), 1066-1089.

- [41] Kumar, Ashish, and Sumayah Bashir. (2016) «Ethambutol: A new and effective corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium». *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89(7) 1158-1163.
- [42] Athmani, S., Abderrahmane, S., Benachour, F., Kardas, G. (2018) «A study of the effect of Agave Americana extract inhibitor on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄». *Materials Research Express*, 6(1), 016504.
- [43] Oulabbas, A., Abderrahmane S. (2019) «Natural extract of Opuntia ficus indica as green inhibitor for corrosion of XC52 steel in 1M H₃PO₄». *Materials Research Express*, 6(20531591), 1-10.
- [44] Benmessaoud, L., D., Zertoubi, M., Irhzo, A. and Azzi, M. (2013) «Revue: Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique» *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6), 855-866.
- [45] Kowsari, E., Payami, M., Amini, R., Ramezanzadeh, B. and Javanbakht, M. (2014) «Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion. » *Applied Surface Science* 289 478-486.
- [46] Shehata, O. S., Korshed, L. A. and Attia, A. (2018) «Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future». *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications* 6, 121.
- [47] Gece, G. (2011) «Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors». *Corrosion Science*, 53(12) 3873-3898.
- [48] Pathak, R. K. & Pratiksha Mishra. (2016) «Drugs as corrosion inhibitors: a review». *International Journal of Science and Research* 5.4 671-677.
- [49] Tang, B., Su, W., Wang, J., Fu, F., Yu, G. and Zhang, J. (2012) «Minimizing the creation of spent pickling liquors in a pickling process with high-concentration hydrochloric acid solutions: Mechanism and evaluation method». *Journal of environmental management*, 98 147-154.
- [50] El-Naggar, M. M. (2007) «Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds». *Corrosion Science* 49(5) 2226-2236.
- [51] Pang, X., Li, W., Hou, B., and Yu, Z. (2008) «Inhibition effect of drug product of quinolones on the corrosion of mild steel in HCl solution». *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 3.
- [52] Shukla, S. K., Singh, A. K., Ahamad, I., and Quraishi, M. A. (2009) «Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution». *Materials Letters* 63(9-10) 819-822
- [53] Ahamad, I., & Quraishi, M. A. (2010) «Mebendazole: new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium» *Corrosion Science*, 52(2), 651-656.
- [54] Naqvi, I. Saleemi, A. R. and Naveed, S. (2011) «Cefixime: A drug as efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. Electrochemical and thermodynamic studies» *International journal of electrochemical science* ,6(1) 146-161.

- [55] Ofoegbu, S. U. & Ofoegbu, P. U. (2012) «Corrosion inhibition of mild steel in 0.1 M hydrochloric acid media by chloroquine diphosphate» *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 7(3), 272-276.
- [56] Hari Kumar, S. & Karthikeyan, S. (2013) «Torsemide and furosemide as green inhibitors for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium » *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7457-7469.
- [57] Matad, P. B., Mokshanatha, P. B., Hebbar, N., Venkatesha, V. T. and Tandon, H. C. (2014) «Ketosulfone drug as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(20), 8436-8444.
- [58] AKPAN, I. A. and OFFIONG, N. O. (2015) «Electrochemical linear polarization studies of Amodiaquine drug as a corrosion inhibitor for mild steel in 0.1 M HCl solution» *Chemistry and Materials Research*, 7, 17-20.
- [59] Karthik, G. and Sundaravadivelu, M. (2016) «Studies on the inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by atenolol drug» *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(2), 183-191.
- [60] Prasanna, B. M., Praveen, B. M., Hebbar, N., Venkatesha, T. V., Tandon, H. C. and Abd Hamid, S. B. (2017) «Electrochemical study on inhibitory effect of Aspirin on mild steel in 1 M hydrochloric acid» *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22(1), 62-69.
- [61] Sundaram, R. Ganapathi and Sundaravadivelu, M. (2018) « Surface protection of mild steel in acidic chloride solution by 5-nitro-8-hydroxy quinoline» *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(1) 95-103.
- [62] Golshani, Z., Hosseini, S. M., Shahidizandi, M., & Bahrami, M. J. (2019) «Increase corrosion resistance of mild steel in sulfuric acid and hydrochloric acid solutions by metoclopramide tablet» *Materials and Corrosion*, 70(10), 1862-1871.
- [63] Karthikeyan, S. (2016) «Drugs: Antibiotics as potential corrosion inhibitors for Metals-A Review» *Int. J. Chem. Tech. Res*, 9, 251-259.
- [64] Eddy, N. O., & Odoemelam, S. A. (2008) «Inhibition of the corrosion of mild steel in acidic medium by penicillin V potassium» *Advances in Natural and Applied Sciences*, 2(3), 225-233.
- [65] Eddy, N. O., Odoemelam, S. A. and Ekwumemgbo, P. (2009) «Inhibition of the corrosion of mild steel in H₂SO₄ by penicillin G» *Scientific Research and Essays*, 4(1), 033-038.
- [66] Golestani, G., Shahidi, M. and Ghazanfari, D. (2014) «Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution» *Applied surface science*, 308, 347-362.
- [67] Abdallah, M. (2004) «Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution» *Corrosion Science*, 46(8), 1981-1996.

- [68] Eddy, N. O., Ebenso, E. E., and Ibok, U. J. (2010) «Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H_2SO_4 ». *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2), 445-456.
- [69] Fouda, A. S., Al-Sarawy, A. A., Ahmed, F. S., & El-Abbasy, H. M. (2009) «Corrosion inhibition of aluminum 6063 using some pharmaceutical compounds» *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45(5), 635-643.
- [70] Eddy, N. O., & Ebenso, E. E. (2010) «Adsorption and quantum chemical studies on cloxacillin and halides for the corrosion of mild steel in acidic medium». *Int. J. Electrochem. Sci*, 5(6), 731-750.
- [71] Morad, M. S. (2008) «Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential» *Corrosion Science*, 50(2), 436-448.
- [72] Shukla, S. K., & Quraishi, M. A. (2010) «Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution» *Materials Chemistry and Physics*, 120(1), 142-147.
- [73] Ouchenane S., Abderrahim K., Abderrahmane S., and Boudina M. (2018) «In-depth investigation of cefalexin's action mechanism as Al-Cu alloy corrosion inhibitor in 0.5 M HCl medium ». *Materials Research Express*, 5(10). 106508.
- [74] Singh, A. K., & Quraishi, M. A. (2010) «Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution» *Corrosion Science*, 52(1), 152-160.
- [75] Shukla, S.K., Quraishi, M.A. (2009) «Cefotaxime sodium: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution» *Corrosion Science*, 51, 1007–1011.
- [76] Rotaru, I., Varvara, S., Gaina, L. and Muresan, L. M. (2014) «Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for bronze surfaces in acidic solutions». *Corrosion Science. Applied Surface Science*, 321, 188-196.
- [77] Mahdi, A. S. (2014) «Amoxicillin as green corrosion inhibitor for concrete reinforced steel in simulated concrete pore solution containing chloride». *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*, 5, 99-107.
- [78] Gupta, N. K., Gopal, C. S. A., Srivastava, V., and Quraishi, M. A. (2017) «Application of expired drugs in corrosion inhibition of mild steel». *Int. J. Pharm. Chem. Anal*, 4, 8-12.
- [79] Hameed, R. A. (2013) «Expired Drugs as Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys». *Physical Chemistry: An Indian Journal, PCAIJ*, 8(4), 146-149.
- [80] Abdel Hameed, R. S. (2011) «Ranitidine drugs as non-toxic corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium». *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(4), 273-285.
- [81] Geethamani, P., Kasthuri, P. K., and Aejitha, S. (2014) «A new pharmaceutically expired drug acts as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium». *Elixir International Journal*, 76, 28406-28410.

- [82] Hameed, R. A., Al-Shafey, H. I. and Abu-Nawwas, A. H. (2014) «2-(2, 6-dichloranilino) phenyl acetic acid drugs as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl». *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 6006-6019.
- [83] El-Desoky, A. M., Ahmed, H. M., and Ali, A. E. (2015) «Electrochemical and analytical study of the corrosion inhibitory behavior of expired pharmaceutical compounds for C-steel corrosion». *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 5112-5129.
- [84] Geethamani, P. & Kasthuri, P. K. (2016) «The inhibitory action of expired asthalin drug on the corrosion of mild steel in acidic media: a comparative study». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 490-499.
- [85] Fouda, A. S., Mahmoud, W. M. and Mageed, H. A. (2016) «Evaluation of an expired nontoxic amlodipine besylate drug as a corrosion inhibitor for low-carbon steel in hydrochloric acid solutions». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2(2), 7.
- [86] Srinivasulu, A. & Kasthuri, P. K. (2017) «Study of Inhibition and Adsorption Properties of Mild Steel Corrosion by Expired Pharmaceutical Gentamicin Drug in Hydrochloric Acid Media». *Oriental Journal of Chemistry*, 33(5), 2616-2624.
- [87] Singh, P., Chauhan, D. S., Srivastava, K., Srivastava, V. and Quraishi, M. A. (2017) «Expired atorvastatin drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution». *International Journal of Industrial Chemistry*, 8(4), 363-372.
- [88] Fouda, A. S., El Morsi, M. A. and El Mogy, T. (2017) «Studies on the inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by expired Carvedilol drug». *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), 336-345.
- [89] Dohare, P., Chauhan, D. S., Sorour, A. A. and Quraishi, M. A. (2017) «DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid». *Materials discovery*, 9, 30-41.
- [90] Fouda, A. S., Mahmoud, W. M., and Elawayeb, K. M. A. (2017) «Unused clopidogrel drug as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous media». *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(1), 139-149.
- [91] Dohare, P., Chauhan, D. S., Hammouti, B., and Quraishi, M. A. (2017) « Experimental and DFT investigation on the corrosion inhibition behavior of expired drug lumerax on mild steel in hydrochloric acid». *anal. Bioanal Electrochem*, 9, 762.
- [92] Dahiya, S., Saini, N., Dahiya, N., Lgaz, H., Salghi, R., Jodeh, S., and Lata, S. (2018) «Corrosion inhibition activity of an expired antibacterial drug in acidic media amid elucidate DFT and MD simulations». *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36(3), 213-230.
- [93] Chaudhari, L. P. & Patel, S. N. (2019) «Corrosion Inhibition Study of Expired Acetazolamide on Mild Steel in Dilute Hydrochloric Acid Solution». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5(1), 20.
- [94] Geethamani, P., Kasthuri, P. K., and Aejitha, A. (2015) «Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid medium by Ambroxol drug». *Journal of Applied Chemical Science International*, 3(4), 151-157.

- [95] Singh, A. K., Chugh, B., Saha, S. K., Banerjee, P., Ebenso, E. E., Thakur, S., and Pani, B. (2019) «Evaluation of anti-corrosion performance of an expired semi synthetic antibiotic cefdinir for mild steel in 1 M HCl medium: An experimental and theoretical study». *Results in Physics*, 14, 102383.
- [96] Singh, A. K., Pandey, A. K., Banerjee, P., Saha, S. K., Chugh, B., Thakur, S., .and Singh, G. (2019) «Eco-friendly disposal of expired anti-tuberculosis drug Isoniazid and its role in the protection of metal». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 102971.
- [97] Raghavenra, N. (2019) «Expired Abacavir Sulfate Drug as Non-toxic Corrosion Inhibitor for Mild Steel (MS) in 3 M Hydrochloric Acid System » *Gazi University Journal of Science*, 32(4), 1113-1121.
- [98] Vaszilcsin, N., Ordodi, V., and Borza, A. (2012) «Corrosion inhibitors from expired drugs». *International journal of pharmaceutics*, 431(1-2), 241-244.
- [99] Geethamani, P., Kasthuri, P. K., and AEJITHA, A. (2015) «Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid medium by Ambroxol drug». *Journal of Applied Chemical Science International*, 3(4), 151-157.
- [100] Geethamani, P., & Kasthuri, P. K. (2016) «The inhibitory action of expired asthalin drug on the corrosion of mild steel in acidic media: a comparative study». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 490-499
- [101] Ade, S. B., & Shitole, N. V. (2017) «Inhibition of Corrosion Carbon Steel in Various Acid Medium by an Expired or Unused Acidity Non Toxic Drugs». *International Journal of ChemTech Research*, 10(3), 229-237.
- [102] Singh, P., Chauhan, D. S., Chauhan, S. S., Singh, G. and Quraishi, M. A. (2019) «Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process». *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110903.
- [103] Arukalam, I. O. (2014) «Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methylcellulose». *Carbohydrate polymers*, 112, 291-299.
- [104] Umoren, S. A. & Solomon, M. M. (2015) «Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 81-100.
- [105] Obot, I. B. (2009) «Synergistic effect of nizoral and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution». *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(5), 539-553.
- [106] Özcan, M., Solmaz, R., Kardaş, G., and Dehri, İ. (2008) «Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(1-2), 57-63.

CHAPITRE II

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but, la présentation des méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. La description, des matériaux, de l'électrolyte, des échantillons préparés et des montages effectués, nous a permis de fixer une démarche expérimentale afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats. Nous nous sommes intéressées à l'étude de la corrosion de l'acier ordinaire dans deux milieux acides (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0,5M) en absence et en présence de l'inhibiteur d'étude. La complexité des phénomènes de corrosion, impose l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales, pour identifier les phénomènes qui se manifestent à l'interface métal/ solution; et de déterminer la vitesse de corrosion afin de calculer l'efficacité inhibitrice.

Les méthodes de caractérisations de surfaces (MEB et AFM) utilisées apportent des informations complémentaires et confirment les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

II.2. Méthodes expérimentales

II.2.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Elle consiste à calculer la perte de masse (Δm) d'un métal de surface (s), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive.

La vitesse de corrosion (V_{corr}) exprimée en (mg. cm⁻² h⁻¹) et l'efficacité inhibitrice (E.I%) sont calculées selon les équations suivantes :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} = \frac{m_1 - m_2}{S.t} \quad (\text{éq. II.1})$$

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

Où :

$\Delta m = (m_1 - m_2)$: variation de la masse entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps d'immersion (t) ;

S : surface de l'échantillon du métal (cm²) ;

T : temps d'immersion (h) ;

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

II.2.2. Méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où la mesure est faite, ce qui rend de toute façon nécessaire une

étude en fonction du temps (Le potentiel à circuit ouvert (OCP)). Les méthodes électrochimiques utilisées peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.2.2.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion.

II.2.2.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Le suivi temporel du potentiel de corrosion nous a permis, d'une part, d'apporter des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...). Et d'autre part, il permet de connaître le temps nécessaire d'immersion pour établir un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion [1].

La réaction électrochimique dans ce cas n'est plus réversible, puisque la nature de l'interface métal/électrolyte change avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire.

Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la (figure II.1).

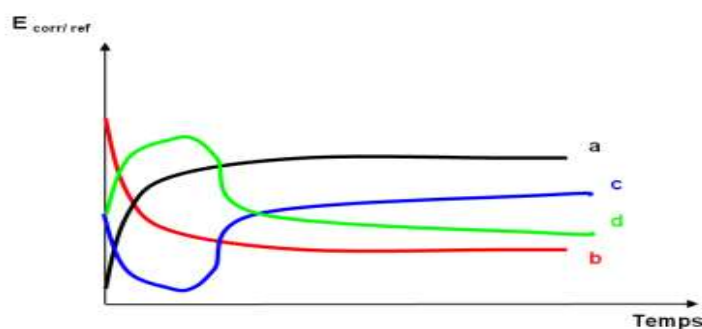


Figure II.1. Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.

a- le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (anodique), il y a une passivation de la surface.

b - le potentiel est de plus en plus cathodique (moins noble), il y a une attaque (dissolution).

c - la passivation du métal intervient après une attaque continue du métal.

d - le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

II.2.2.1.2. Courbes de polarisation

La méthode de polarisation potentiodynamique, consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail.

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur du potentiel. Les courbes $E = f(i)$ ou $i = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation, peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion et permet de déterminer d'autres paramètres électrochimiques à savoir : la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodique et cathodique, et la résistance de polarisation (R_p).

Méthode de Tafel

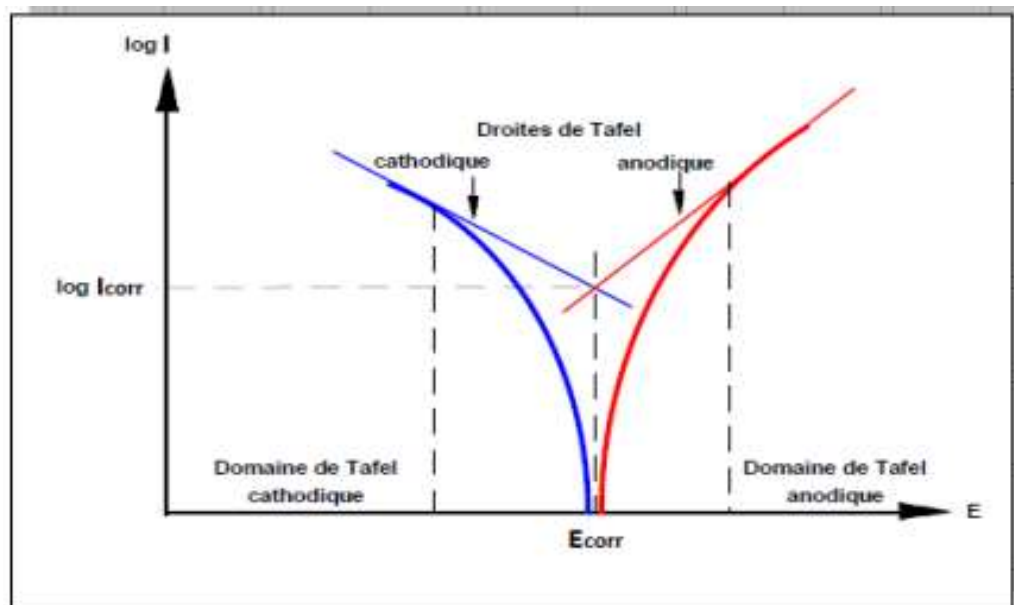


Figure II.2. Droites de Tafel.

L'extrapolation de la droite de Tafel cathodique et anodique au potentiel de corrosion, pendant la polarisation directe, fournit la densité de courant de corrosion (i_{corr}) (*figure II.2*). Cette méthode est partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(-\frac{2,303}{b_c} \eta\right) \right) \quad (\text{éq. II.3})$$

Où ;

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

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

F : la constante de Faraday ;

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

T : la température absolue (K) ;

n : le nombre d'électrons transférés ;

α : coefficient de transfert de charge ;

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

$$b_a = \frac{2,303.R.T}{\alpha.n.F} \quad (\text{éq. II.4})$$

$$b_c = \frac{2,303.R.T}{(1-\alpha).n.F} \quad (\text{éq. II.5})$$

Lorsque la surtension η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou cathodique devient négligeable devant l'autre. La densité de courant total i_{corr} du système est déterminée par la réaction cathodique ou anodique.

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

$$\log i = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{pour la branche anodique} \quad (\text{éq. II.6})$$

$$\log i = a + \frac{\eta_c}{b_c} \quad \text{pour la branche cathodique} \quad (\text{éq. II.7})$$

Où ; a est une constante.

Cette technique reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires (non-stationnaire) devient alors indispensable.

II.2.2.2. Techniques transitoires

Ces méthodes aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Elles permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Elles consistent à imposer une variation de potentiel ou de courant, puis à mesurer la réponse du système étudié à cette perturbation.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente la méthode la plus courante ; car elle n'est pas destructive [2].

II.2.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique permet de renseigner sur les différents processus qui se déroulent à l'interface métal/solution (transfert de charge, passivation, diffusion), car chaque type de processus réactionnel peut être identifié par sa constante de temps τ . Elle repose sur la mesure de la réponse du courant du système électrochimique suite à la perturbation de son potentiel. En régime sinusoïdale, la réponse de cette perturbation est une variation sinusoïdale du courant déphasé par rapport à ΔE par φ (figure II.3)

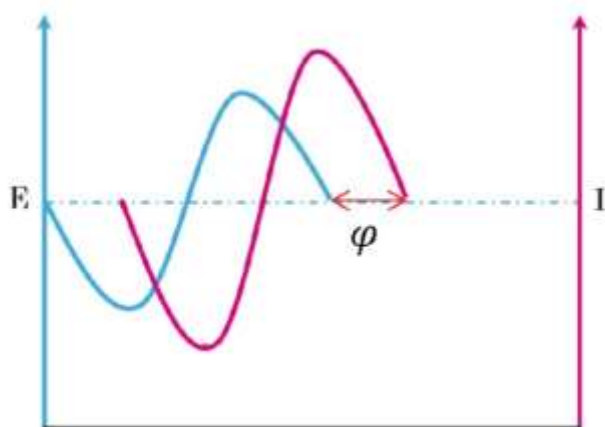


Figure II.3. Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation suivante :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{éq.II.8})$$

La réponse en courant du système est sous forme :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{éq.II.9})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée (figure II.4) :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{éq.II.10})$$

Elle se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad (\text{éq.II.11})$$

Avec :

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2} \quad (\text{éq.II.12})$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_i}{Z_r} \right) \quad (\text{éq.II.13})$$

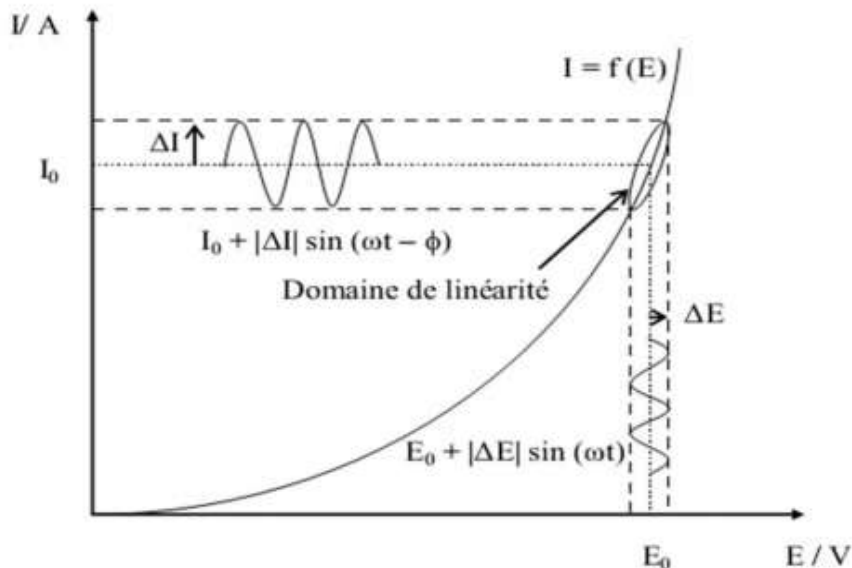


Figure II.4. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les différents processus, se déroulant à l'interface (électrode/électrolyte), peuvent être différenciés les uns des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

II.2.2.2. Représentation traditionnelle des données

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

- La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{re}(\omega)$ pour les différentes fréquences (*figure II.5.a*)
- La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase ϕ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (*figure II.5.b*) et (*figure II.5.c*) respectivement.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée, lorsque des informations observées aux hautes fréquences sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques, se déroulant à l'interface électrode /électrolyte, sera facilitée par la représentation de Nyquist.

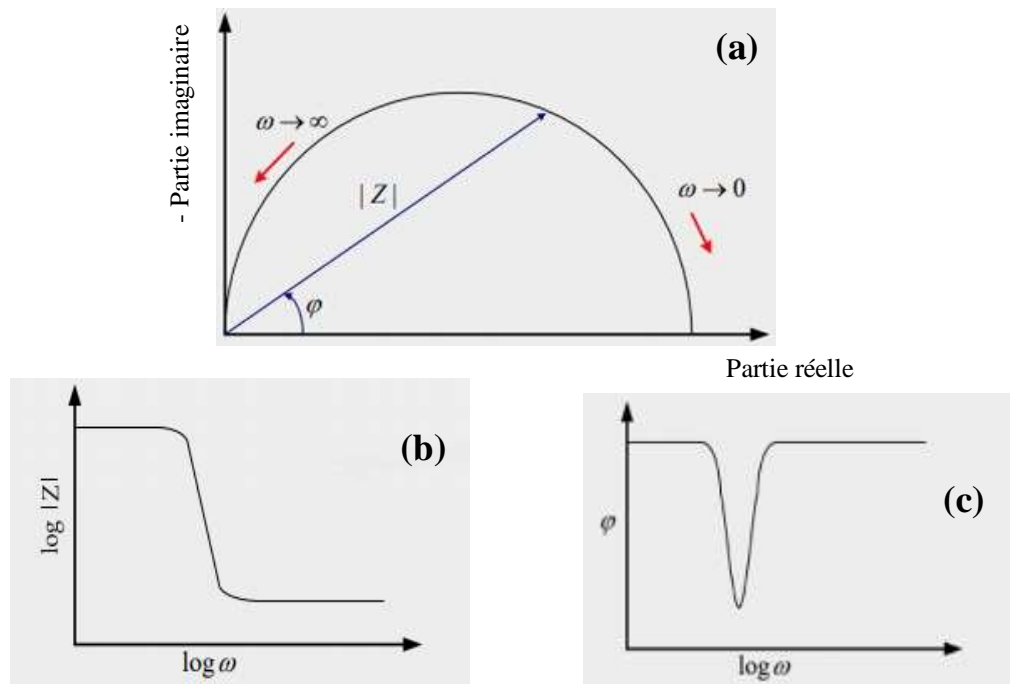


Figure II.5. Représentation de l'impédance électrochimique de Nyquist (a) et de Bode (b) et (c).

II.2.2.2.3. Interprétation des diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents

L'interprétation des diagrammes d'impédance électrochimique permet de déterminer les différents phénomènes qui ont lieu à l'interface (électrode/électrolyte). Il est nécessaire de modéliser les spectres d'impédance du système électrochimique à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE). La modélisation permet de déterminer les paramètres électriques (résistances, capacité, inductance...) relatifs à chaque élément du circuit ayant une signification physique. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. L'ajustement des données expérimentales a été effectué grâce au logiciel EC -Lab.

- **Transfert de charge**

Une interface (métal/solution) peut être représentée par un circuit électrique équivalent dit circuit de "Randles". Dans ce dernier, R_e correspond à la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes de mesure, C_{dc} représente la capacité de la double couche et R_{tc} est une résistance pure de transfert de charge lors d'un processus faradique [3].

Notons que C_{dc} et R_{tc} sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et du transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques), s'effectuent simultanément. D'où l'expression globale du courant I traversant le système est: $I = I_F + I_C$ (figure II.6).

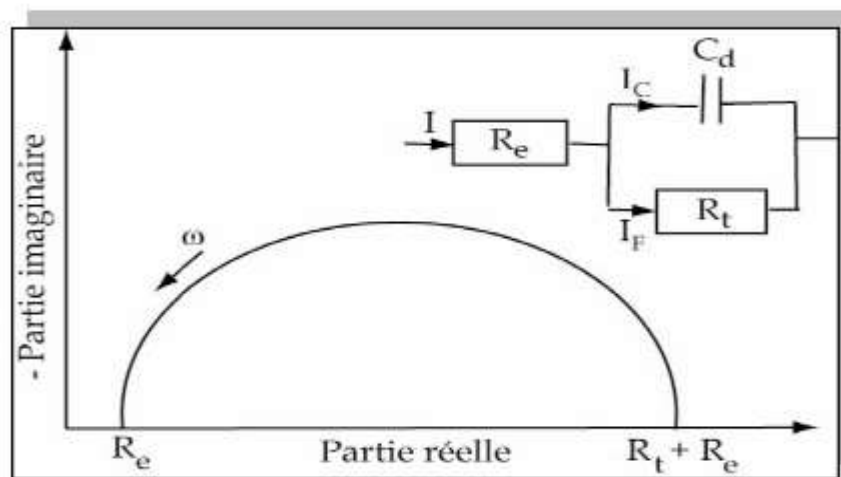


Figure II.6. Diagramme de Nyquist et son circuit électrique équivalent.

- **Hétérogénéité de surface**

Dans certains cas, les diagrammes d'impédance électrochimique montrent une dispersion en fréquence (non idéalité), à cause de la présence d'hétérogénéité à la surface de l'électrode. Le demi-cercle, représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist, est souvent aplati (*figure II.7*). Dans ce cas, la modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Un élément de phase constante CPE a été introduit pour prendre en compte la non idéalité des capacités [4], il est représenté par la valeur n et introduit dans la modélisation du circuit équivalent. Il est défini par l'équation suivante [5] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n} \quad (\text{éq. II.14})$$

Où : Q est une capacité ayant pour unité $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$ et ω est la fréquence angulaire.

n : ($0 < n < 1$) traduit la non idéalité par rapport à une capacité pure ($n=1$).

Le paramètre (n) est utilisé pour estimer les irrégularités dues à la rugosité de la surface ou l'adsorption d'inhibiteurs [6].

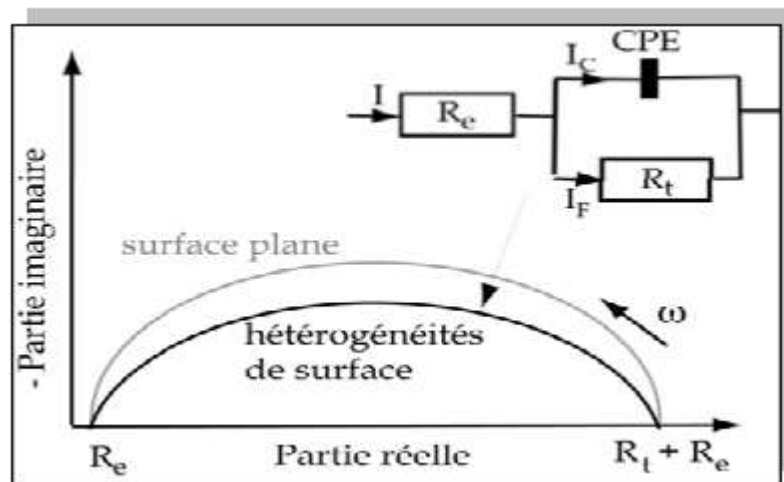


Figure II.7. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

- **Diffusion**

Lorsque le phénomène de transport de matière intervient, le diagramme de Nyquist présente aux hautes fréquences, une boucle capacitive liée au transfert de charge, et aux basses fréquences, une droite formant un angle de 45° avec l'axe des réels [7]. Le circuit électrique équivalent comprend toujours une résistance d'électrolyte mise en série avec une

capacité de la double couche (C_d), cette dernière mise en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg (W) et la résistance de transfert de charge (*figure II.8*).

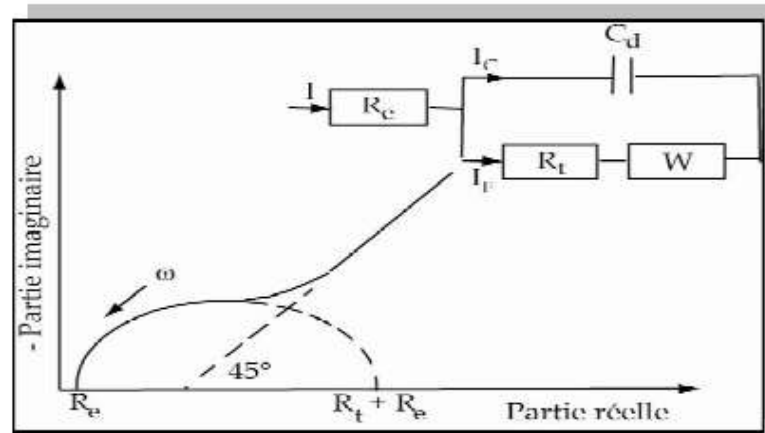


Figure II.8. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.

- **Adsorption**

Dans le processus de corrosion, les espèces chimiques provenant de l'inhibiteur et/ou de l'électrolyte, peuvent être adsorbées sur l'électrode. Ce phénomène se manifeste, sur le diagramme de Nyquist, par une boucle inductive aux basses fréquences. Le circuit électrique équivalent comprend une résistance (R) et une inductance (L) en parallèle avec le circuit de Randles (*Figure II.9*).

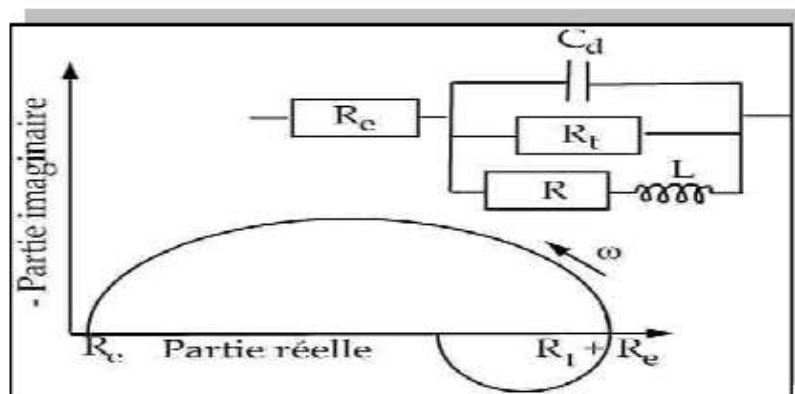


Figure II.9. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son circuit électrique équivalent.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrit un système particulier. La manière dont est branchée chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du

modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle [8].

II.2.2.2.4. Méthode du potentiel à zéro charge (PZC)

Le processus d'adsorption des inhibiteurs organiques dépend essentiellement de la charge de la surface du métal, la structure chimique de la molécule, la charge de l'inhibiteur, la composition chimique de la solution existante, la nature de la surface du métal, la température, ...etc. La charge de la surface des métaux peut être déterminée par la différence entre le potentiel d'abondant (E_{ocp}) et le potentiel à zéro charge (PZC) selon la relation suivante :

$$E_r = E_{ocp} - E_{PZC} \quad (\text{éq. II.15})$$

Cette méthode consiste à imposer des potentiels autour de potentiel de corrosion, et à tracer la courbe d'impédance de chaque potentiel imposé. La courbe $R_p = f(E)$ représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge.

La valeur du potentiel d'Antropov (E_r) peut être négative, dans ce cas l'adsorption des cations sur le métal est favorisée. Par contre dans le cas où elle est positive, les anions s'adsorbent en premier [9].

II.2.3. Détermination des grandeurs thermodynamiques

- Isothermes d'adsorption

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

$$\text{Frumkin} \quad \frac{\theta}{1 - \theta} e^{(-2a\theta)} = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{éq. II. 16})$$

$$\text{Temkin} \quad e^{-2a\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{éq. II. 17})$$

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{éq. II. 18})$$

$$\text{Freundlich} \quad \log \theta = \log K_{ads} + n \log C \quad (\text{éq. II. 19})$$

$$\text{Flory - Huggins} \quad \log \frac{\theta}{C} = \log K_{ads} + a \log(1 - \theta) \quad (\text{éq. II. 20})$$

$$\text{El - Awady et al.} \quad \log \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) = \log K' + y \log C \quad (\text{éq. II. 21})$$

Où :

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

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

Θ : taux de recouvrement sur le métal ($\Theta = E/100$) ;

a : paramètre d'interaction moléculaire ;

$1/y$: nombre de molécules inhibitrices occupant un site actif où ; K est la constante de liaison, donnée par : $K = K'(1/y)$ [10].

II.3. Caractérisations Spectroscopiques

II.3.1. Spectroscopie FTIR (Transformation de Fourier -InfraRouge)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de détecter les groupements fonctionnels présents dans la composition de l'inhibiteur. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Le spectromètre à transformée de Fourier est représenté dans la *figure II.10*.



Figure II.10. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), est la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Elle permet de réaliser un examen global de la morphologie avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus). Pour cela, nous avons utilisé un MEB de marque Quanta 250 à filament de tungstène (*figure II.11*).



Figure II.11. Microscope Electronique à Balayage (MEB).

II.3.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon et d'explorer les forces de surface, à l'échelle nanométrique, grâce aux faibles dimensions de sa sonde de mesure. L'instrument est aussi bien capable de caractériser les propriétés de surface des matériaux : propriétés viscoélastiques, électrostatiques, magnétiques et chimiques. Ce mode d'observation permet alors, de réaliser la cartographie locale des grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (force, capacité, intensité de rayonnement, courant...) [11].

Dans cette étude, nous avons utilisé un microscope à force atomique de type XE-series avec un Park systems SPM controller (*figure II.12*).

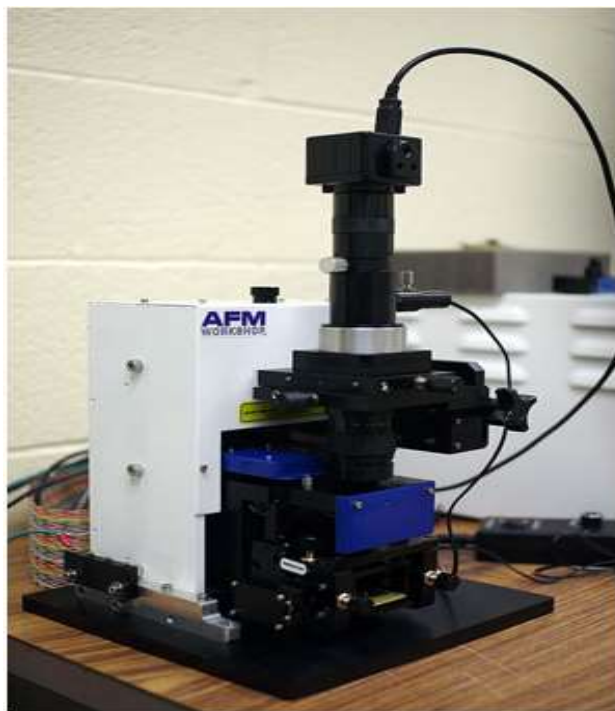


Figure II.12. Microscope à Force Atomique.

II.4. Montage électrochimique

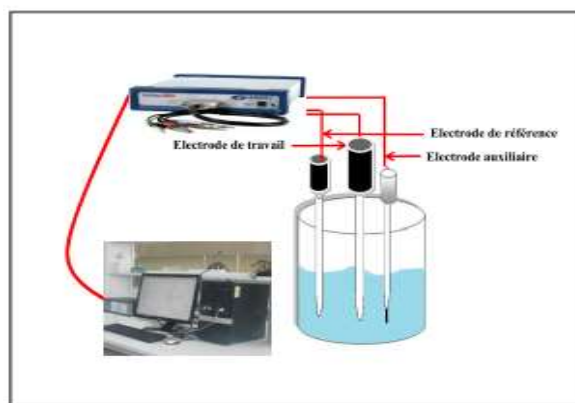


Figure II.13. Montage électrochimique.

L'étude électrochimique a été réalisée dans 100mL de la solution corrosive, en utilisant un Potentiostat / Galvanostat de type Gamry interface 1000, associé au logiciel Gamry Framework. La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre et surmontée d'un couvercle qui permet d'adapter une électrode de référence (Ag/AgCl), une contre-électrode en platine à plaque et une électrode de travail (*figure II.13*).

II.4.1. Matériau d'étude

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier ordinaire dont la composition en pourcentage massique est présentée dans le *tableau II.1*.

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier ordinaire.

Eléments (autres que Fe)	C	Si	Mn	P
(%) massique	0.17	0.59	1.6	0.040

Les plaques d'aciers utilisées sont coupées en forme cylindrique et enrobées par une résine avec une surface de contact de 0.5 cm^2 . Le polissage de la surface a été effectué à l'aide du papier abrasif de différentes granulométries (SiC : 800, 1200, 2400 et 4000), suivi d'un dégraissage avec l'acétone puis et un rinçage à l'eau distillée enfin un séchage.

II.4.2. Milieux d'étude

Nous avons utilisé deux milieux acides à savoir :

- ✓ Une solution d'acide chlorhydrique HCl à 1M préparée à partir d'une solution commerciale concentrée à 37 % de marque Sigma-Aldrich.
- ✓ Une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0.5M préparée à partir d'une solution commerciale concentrée à 98 % de marque Sigma-Aldrich.

II.4.3. Inhibiteur d'étude

Nous avons utilisé l'Amoxicilline périmée (A.P) sous forme injectable (poudre) ; sa structure chimique est représentée sur la (*figure II.14*).

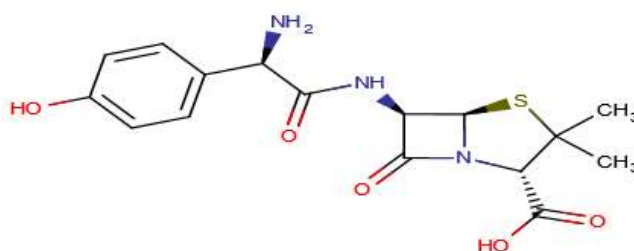


Figure II.14. Structure chimique de l'Amoxicilline.

L'Amoxicilline est un médicament antibiotique; Il est indiqué habituellement dans le traitement de certaines infections à germes et dans le traitement de certains ulcères de l'estomac ou du duodénum. La molécule de l'Amoxicilline possède plusieurs hétéroatomes : 5 atomes d'oxygène (O) ; 3 atomes d'azote (N) et un atome de soufre (S). Ces atomes incluent dans différents groupements fonctionnels : -OH ; -COOH ; -NH₂ ; -C=O ; -C=C. Grâce à sa structure hétérocyclique et sa densité électronique élevée, l'amoxicilline peut présenter des propriétés inhibitrices intéressantes [12].

II.4.4. Conditions expérimentales

Les courbes potentiodynamiques ont été obtenues dans un domaine de $\pm 500\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage de 1 mV/s .

L'efficacité inhibitrice est calculée selon l'équation suivante :

$$IE(\%) = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (\text{éq. II.22})$$

Où ; i_{corr}° et i_{corr} sont les valeurs respectives des densités de courant de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur

Les courbes d'impédance électrochimiques ont été effectuées dans un intervalle de fréquence de 100KHz à 10mHz , avec une amplitude de 10mV . Les valeurs de transfert de charge sont obtenues à partir du diamètre de demi-cercle de Nyquist.

L'efficacité inhibitrice est calculée par l'équation suivante :

$$IE(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \right) \times 100 \quad (\text{éq. II.23})$$

Où ; R_{ct}° et R_{ct} sont les résistances de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

Toutes les expériences ont été réalisées à une température de 25°C contrôlée par un bain thermostaté et sans agitation.

Références bibliographiques

- [1] Faustin M. (2013) « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique à 1M: application à l'*Aspidosperma album* et *Geissospermum leave* (Apocynacées) » (Thèse de doctorat, Antilles-Guyane).
- [2] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J. and Zoski, C. G. (1980) « Electrochemical methods: fundamentals and applications » (2). New York: Wiley.
- [3] Gabrielli, C., (1994) « Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances » Edition, Techniques de l'Ingénieur, (4) 2210, Paris.
- [4] Singh, P., Chauhan, D. S., Chauhan, S. S., Singh, G., and Quraishi, M. A. (2019). « Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process ». *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110903.
- [5] Noor, E. A. & Al-Moubaraki, A. H., (2019). « Continuous Studies on Using Camel's Urine as Nontoxic Corrosion Inhibitor-Corrosion Inhibition of Al-Cu Alloy in Alkaline Solutions ». *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(1), 237-250.
- [6] Luna, M. C., Le Manh, T., Sierra, R. C., Flores, J. M., Rojas, L. L., and Estrada, E. A. (2019). « Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor ». *Journal of Molecular Liquids*, 111106.
- [7] Trabelsi, W. (2006) « Recherche de nouveaux prétraitements non toxiques à base de molécules de silane pour la protection de l'acier galvanisé contre la corrosion ». Thèse de doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées et de Technologies, Tunis.
- [8] Jorcin, J.B. « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ». Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse.
- [9] Umoren, S. A., Solomon, M. M., Obot, I. B., and Sulieman, R. K. (2019). « A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (75), 91-115.
- [10] Uwah, I. E., Okafor, P. C., and Ebiekpe, V. E. (2013). « Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H_2SO_4 solutions and their adsorption characteristics ». *Arabian journal of chemistry*, 6(3), 285-293.
- [11] Dianoux, R. (2004) « Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique ». Thèse de doctorat, l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1.
- [12] Mahdi, A. S. (2014). « Amoxicillin as green corrosion inhibitor for concrete reinforced steel in simulated concrete pore solution containing chloride ». *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*, 5, 99-107.

CHAPITRE III

III. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet inhibiteur de l'Amoxicilline périmée (A.P.) sur la corrosion de l'acier ordinaire dans deux milieux acides (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0,5M). Pour cela, nous avons utilisé différentes méthodes telles que la gravimétrie (méthode de la perte de masse), électrochimie stationnaire (la polarisation potentiodynamique (PPD)), électrochimie transitoires (la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), et la méthode du potentiel à zéro charge (PZC)). La composition de l'Amoxicilline périmée, a été obtenue par FTIR.

Pour mieux comprendre les interactions entre les molécules de l'A.P et la surface de l'acier ordinaire et de déterminer le type d'adsorption, nous avons tracé les isothermes d'adsorption. Et afin d'améliorer les efficacités inhibitrices de l'AP, nous avons étudié les effets synergiques de l'AP avec l'iodure de potassium.

L'effet de température, sur le processus d'inhibition, a été également étudié aux températures 25, 35, 45, 55°C, en absence et en présence de l'AP seule et de sa synergie (AP+KI). Ainsi que la détermination des grandeurs thermodynamiques.

La caractérisation de l'état de surface de l'acier, en absence et en présence de l'inhibiteur, a été faite par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie à Force Atomique (AFM).

III.A.
Etude de l'effet inhibiteur de l'A.P. sur la
corrosion de l'acier ordinaire
dans HCl à 1M

III.A.1. Caractérisation de l'inhibiteur par F.T.I.R

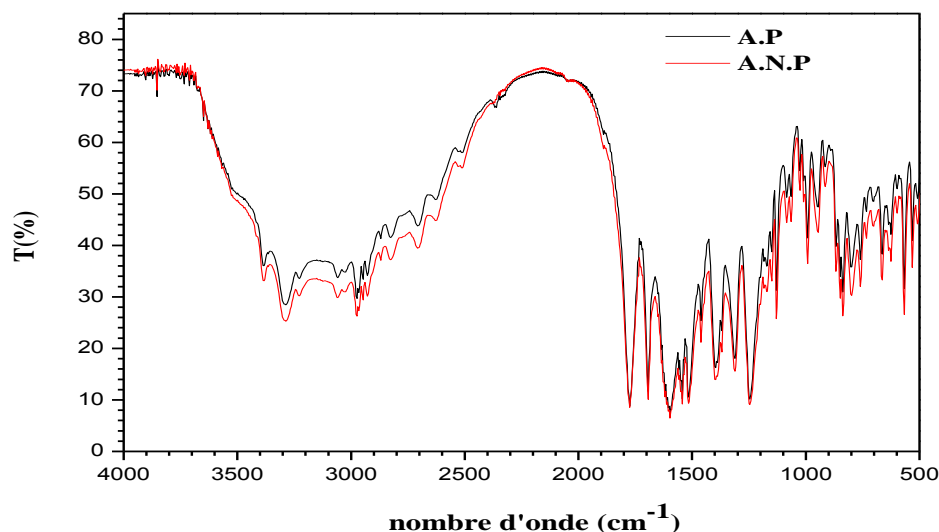


Figure III.1. Spectre FTIR de l'Amoxicilline non périmée (A.N.P) et l'Amoxicilline périmée (A.P.)

L'Amoxicilline a été utilisée 6 mois après sa date d'expiration. D'après La [figure III.1](#), nous constatons que l'A.P. garde les mêmes bandes caractéristiques que celles de l'A.N.P, mais avec des intensités différentes: OH(alcool) à 3500cm⁻¹; OH (acide carboxylique) à 3300cm⁻¹; NH₂ (amine primaire) (3000-2500)cm⁻¹; C=O (acide carboxylique) à 1750cm⁻¹; C=O (amide) (1650cm⁻¹); C=C (aromatique) à 1500cm⁻¹; C-O à 1245 cm⁻¹; C-S à 915 cm⁻¹; C-H (aromatique) à 840 cm⁻¹. Des résultats similaires ont été obtenus par Parul Dohare *et al.*, avec le tramadol périmé et le lumerax périmé comme inhibiteurs de corrosion de l'acier ordinaire dans HCl à 1M [1,2].

III.A.2. Etude gravimétrique

III.A.2.1. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

D'après la ([figure III. 2](#)) représentant l'influence du temps d'immersion à différentes concentrations sur l'efficacité inhibitrice, nous avons constaté que l'addition de l'A.P. fait diminuée la vitesse de corrosion et par conséquent augmente l'efficacité inhibitrice jusqu'à une valeur maximale de 94.47% obtenue à 1800 ppm de l'A.P, après 8 heures d'immersion. Ces résultats montrent que l'addition de l'A.P bloque les sites actifs de la surface de l'acier contre la corrosion en formant une couche protectrice. Ce qui nous mène à conclure, que l'Amoxicilline périmée a des propriétés inhibitrices dans HCl à 1M. Des résultats similaires

ont été obtenus par Suraj B., en étudiant l'effet de plusieurs antibiotiques comme inhibiteurs de corrosion dans différents milieux acides [3].

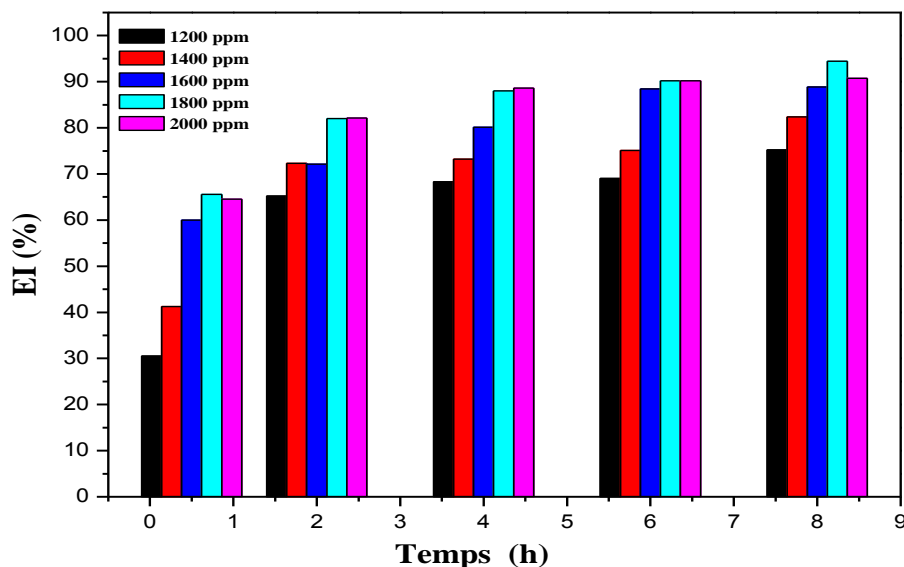


Figure III.2. Efficacité inhibitrice de l'A.P. à différentes concentrations en fonction du temps d'immersion, dans HCl à 1M.

Les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices calculées sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion de l'acier ordinaire dans HCl à 1M à différentes concentrations de l'A.P.

Temps (h)	1/2		2		4		6		8	
	$V_{corr} \cdot 10^{-4}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	$V_{corr} \cdot 10^{-4}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	$V_{corr} \cdot 10^{-4}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	$V_{corr} \cdot 10^{-4}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)	$V_{corr} \cdot 10^{-4}$ (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EI (%)
0	324	-	1200	-	1300	-	1500	-	1800	-
1200	225	30.50	418	65.20	412	68.33	465	69.01	446	75.22
1400	190	41.26	332	72.32	348	73.23	373	75.12	318	82.35
1600	130	60.00	335	72.11	258	80.15	174	88.42	200	88.88
1800	112	65.56	216	82.00	156	88.01	147	90.22	100	94.47
2000	115	64.57	214	82.16	148	88.60	147	90.17	166	90.73

III.A.2.2. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour comprendre les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier. Les différentes isothermes d'adsorption à savoir : Frumkin, Temkin et Langmuir ont été testées selon leurs équations ([Chapitre II](#)).

Les valeurs du taux de recouvrement (Θ) des différentes concentrations ont été calculées à partir des efficacités inhibitrices obtenues (E) par gravimétrie.

La représentation de C_{inh}/Θ en fonction de C_{inh} est une droite linéaire avec un coefficient de corrélation égale à 0,99994. Ce qui nous permet de conclure que l'adsorption de l'A.P sur la surface de l'acier dans 1M HCl obéit à l'isotherme de Langmuir ([figure III. 3](#)).

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation de Gibbs :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln(1000 K_{ads}) \quad (\text{éq.III.1})$$

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

T : température (K).

La valeur (1000) est la concentration de l'eau (g/L).

Généralement, les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{ads} \leq -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé, cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que pour les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{ads} \geq -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sont dues aux processus de transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption)

Dans notre étude, $\Delta G^{\circ}_{ads} = -16.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La valeur négative de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. Cette valeur indique que l'adsorption de l'A.P est de type physisorption. Un résultat similaire a été obtenu par Sudhish Kumar Shukla [\[4\]](#).

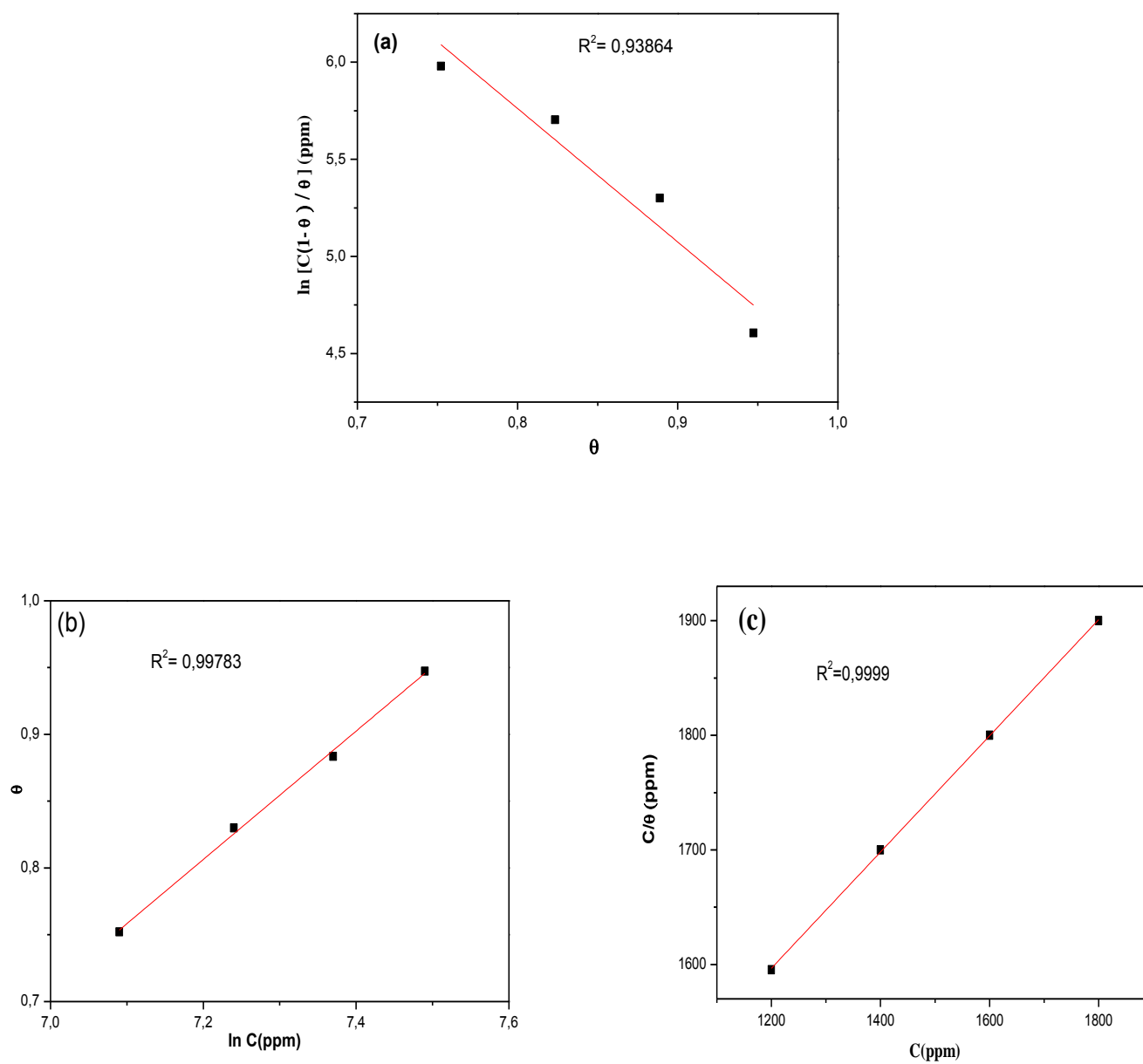


Figure.III.3. Les différentes isothermes d'adsorption (a) Frumkin (b) Temkin et (c) Langmuir de l'A.P dans HCl à 1M sur l'acier ordinaire.

III.A.3. Etude électrochimique

III.A.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

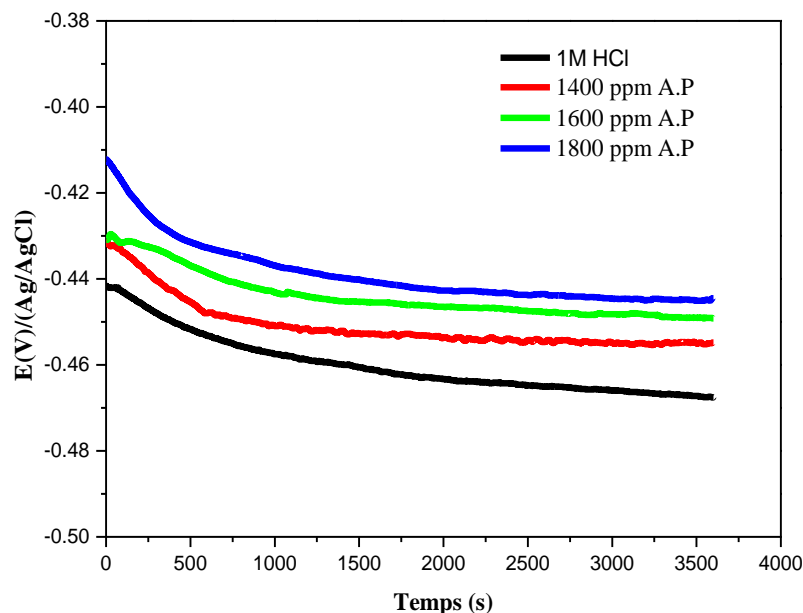


Figure III.4. Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans HCl à 1M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations.

La *figure.III.4* présente l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations de l'A.P.

Sans inhibiteur, le potentiel de corrosion tend à se stabiliser à une valeur de $-0,467 \text{ V}/_{Ag/AgCl}$ après une heure d'immersion. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, nous avons observé un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur augmente.

III.A.3.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédances, sous forme de Nyquist (*figure III.5*) avec et sans inhibiteur, donnent une seule boucle capacitive, dont la taille augmente avec l'ajout de l'A.P. jusqu'à 1800 ppm avec une efficacité de 81.61%. Ce processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge.

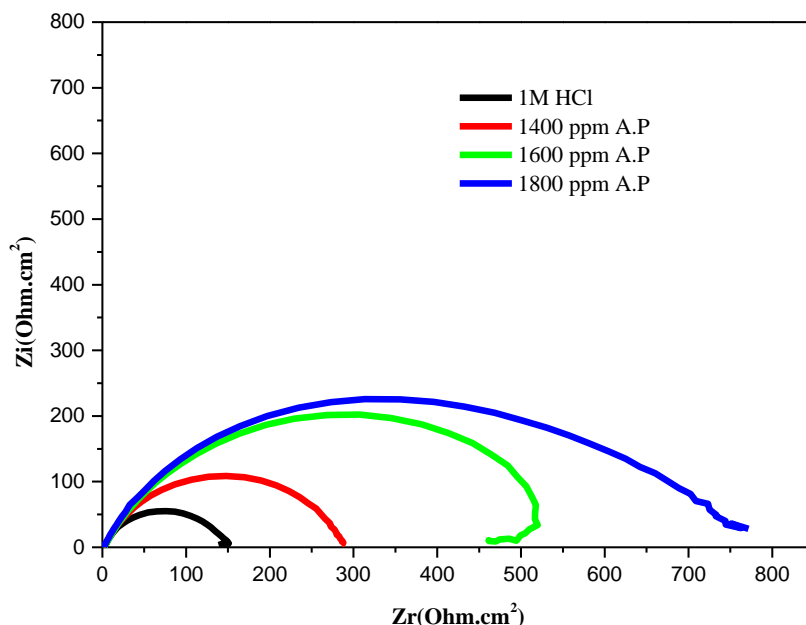


Figure III.5. Courbes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier ordinaire en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations dans HCl à 1M.

La *figure III.6* présente le circuit électrique équivalent du système électrochimique étudié, ce dernier est constitué d'une résistance d'électrolyte (R_s), mise en série avec un élément à phase constante (CPE) et en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{tc}). L'élément CPE est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, qui correspond à l'hétérogénéité de la surface résultant de plusieurs facteurs tels que la rugosité, les impuretés, les dislocations, les joints de grains et l'adsorption de l'inhibiteur [5].



Figure III.6. Circuit électrique équivalent de l'acier ordinaire en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations dans HCl à 1M.

D'après le *tableau III.2*, nous avons remarqué que l'addition de l'A.P. fait augmenter les valeurs de la R_{tc} et diminuer celles de la CPE. L'augmentation de R_{tc} est attribuée à la formation d'un film protecteur à l'interface (métal/solution) [6]. La diminution de la CPE peut être liée à une diminution de la constante diélectrique locale et / ou une augmentation de l'épaisseur de la couche protectrice formée à la surface de l'acier [7].

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier ordinaire dans HCl à 1M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres Milieux	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	E.I (%)
1M HCl	2.226	146	267.7	0.844	-
1M HCl+ 1400ppm A.P.	1.864	328.4	207.1	0.847	52.54
1M HCl +1600ppm A.P.	1.853	541.5	192.8	0.800	73.03
1M HCl +1800ppm A.P.	1.639	794.3	137.2	0.798	81.61

III.A.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

La [figure III.7](#) présente les courbes de Tafel obtenues en absence et en présence de l'A.P. Les paramètres de corrosion déduits de ces courbes sont présentés dans le [tableau III.3](#). Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur fait diminuer les densités de courant anodiques et cathodiques aux différentes concentrations (1400,1600 et 1800ppm), ce qui confirme, le comportement mixte de l'A.P. Ainsi que l'apparition d'un domaine de passivation allant de -0.39 à -0.23 V/Ag/AgCl, pour seulement la courbe à 1800ppm. L'efficacité maximale calculée en fonction des densités de courant est de 80 % à 1800ppm.

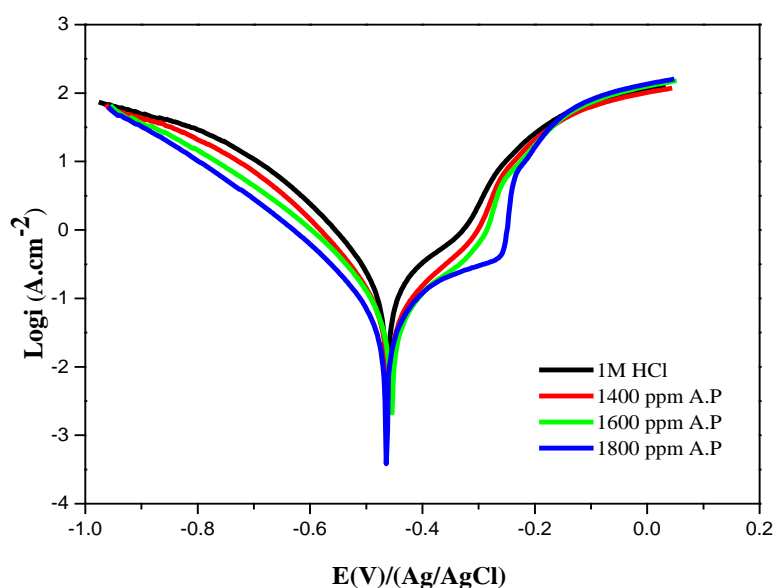


Figure III.7. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl à 1M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations.

Tableau III.3. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans 1M HCl en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres Milieux	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV/ Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E.I (%)
1M HCl	100.1	457.5	497.4	-
1M HCl +1400ppm A.P.	120.0	454.2	228.7	54.02
1M HCl +1600ppm A.P.	120.5	464.6	163.8	67.06
1M HCl +1800ppm A.P.	108.0	463.0	99.45	80.00

III.A.4. Comparaison entre les différentes méthodes utilisées

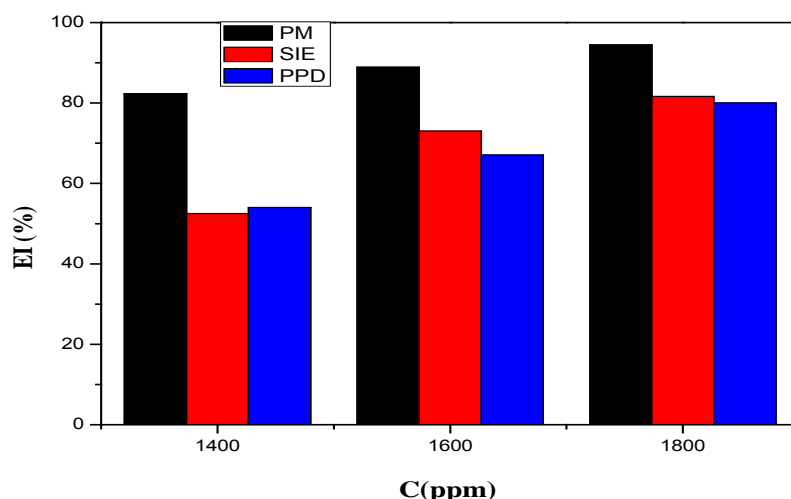


Figure III.8. Comparaison des efficacités inhibitrices, de l'acier ordinaire dans HCl à 1M en présence de l'A.P. à différentes concentrations, obtenues par la méthode de perte de masse (PM), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la polarisation potentiodynamique (PPD).

La *figure III.8* présente les efficacités inhibitrices (EI) obtenues aux concentrations 1400, 1600 et 1800 ppm de l'A.P., par les trois méthodes d'étude à savoir la perte de masse (PM), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la Polarisation Potentiodynamique (PPD). D'après ces résultats, la meilleure efficacité inhibitrice a été obtenue à 1800 ppm de l'A.P. et cela pour les trois techniques. Un résultat similaire a été obtenu par Mahmoud N. El-Haddad, en étudiant l'effet inhibiteur du Cephapirin sur la corrosion de l'acier au carbone dans 2M HCl [8].

Les meilleures efficacités inhibitrices sont celles obtenues par la méthode de perte de masse (PM) par rapport aux deux autres méthodes électrochimiques. Cela est dû au fait que

la gravimétrie (PM) donne des taux de corrosion moyens alors que les mesures électrochimiques donnent des résultats instantanés. En outre, cette différence des efficacités inhibitrices peut être attribuée à ce que chaque technique possède un modèle propre, utilisé pour l'interprétation et la simulation des résultats [9].

III.A.5. Mécanisme de l'inhibition de l'AP par la méthode (PZC)

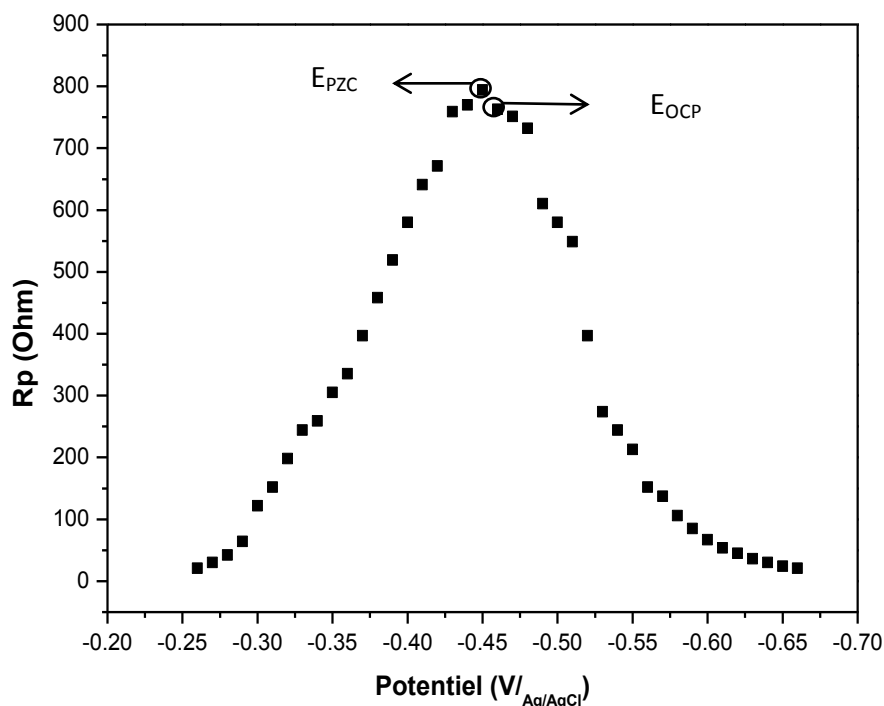


Figure III.9. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier ordinaire dans HCl à 1M + 1800ppm de l'A.P.

La courbe obtenue (*figure III.9*) représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge $E_{pzc} = -0.450V_{Ag/AgCl}$. D'après la valeur calculée, du potentiel d'Antropov (E_r), selon (*l'équation II.15*) ; ($E_r = -0,013V$), la surface de l'acier est chargée négativement ; ce qui indique que l'adsorption des cations est favorisée, le même résultat a été obtenu par Ayse Ongun Yüce [10].

Généralement, l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique dépend principalement de la nature du métal ainsi que sa charge, de la structure chimique de l'inhibiteur et du type du milieu agressif [11]. Vu que la surface de l'acier est chargée négativement, les molécules de l'Amoxicilline vont être protonées dans la solution chlorhydrique selon la réaction suivante [12] :



Ce qui permet à l'inhibiteur de s'adsorber directement sur l'acier par les interactions électrostatiques entre les charges négatives du métal et les charges positives de l'inhibiteur formant ainsi un film protecteur qui réduit la dissolution de l'acier [13].

Ce processus est en compétition avec les ions hydrogènes qui vont se réduire en H_2 , ce qui induit l'augmentation des charges négatives sur la surface du métal en favorisant ainsi l'adsorption de l'inhibiteur [14,15].

III.A.6. Etude morphologique

III.A.6.1. Observations microscopiques par MEB

La *figure III.10.a*, représentant la micrographie MEB, de l'acier ordinaire immergé dans HCl à 1M, montre une surface très rugueuse et corrodée, en raison de l'attaque de l'acide chlorhydrique. Tandis que la micrographie de l'acier ordinaire, en présence de l'A.P. à 1800 ppm (*figure III.10.b*), présente une surface plus lisse et plus homogène, ce qui peut être dû à la formation d'un film inhibiteur adsorbé sur la surface de l'acier ordinaire, induisant le ralentissement de la dissolution de ce dernier.

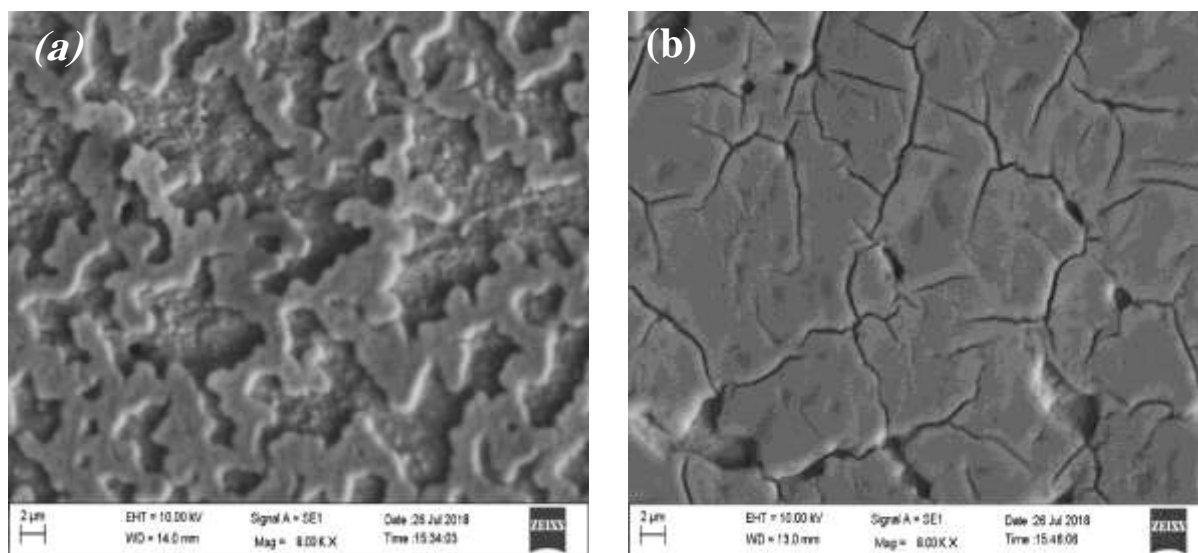


Figure III.10. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans
(a) HCl à 1M et (b) HCl à 1M + 1800 ppm A.P. après 1 heure d'immersion

III.A.6.2. Observations microscopiques par AFM

Les *figures 11.a et 11.b* présentent les micrographies AFM, de la surface de l'acier ordinaire dans HCl à 1M en absence et en présence de l'A.P. Nous remarquons la présence de cavités à la surface de l'acier et une rugosité causée par l'attaque de l'acide chlorhydrique (*fig.11.a*). Tandis qu'en présence d'inhibiteur (*fig.11.b*), la surface de l'acier est uniforme avec moins de reliefs par rapport à celle non inhibée. Ceci est dû à la formation d'un film inhibiteur sur la surface métallique.

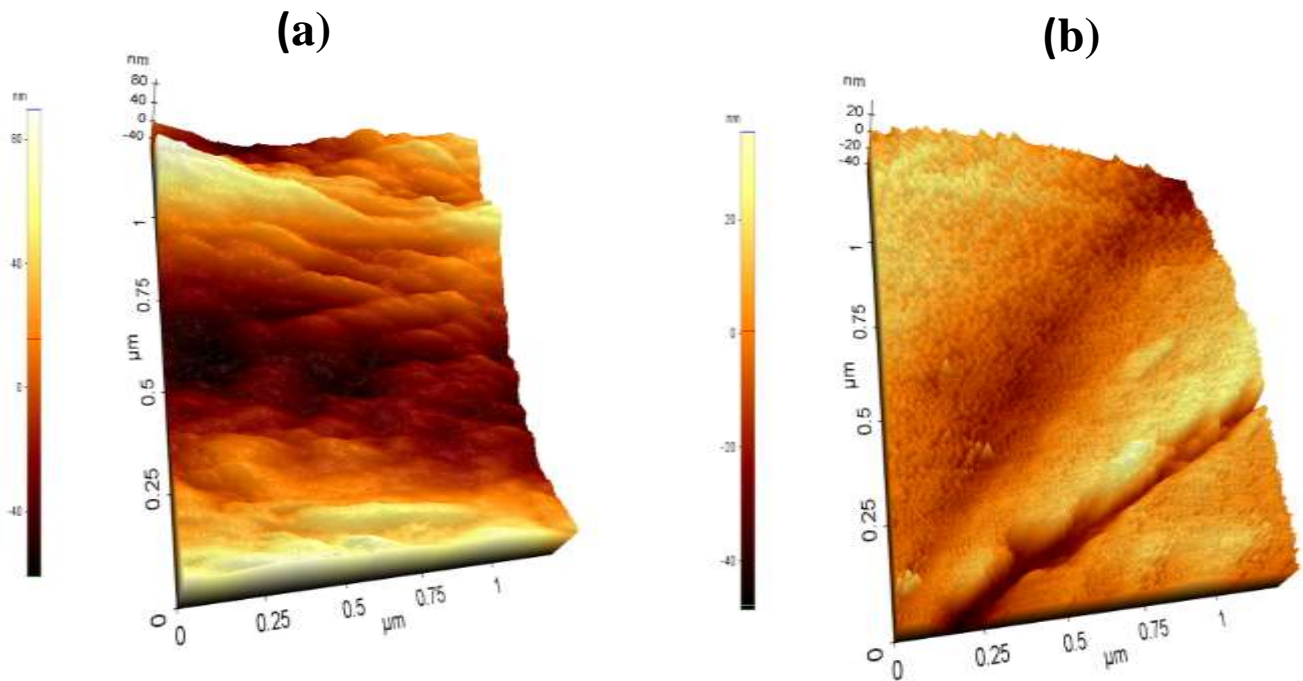


Figure III.11. Micrographies (AFM) de l'acier ordinaire dans HCl à 1M (a) et HCl à 1M +1800ppm de A.P. (b). après 1 heure d'immersion

III.B.
Effet inhibiteur synergique (A.P. + KI)
sur la corrosion de l'acier ordinaire
dans HCl à 1M

III.B.1. Diagrammes d'impédance électrochimique

Nous avons étudié, dans un premier temps, l'effet du KI à différentes concentrations (10^{-3} , 5.10^{-3} , 10^{-2} et 5.10^{-2} M) sur l'efficacité inhibitrice de l'A.P dans HCl à 1M (*figure III.12.a*). Nous avons remarqué que l'augmentation de la concentration du KI fait augmenter la boucle capacitive, c'est-à-dire l'efficacité inhibitrice qui augmente jusqu'à 91,17 % à 5.10^{-2} M KI, alors qu'elle n'était que de 81.61% en absence de KI.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la variation de la concentration de l'A.P en présence de 5.10^{-2} M KI (*figure III.12.b*). Nous avons remarqué que la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration de l'A.P. Ce processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge. Et que l'augmentation de la concentration de l'A.P. en présence de 5.10^{-2} M KI, fait augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à **91,17%**.

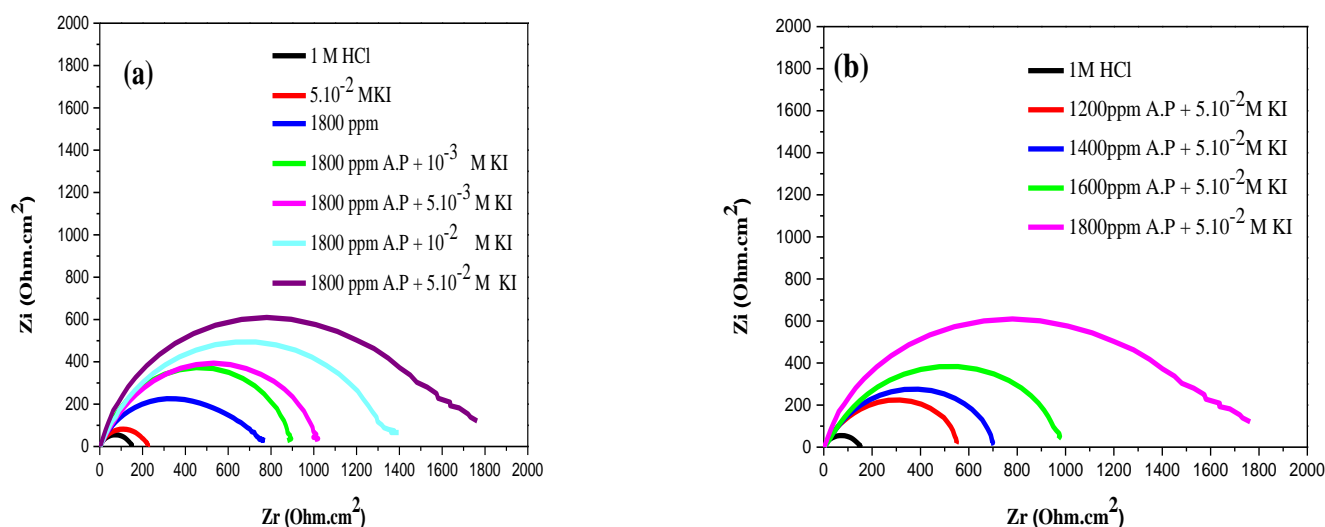


Figure III.12. Courbes de Nyquist de l'acier ordinaire dans HCl à 1M (a) Influence de la concentration du KI (b) Influence de la concentration de l'A.P

D'après le *tableau III.4*, nous avons remarqué que l'ajout de 5.10^{-2} M de KI fait augmenter les valeurs de R_{tc} et diminuer celles de la CPE par rapport à la solution qui contient l'A.P. L'augmentation des valeurs de R_{tc} est attribuée à l'amélioration de l'adsorption accrue de l'A.P. à la surface du métal en raison de l'effet de synergie par les ions iodures. Cette co-adsorption conduit à l'augmentation du taux de recouvrement induisant ainsi l'amélioration de l'efficacité inhibitrice [16]. La diminution de la CPE peut être liée à une

diminution de la constante diélectrique locale et / ou une augmentation de l'épaisseur de la couche formée à la surface de l'acier, suite au déplacement des molécules d'eau initialement adsorbées sur la surface par les molécules de l'A.P. et les ions iodures [17]. Donc, il est clair que l'efficacité inhibitrice a augmenté notablement en présence de la synergie (A.P + KI) par rapport à celles obtenues en présence de l'A.P. seule et du KI seul.

Le processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peut être modélisé par un circuit électrique équivalent illustré dans la *figure III.13*.

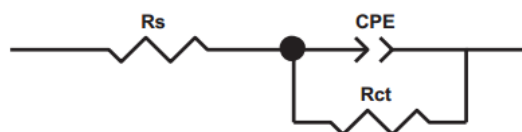


Figure III.13. Circuit électrique équivalent de l'acier ordinaire dans HCl à 1M, en présence des différentes synergies (A.P. + KI).

Tableau III.4 Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier ordinaire dans HCl à 1M en absence et en présence de l'A.P, KI et de leurs synergies.

[KI] (M)	[A.P.] (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	Θ	E.I (%)
HCl à 1M		2.226	146.5	267.7	0.844	-	-
-	1800	1.639	794.3	137.2	0.798	0.816	81.61
10^{-3}	1800	1.645	895	100.5	0.898	0.836	83.63
5.10^{-3}	1800	1.512	1013	96.12	0.856	0.855	85.53
10^{-2}	1800	1.733	1325	91.25	0.845	0.889	88.94
5.10^{-2}	1800	1.984	1800	74.25	0.821	0.911	91.17
5.10^{-2}	-	2.643	226.4	159.9	0.781	0.352	35.29
5.10^{-2}	1200	2.854	550	182.1	0.790	0.733	73.36
5.10^{-2}	1400	2.147	698	170.4	0.803	0.791	79.01
5.10^{-2}	1600	2.525	1000	146.5	0.821	0.854	85.40

III.B.2. Paramètre de synergie (s)

Le paramètre de synergie (s) a été calculé par la relation d'Aramaki et Hackerman [18]:

$$s = \frac{1-\theta_{1+2}}{1-\theta'_{1+2}} \quad (\text{éq. III. 2})$$

Où ; θ_{1+2} et θ'_{1+2} sont le taux de recouvrement de la surface calculée et mesurée respectivement.

θ_{1+2} est calculé selon l'équation (5) :

$$\theta_{1+2} = \theta_1 + \theta_2 - \theta_1 \cdot \theta_2 \quad (\text{éq. III. 3})$$

Où ;

θ_1 : taux de recouvrement de la surface par le KI à 5.10^{-2} M.

θ_2 : taux de recouvrement de la surface par l'A.P à 1800 ppm.

θ'_{1+2} : taux de recouvrement de la surface par la synergie (A.P+KI).

Selon Aramaki *et al.*, l'effet de synergie de deux inhibiteurs est déterminé par deux types d'adsorption :

-adsorption compétitive ($s < 1$) : les deux inhibiteurs sont adsorbés d'une manière compétitive sur différents sites de la surface du métal.

-adsorption coopérative ($s > 1$) : l'un des inhibiteurs est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre est physisorbé sur le premier.

La valeur du paramètre de synergie est supérieure à l'unité ($s=1.34$). Ceci indique que la synergie est coopérative. Un résultat similaire a été obtenu par Obot B. *et al.*, en étudiant l'effet synergique entre un médicament antifongique (Le clotrimazole) et l'iodure de potassium [19].

III.B.3. Isothermes d'adsorption

Pour comprendre les interactions entre les molécules de l'A.P. en présence de 5.10^{-2} M KI, à la surface de l'acier ordinaire dans HCl à 1M. Nous avons tracé différentes isothermes d'adsorption (a) Frumkin (b) Temkin (c) Langmuir, (d) Freundlich (e) Flory-Huggins et (f) El-Awady *et al.*, de la synergie (A.P +KI) selon leurs équations (*Chapitre II*) correspondant à leurs droites respectives (*figure III.14*). L'adsorption de l'A.P en présence de 5.10^{-2} M KI dans HCl à 1M obéit à l'isotherme de Langmuir (*figure III.14.c*), dont le coefficient de régression ($R^2 = 0.9975$) est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes.

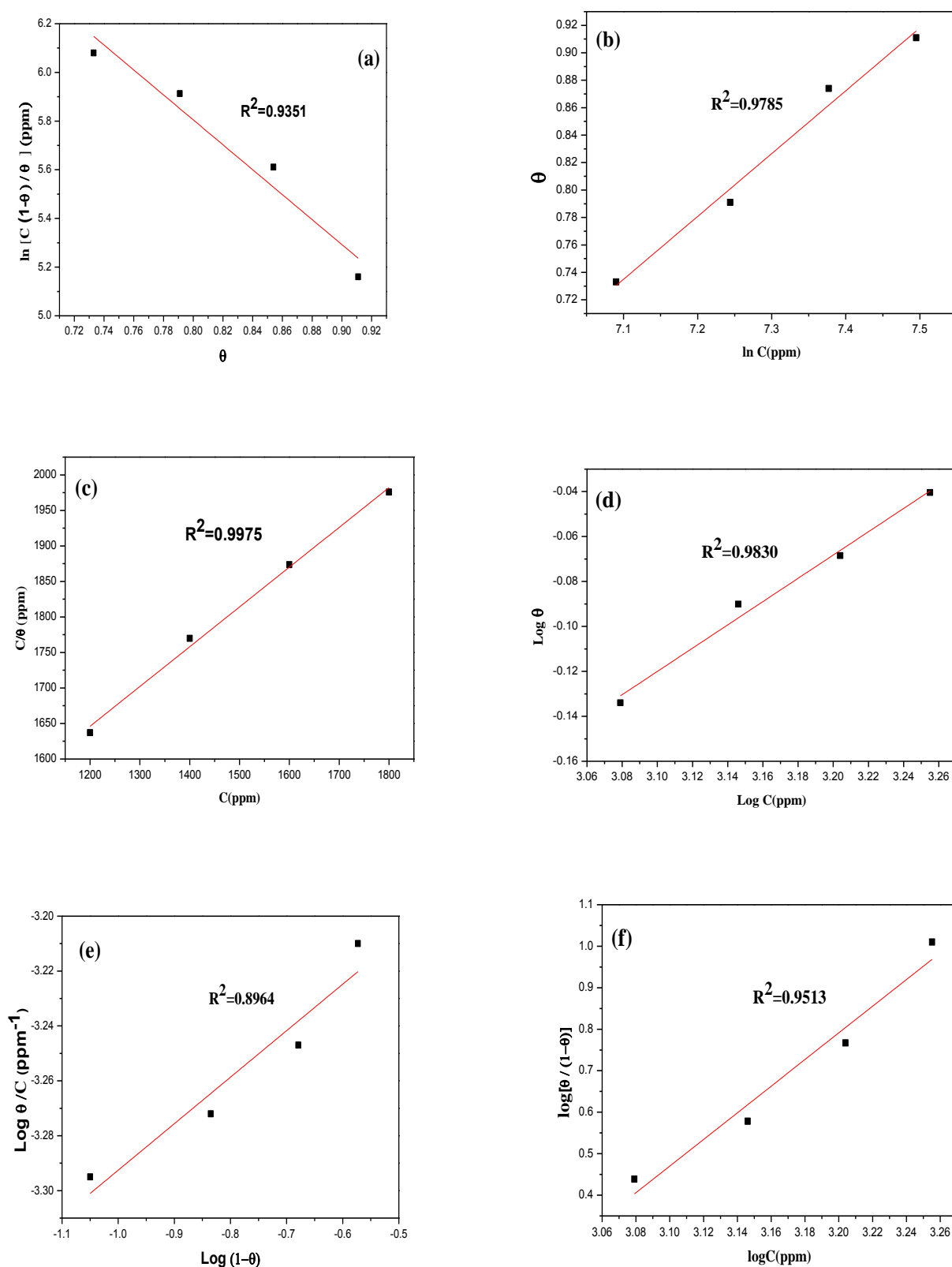


Figure III.14. Différentes isothermes d'adsorption (a) Frumkin (b) Temkin (c) Langmuir (d) Freundlich (e) Flory-Huggins et (f) El-Awady *et al.* de la synergie (A.P + KI) dans HCl à 1M

La valeur de ΔG_{ads}° calculée à partir de l'équation III.1, est égale à **-26.03 kJ.mol⁻¹**. La valeur négative de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption de l'A.P., en présence de KI dans HCl à 1M sur la surface métallique. Cette valeur indique aussi que l'adsorption est de type physi- chimisorption [20].

III.B.4. Mécanisme d'action de l'A.P. par la méthode PZC

L'effet des ions iodures, sur l'adsorption des molécules de l'A.P., a été étudié par la méthode du potentiel à zéro charge (PZC). La courbe, obtenue (figure III.15), représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge $E_{PZC} = -0.530V_{Ag/AgCl}$. Le potentiel de corrosion rationnel d'Antropov (E_r) est calculé d'après l'équation II.15

La valeur de $E_r = +0.77V$, ce qui nous permet de conclure que la surface de l'acier est chargée positivement ; ce qui indique que l'adsorption des anions est favorisée. Un résultat similaire a été rapporté par Pavithra M.K. *et al.* [21].

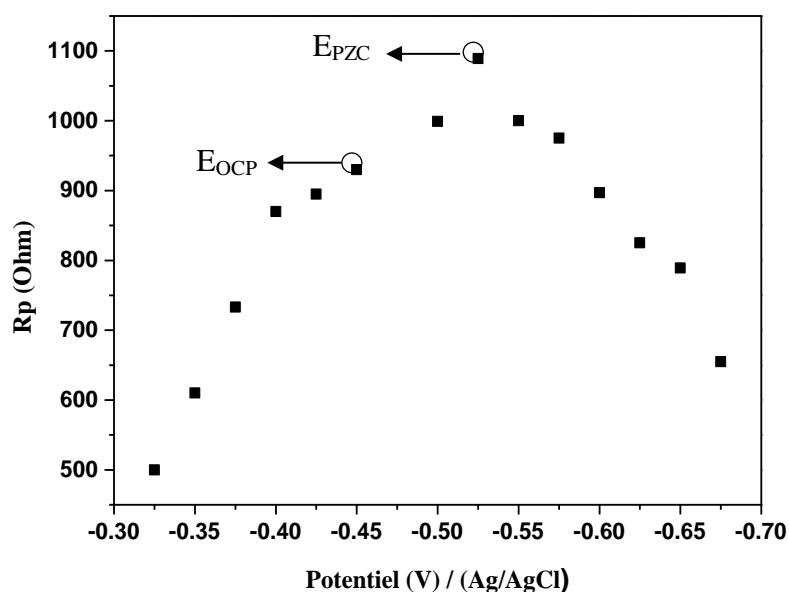


Figure III.15. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier dans HCl à 1M en présence de la synergie (1800ppm A.P. + 5.10^{-2} M KI).

Dans la solution d'acide chlorhydrique, l'A.P. peut exister sous forme d'espèces cationiques autrement dit espèces protonées [22]. A partir des résultats obtenus dans cette étude, la surface de l'acier en présence de la synergie (A.P + KI) est chargée positivement. Donc l'adsorption de l'A.P sur la surface positive est difficile. La forte chimisorption des ions iodures à la surface du métal permet l'adsorption des molécules protonées de l'A.P. par l'attraction coulombienne à la surface du métal, où les ions iodures sont déjà chimisorbés.

La formation d'un complexe stable par les interactions électrostatiques conduit à un taux de recouvrement de surface plus grand. En plus de l'adsorption physique, les molécules de l'A.P. peuvent s'adsorbées chimiquement directement sur la surface de l'acier. L'adsorption chimique se produit à partir des interactions (accepteur -donneur) entre les paires d'électrons libres d'hétéroatomes (N, O et S), les électrons π des liaisons multiples et les orbitales d vacantes du fer [23].

III.B.5. Effet de la température

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition et de déterminer les paramètres thermodynamiques. Nous avons étudié l'effet de la température en traçant les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ordinaire dans HCl à 1M (figure III.16.a) , en présence de l'A.P. seule (figure III.16.b) et en présence de la synergie (A.P. à 1800ppm + KI à 5.10^{-2} M) (figure III.16.c), aux températures 25 ; 35 ; 45 et 55°C.

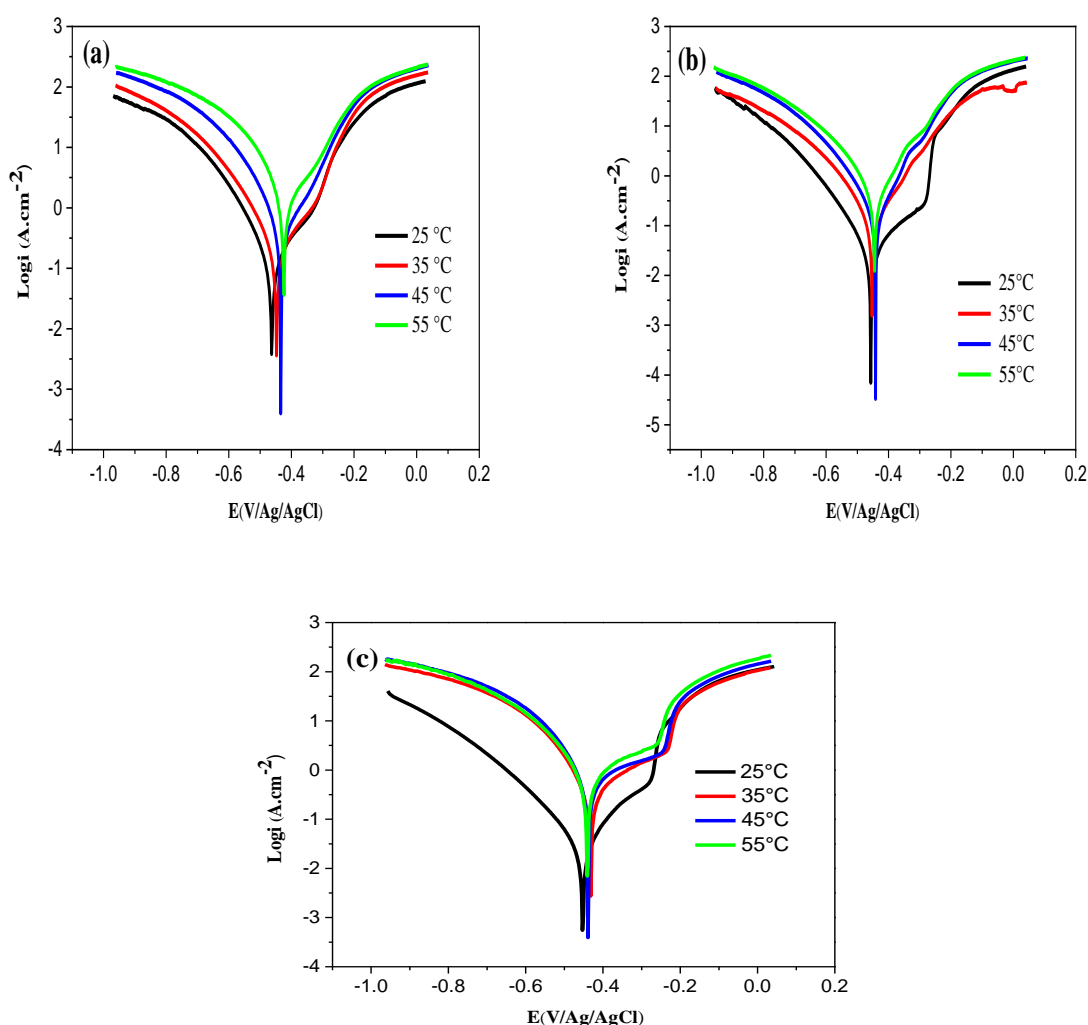


Figure III.16. Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans (a) HCl à 1M (b) HCl à 1 M + 1800ppm A.P. et (c) HCl à 1M + 1800ppm A.P. + 5.10^{-2} M KI.

Tableau III.5. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans différents milieux et à différentes températures ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres Solutions	T (°C)	$-E_{corr}$ (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	$-bc$ (mV.dec ⁻¹)	E (%)
1M HCl	25	457.5	497.4	100.1	-
	35	447.7	645	122.5	-
	45	434.2	923	111.6	-
	55	423.8	1015	160.4	-
1M HCl +1800ppm A.P	25	463.0	99.45	108.0	80.00
	35	452.6	245.5	124.7	61.93
	45	441.7	372.1	117.7	59.69
	55	444.4	580.7	140.0	42.78
1M HCl +1800ppm A.P + 5.10 ⁻² M KI	25	453.0	40.2	123.5	91.17
	35	432.1	258.1	138.1	60.00
	45	438.7	415.35	136.9	55.10
	55	439.0	517.5	134.2	49.01

Les densités de courant de corrosion, les potentiels de corrosion et les efficacités inhibitrices de l'A.P. et de la synergie (A.P. +KI) en fonction de la température sont regroupés dans le [tableau III.5](#), à partir duquel, nous observons que les efficacités inhibitrices maximales de **80%** et **90.17%** sont obtenues respectivement en présence de l'A.P. seule et de sa synergie avec le KI, à **25°C**. Aux températures 35,45 et 55°C, l'efficacité inhibitrice diminue dans les deux solutions inhibitrices précitées, cela est peut-être dû à la désorption du film inhibiteur de la surface de l'acier ordinaire [\[24\]](#).

III.B.6. Calculs des paramètres thermodynamiques

Une première représentation de l'équation d'Arrhenius ([éq. III.4](#)). De laquelle nous avons calculé l'énergie d'activation, des différentes solutions, en traçant la droite $\log i_{corr} = f(1/T)$ représentée sur la ([figure III.17](#))

$$\log i_{corr} = - \frac{E_a}{2.303RT} + \log A \quad (\text{éq. III.4})$$

Où :

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

A : constante d'Arrhenius ;

E_a : énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) ;

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

T : température absolue (K).

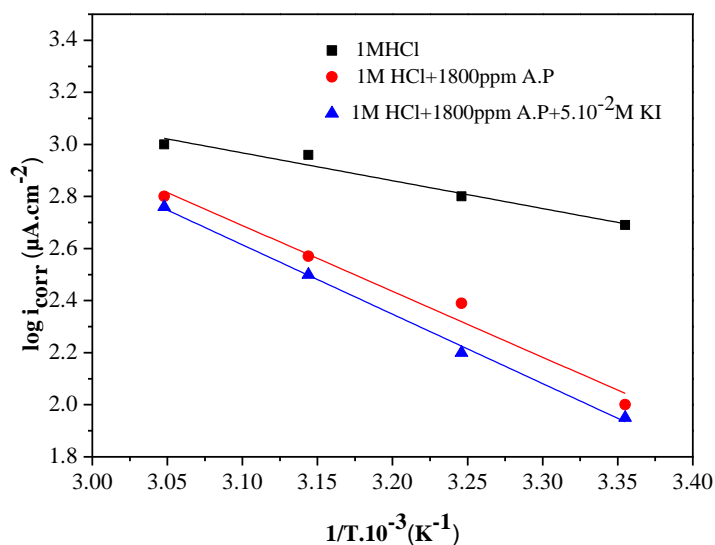


Figure III.17. Droites d'Arrhenius de $\log i_{\text{corr}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ de l'acier ordinaire dans HCl à 1M sans et avec l'addition de l'A.P seule et de sa synergie (A.P.+KI).

La deuxième représentation de l'équation d'Arrhenius (éq.III.5) permet la détermination de la variation d'enthalpie standard d'activation (ΔH_a°) et de la variation de l'entropie d'activation standard (ΔS_a°).

$$\ln \frac{i_{\text{corr}}}{T} = \ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right) - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \quad (\text{éq. III.5})$$

Où ;

i_{corr} : densité de courant de corrosion ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)

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

T : température (K).

h : constante de Planck ($6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ J. s}$).

N : nombre d'Avogadro ($6.02252 \cdot 10^{23}$).

ΔH_a° : variation d'enthalpie standard d'activation.

ΔS_a° : variation d'entropie standard d'activation.

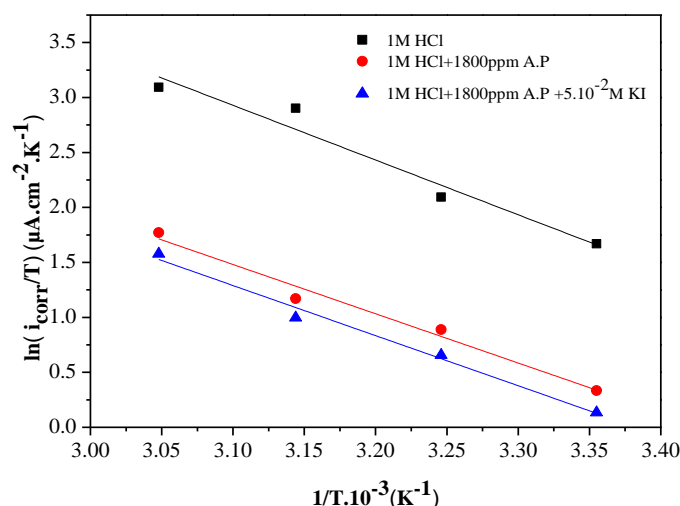


Figure III.18. Droites d'Arrhenius de $\ln \frac{i_{\text{corr}}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ de l'acier ordinaire dans HCl à 1M sans et avec l'addition de l'A.P. seule et de sa synergie (A.P.+KI).

La [figure III.18](#), illustre la variation du $\ln \frac{i_{\text{corr}}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ dans HCl à 1M sans et avec l'addition de l'A.P. seule et de sa synergie (A.P. +KI). Chaque droite obtenue a une pente égale à $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left(\ln \frac{R}{N_h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)$. Les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° calculées sont regroupées dans le [tableau III.6](#).

Tableau III.6. Paramètres thermodynamiques de l'acier ordinaire dans HCl à 1M sans et avec l'addition de l'A.P. et de sa synergie (A.P. +KI).

Solutions Paramètres	1M HCl	1M HCl + 1800ppm A.P.	1M HCl + 1800ppm A.P. + 5.10 ⁻² M KI
E_a (kJ.mol ⁻¹)	20.43	48.37	50.95
ΔH_a° (kJ.mol ⁻¹)	95.31	85.79	87.25
$-\Delta S_a^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	132.42	160.96	163.83

D'après le [tableau III.6](#), nous observons que, les valeurs de l'énergie d'activation calculées, en présence de l'A.P. seule et de sa synergie (A.P. +KI), sont supérieures à celle de la solution non inhibée. Ce qui indique que l'adsorption est de type physique [\[25\]](#). En outre, les valeurs de l'énergie d'activation sont inférieures à 80 kJ.mol⁻¹, ce qui confirme ce type d'adsorption [\[26\]](#). Les valeurs de $\Delta H_a^\circ > 0$ indique que la dissolution de l'acier est endothermique [\[27\]](#). Les valeurs négatives de ΔS_a° en présence de l'A.P. seule et de sa synergie (A.P.+KI) signifient la diminution du désordre moléculaire provoqué par la

formation du complexe métal /espèces adsorbées. Cela implique la diminution de la dissolution de l'acier induisant l'augmentation de l'efficacité inhibitrice [28].

III.B.7. Observations microscopiques par MEB

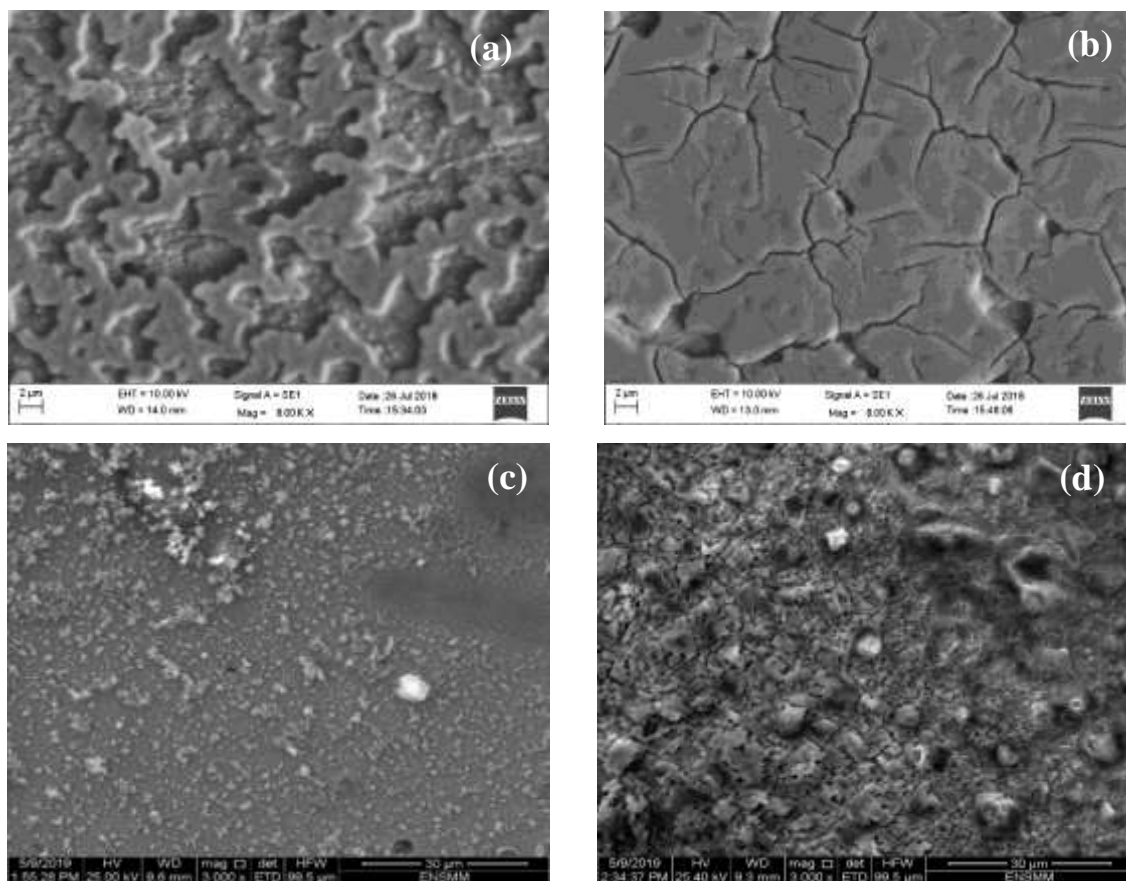


Figure III.19. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans HCl à 1M (a), HCl à 1M + 1800 ppm A.P (b), HCl à 1M + 5.10^{-2} M KI(c) et HCl à 1M + 1800 ppm A.P + 5.10^{-2} M KI (d).

La *figure III.19.*, présente les micrographies obtenues par MEB, de la surface de l'acier ordinaire immergé dans HCl à 1M, en absence et en présence de l'A.P. seule, KI seul et leur synergie (A.P +KI). D'après la (*figure III.19.a*), nous observons que la surface est rugueuse et corrodée sous forme généralisée en raison de l'attaque de l'acide. Tandis qu'en présence de l'A.P. seule (*figure III.19.b*), KI seul (*figure III.19.c*) et leur synergie (A.P +KI) (*figure III.19.d*), nous remarquons que la rugosité de la surface a diminué par la formation d'un film inhibiteur dont l'épaisseur observée augmente notablement dans l'ordre suivant : KI seul ; A.P. seule et leur synergie (A.P +KI). Ceci confirme bien les résultats obtenus, par les méthodes électrochimiques utilisées, exprimés en efficacité inhibitrice.

III .C.

**Etude de l'effet inhibiteur de l'A.P.
sur la corrosion de l'acier ordinaire
dans H_2SO_4 à 0,5M**

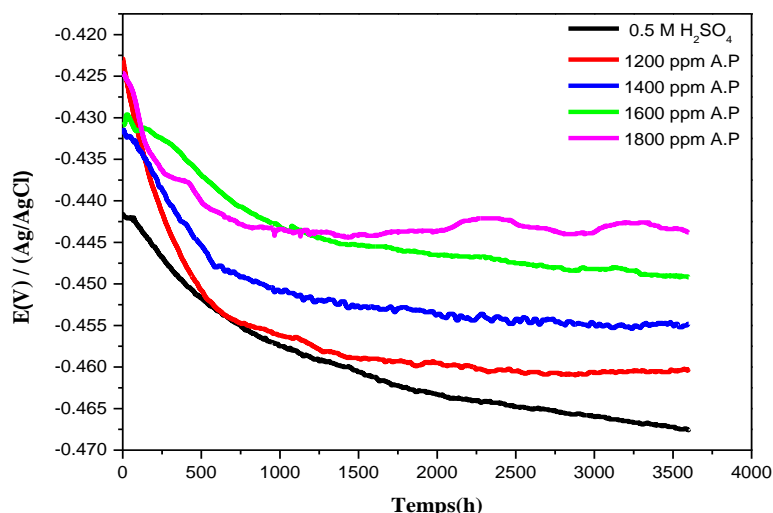
III.C.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0.5M

Figure III.20. Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans H_2SO_4 à 0.5M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations, à 25°C.

La *figure III.20* présente l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier ordinaire à circuit ouvert en fonction du temps dans H_2SO_4 à 0.5M en absence et en présence de l'A.P à différentes concentrations, à 25°C. En absence d'inhibiteur, le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace de -0.442 V/Ag/AgCl vers les valeurs négatives, à cause de l'attaque de l'acide sulfurique. Le potentiel de départ de chaque concentration de l'A.P. est supérieur à celui en absence. Pour les concentrations 1200 ;1400 et 1800ppm de l'A.P., le potentiel de corrosion tend à se stabiliser après une heure d'immersion, sauf pour la concentration 1600ppm. La présence de l'A.P. a provoqué un décalage de E_{corr} vers des valeurs plus nobles par rapport à celui de la solution non inhibée, indiquant la présence d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

III.C.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

D'après la (*figure III.21*), représentant les diagrammes d'impédance électrochimique : (a) Nyquist (b) Bode en fonction de l'angle de phase et (c) Bode en fonction du module, de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5M, après 1h d'immersion à 25°C, en absence et en présence de l'A.P. aux concentrations 1200; 1400; 1600 et 1800 ppm. Nous remarquons, sur la *figure III.21.a*, la présence d'une seule boucle capacitive dont la taille augmente avec l'augmentation de la concentration de l'A.P., due à l'augmentation du nombre de sites actifs

occupés par les molécules de l'A.P. adsorbées sur la surface du métal, ce processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge [29]. D'après la (figure.III.21.b), obtenue en absence et en présence des différentes concentrations de l'A.P. nous avons une seule constante de temps. Ce qui confirme la présence d'une seule boucle de Nyquist et d'un seul phénomène se déroulant à l'interface métal /solution. La résistance de polarisation augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de l'A.P. par rapport à celle en absence d'inhibiteur (figure III.21.c).

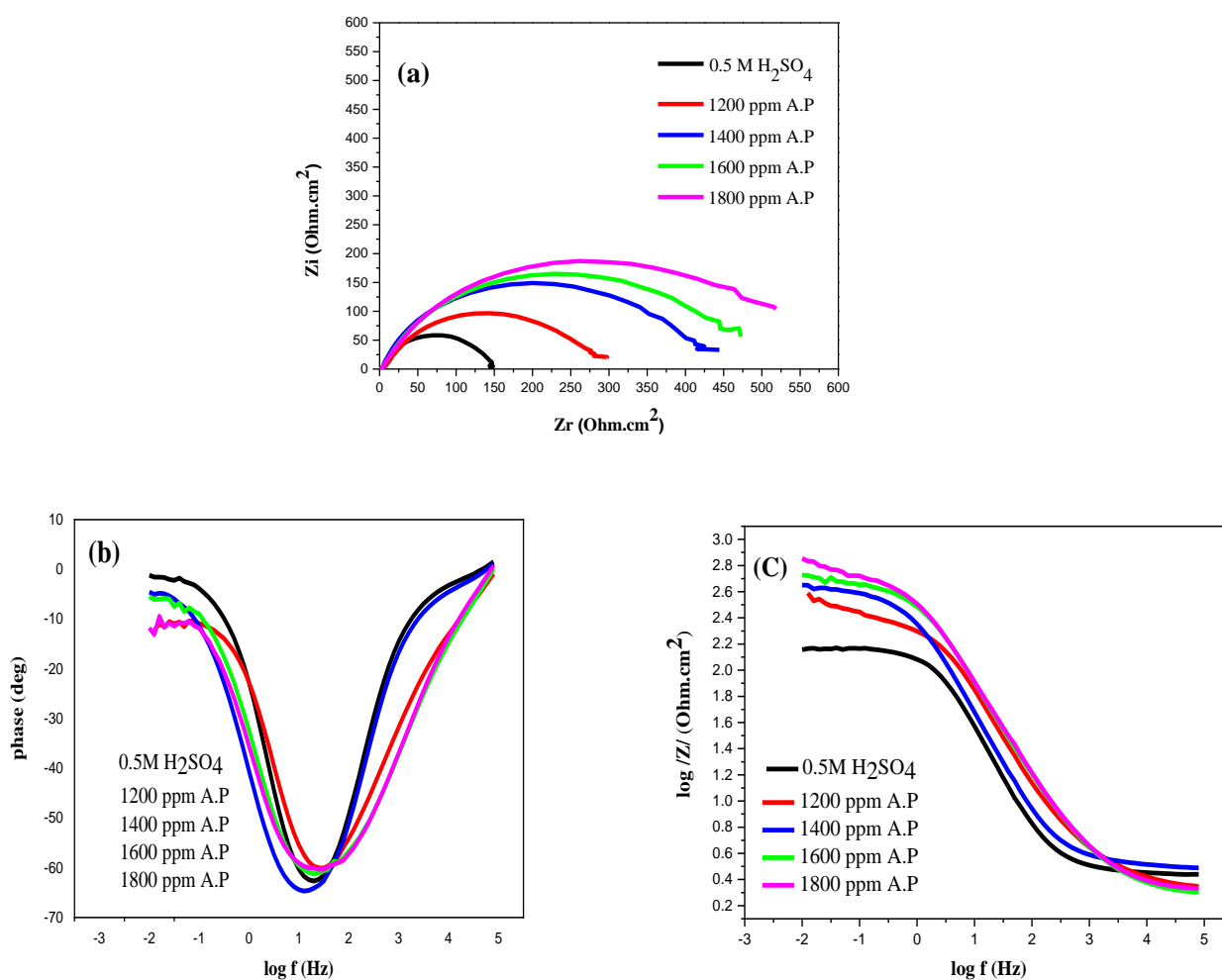


Figure III.21. Diagrammes d'impédance électrochimique : (a) Nyquist (b) Bode en fonction de l'angle de phase et (c) Bode en fonction du module, de l'acier ordinaire dans H₂SO₄ à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été bien ajustés avec le circuit électrique équivalent suivant : $R_1 + Q_1 / R_2$ (figure III.22), ce dernier est constitué d'une résistance d'électrolyte ($R_1 = R_s$), mise en série avec un élément à phase constante ($Q_1 = CPE$) et en parallèle à une résistance de transfert de charge ($R_2 = R_{tc}$). L'élément CPE est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, qui correspond à l'hétérogénéité de la surface ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur [30].

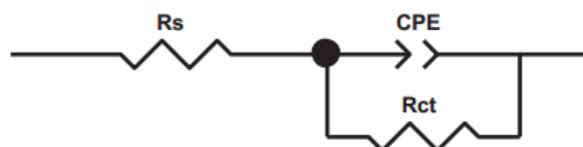


Figure III.22. Circuit électrique équivalent de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0.5 M en absence et en présence de l'A.P. aux différentes concentrations.

Le **tableau III.7** regroupe les paramètres électrochimiques obtenus après le fitting des courbes de Nyquist. A partir duquel, nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'A.P. induit l'augmentation de la R_{tc} de (145.1 à 560.2) $\Omega.cm^2$, qui est attribuée à la formation du film inhibiteur à l'interface (métal/solution), et la diminution de la CPE, qui peut être due à la substitution des molécules d'eau par les molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier ordinaire, réduisant ainsi la dissolution du métal [31]. L'augmentation de la valeur de n signifie que l'hétérogénéité de la surface du métal diminue en raison de la formation du film inhibiteur [32]; pour la valeur maximale de n (proche de l'unité) correspond la meilleure efficacité (74.09%) obtenue à 1800ppm de l'A.P.

Tableau III.7. Paramètres électrochimiques déduits des courbes d'impédances de l'acier dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres Milieux	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	n	E.I (%)	θ
0.5M H_2SO_4	2.845	145.1	742	0.754	-	-
0.5M H_2SO_4 + 1200ppm A.P.	2.401	290.6	646	0.802	50.06	0.50
0.5M H_2SO_4 + 1400ppm A.P.	2.320	405.9	544	0.816	64.25	0.64
0.5M H_2SO_4 + 1600ppm A.P.	2.236	497.2	537	0.836	70.81	0.70
0.5M H_2SO_4 + 1800ppm A.P.	2.185	560.2	489	0.838	74.09	0.74

III.C.3. Polarisation potentiodynamique

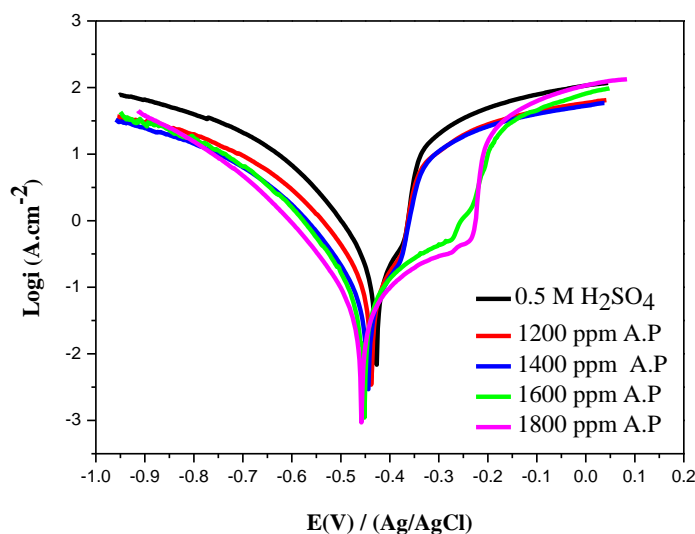


Figure III.23. Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations.

La *figure III.23*, présente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M, à 25°C, en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations. Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur, aux différentes concentrations, diminue la densité de courant des branches cathodiques avec des allures similaires ce qui prouve qu'elles ont le même mécanisme de dégagement d'hydrogène [33]. Tandis que pour les branches anodiques, nous observons une diminution de la densité de courant pour les concentrations 1200 et 1400 ppm de l'A.P. ,à partir de $E = -0.35V /_{Ag/AgCl}$, par rapport à celle en absence d'inhibiteur .Alors que pour les concentrations 1600 et 1800ppm de l'A.P. ,la diminution de la densité de courant commence à partir de E_{corr} , avec apparition d'un domaine de passivation allant de -0.40V à -0.28V pour la courbe à 1600ppm et de -0.43V à -0.25V à celle de 1800ppm.

L'ajout d'inhibiteur, aux différentes concentrations, déplace légèrement le potentiel de corrosion vers les valeurs négatives. Donc l'A.P. agit comme un inhibiteur mixte à caractère préférentiel cathodique.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont présentés dans le *tableau III.8.*, à partir duquel, nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'A.P induit la diminution de la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à **75.18%** obtenue à **1800ppm**.

Tableau III.8. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P. à différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées

Paramètres Milieux	$-B_c$ (mV.dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV/ Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E.I. (%)	θ
0.5M H_2SO_4	112.3	442.4	452.5	-	-
0.5M H_2SO_4 +1200 ppm A.P.	119.5	443.2	194.1	57.03	0.57
0.5M H_2SO_4 +1400 ppm A.P.	114.8	445.5	158.5	64.79	0.64
0.5M H_2SO_4 +1600 ppm A.P.	105.9	446.8	129.0	71.49	0.71
0.5M H_2SO_4 +1800 ppm A.P.	108.9	448.1	112.5	75.18	0.75

III.C.4. Etude gravimétrique

Afin de mettre en évidence l'efficacité de l'A.P. comme inhibiteur de la corrosion de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M. Nous avons effectué des mesures de perte de masses, en présence de l'A.P. à 1800ppm (concentration optimale), à différents temps d'immersion (2 ; 4 ; 8 ; 12 ; 24 ; 48 ; et 72h) pour lesquels ,nous avons déterminé la vitesse de corrosion ainsi que l'efficacité inhibitrice.

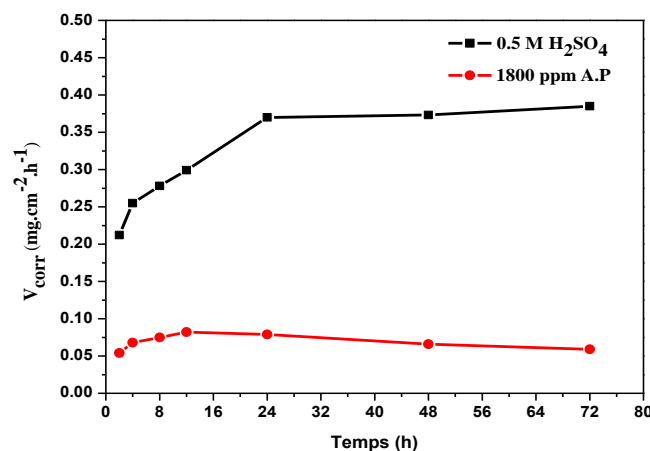


Figure III.24. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de la corrosion de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de 1800 ppm A.P.

D'après la [figure III.24](#), nous avons observé qu'en absence d'inhibiteur, la vitesse de corrosion de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5M augmente en fonction du temps d'immersion. Tandis qu'en présence de l'A.P. ,la vitesse de corrosion diminue par rapport à celle obtenue en absence. Les paramètres de corrosion, obtenus de la méthode de la perte de masse (PM), de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de 1800 ppm A.P sont regroupés dans le [tableau III.9](#).

Tableau III.9. Vitesse de corrosion de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de 1800 ppm A.P. en fonction du temps d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres Temps (h)	V_{corr}^o (mg. cm ⁻² .h ⁻¹)	V_{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E.I. (%)	Θ
2	0.212	0.054	74.52	0.74
4	0.255	0.068	73.10	0.73
8	0.278	0.075	72.72	0.72
12	0.299	0.082	72.57	0.72
24	0.370	0.079	78.64	0.78
48	0.373	0.066	82.30	0.82
72	0.385	0.059	84.67	0.84

D'après le [tableau III.9.](#), nous observons que l'efficacité inhibitrice diminue en fonction du temps d'immersion jusqu'à 72.57% après 12h, puis elle augmente jusqu'à 84,67% après 72h. Ces fluctuations sont dues, en premier lieu, à la compétition entre les forces d'adsorption et celles de désorption jusqu'à l'équilibre. Et en deuxième lieu, le déplacement sera en faveur de l'adsorption de l'A.P. sur la surface métallique. La formation d'une couche protectrice stable induit l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Des résultats similaires ont été rapportés par Ameh, O. P. *et al.* [\[34\]](#).

En comparant la valeur de la meilleure efficacité inhibitrice obtenue à la même concentration (1800ppm) par les trois méthodes : la perte de masse (PM) , la polarisation potentiodynamique (PPD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) . Nous avons obtenu le classement suivant :

$$EI_{PM} (84.67 \%) > EI_{PPD} (75.18\%) > EI_{SIE} (74.09\%)$$

L'efficacité obtenue par la méthode de perte de masse est nettement supérieure à celle obtenue par les deux autres méthodes, cela est dû, au fait que les mesures électrochimiques donnent des résultats instantanés alors que la gravimétrie (PM) donne des taux de corrosion moyens [\[35\]](#).

III.C.5. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier. Nous avons tracé, les différentes isothermes d'adsorption à savoir : Frumkin, Temkin, Langmuir et Freundlich, selon leurs équations (*Chapitre II*) correspondant à leurs droites respectives (*figure III.25.*)

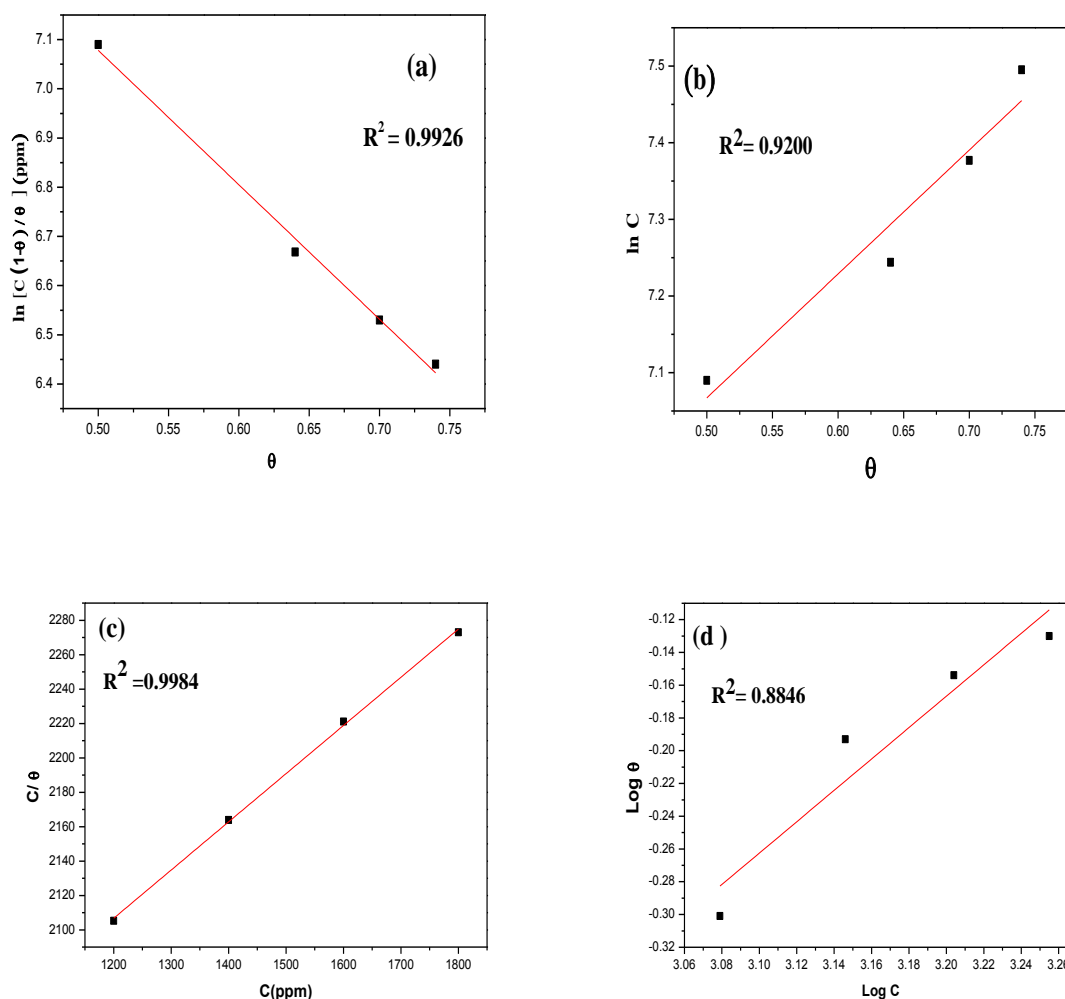


Figure III.25. Différentes isothermes d'adsorption de l'A.P. dans H₂SO₄ à 0,5M sur l'acier ordinaire (a) Frumkin (b) Temkin (c) Langmuir et (d) Freundlich.

Les valeurs du taux de recouvrement (θ), des différentes concentrations, ont été calculées à partir des efficacités inhibitrices obtenues par la méthode de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. La représentation de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} est une droite avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9984$) (*figure III.25.c*). Donc l'adsorption de l'A.P. dans H₂SO₄ à 0,5M obéit à l'isotherme de Langmuir.

Dans notre étude, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -15,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ce qui signifie que le processus est spontané et que nous sommes en présence d'une physisorption.

III.C.6. Méthode du potentiel à zéro charge (PZC)

La courbe obtenue (figure III.26) représente une parabole dont le maximum correspond au potentiel à zéro charge ($E_{pzc} = -0.475V_{Ag/AgCl}$). Le potentiel de corrosion rationnel d'Antropov (E_r) est calculé d'après l'équation II.15. La valeur obtenue de ($E_r = +0.028V$), permet de conclure que la surface de l'acier est chargée positivement ; ce qui favorise l'adsorption des anions.

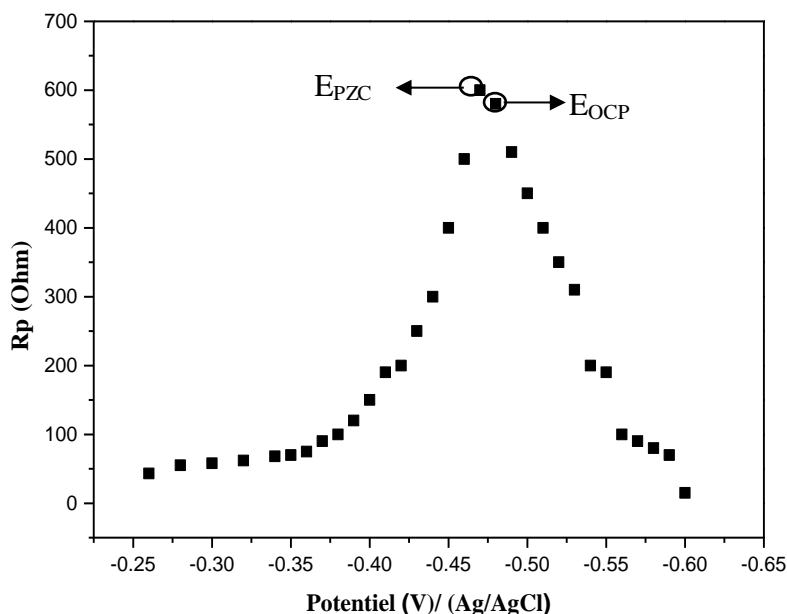


Figure III.26. Résistance de polarisation en fonction du potentiel de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5M +1800ppm de l'A.P.

III.C.7. Effet de la température

L'influence de la température, sur la corrosion de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en présence de l'A.P. à 1800 ppm, a été étudiée en traçant les courbes de polarisation potentiodynamique, en absence et en présence de l'inhibiteur, aux températures 25 ; 35 ; 45 et 55°C.

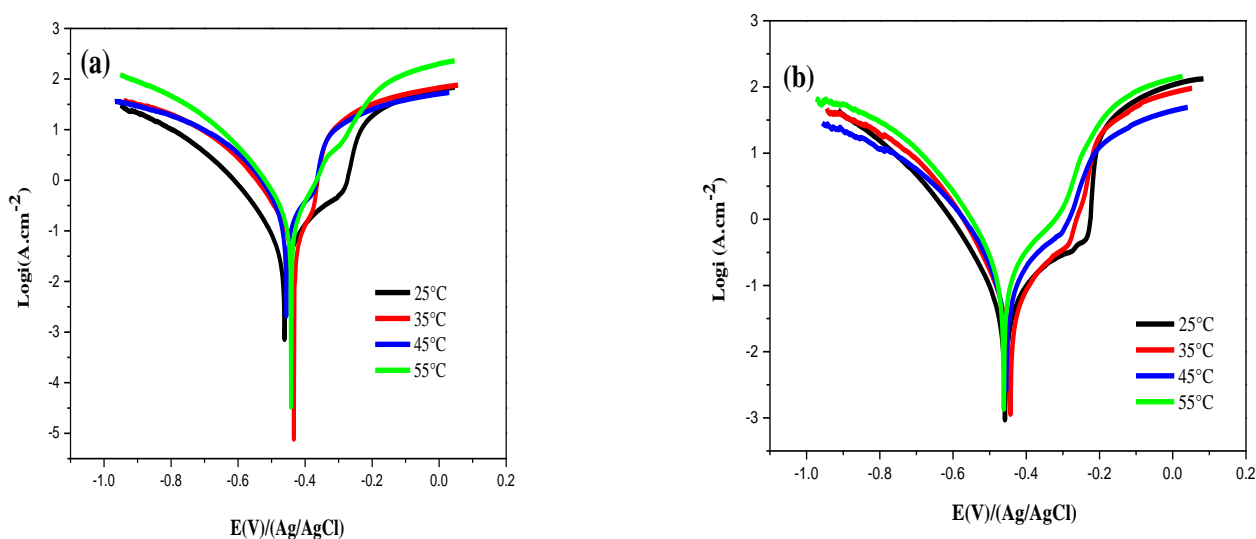


Figure III.27. Courbes de polarisation de l'acier ordinaire, aux différentes températures, dans H_2SO_4 à 0,5 M (b) H_2SO_4 à 0,5 M + 1800ppm A.P.

D'après les courbes de polarisation en absence de l'A.P. aux différentes températures, (*figure III.27.a*). Nous constatons que, l'augmentation de la température fait augmenter les densités de courant, ce qui favorise la dissolution du métal dans l'acide sulfurique.

En présence de l'A.P. à 1800ppm (*figure III.27. b*), nous constatons que l'augmentation de la température n'affecte pas l'allure des branches cathodiques. Ce qui indique que la réduction des ions H^+ se fait selon le même mécanisme. Mais, elle agit sur les branches anodiques en diminuant le palier de passivation, donc sur la formation du film inhibiteur, par le déplacement de l'équilibre adsorption -désorption en faveur du processus de désorption [36].

Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P. à différentes températures ainsi que les efficacités inhibitrices calculées sont regroupés dans le *tableau III.10*.

Tableau III.10. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P. à différentes températures et efficacités inhibitrices calculées.

Milieux \ Paramètres	T (°C)	-bc (mV.dec ⁻¹)	-E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (μA.cm ⁻²)	E.I (%)
0.5M H ₂ SO ₄	25	112.3	442.4	452.5	-
	35	114.4	440.5	555.03	-
	45	115.2	441.0	622.14	-
	55	115.8	441.9	702.42	-
0.5M H ₂ SO ₄ +1800ppm A. P.	25	108.9	448.1	112.5	75.18
	35	110.9	445.7	192.98	65.23
	45	112.4	446.2	269.88	56.62
	55	110.6	449.8	371.29	47.14

Nous constatons qu'en présence d'inhibiteur, l'augmentation de la température de 25°C à 55°C fait augmenter la densité de courant, provoquant la diminution des efficacités inhibitrices de 75.18 % à 47.14% respectivement. Ce résultat confirme le type d'adsorption (physique), qui se base sur les interactions de Van Der Waals entre les molécules de l'A.P et la surface métallique ; vu leur fragilité, l'augmentation de la température induit la destruction du film inhibiteur.

III.C.8. Calculs des paramètres thermodynamiques

Une première représentation de l'équation d'Arrhenius (éq.III.4), à partir de laquelle nous avons calculé l'énergie d'activation (Ea) des différents milieux (figure III.28.).

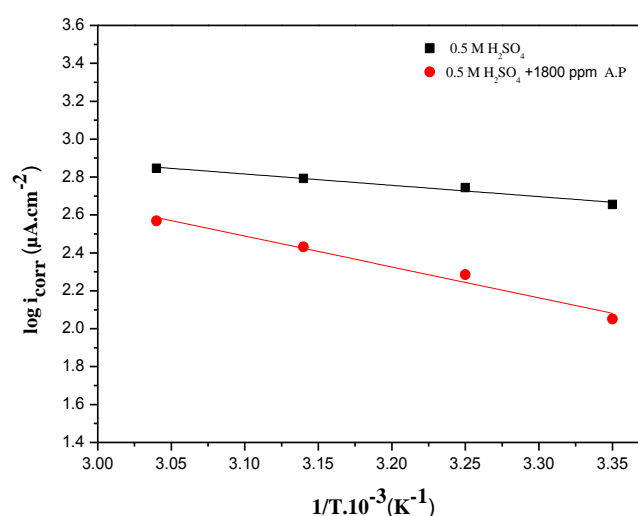


Figure III.28. Droites d'Arrhenius de log i_{corr} en fonction de 1/T de l'acier ordinaire dans H₂SO₄ à 0,5 M sans et avec l'addition de l'A.P. à 1800ppm.

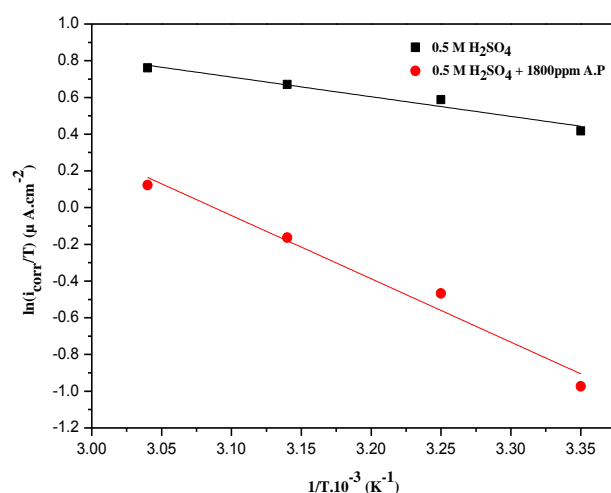


Figure III.29. Droites d'Arrhenius de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M sans et avec l'addition de l'A.P. à 1800ppm.

La deuxième représentation de l'équation d'Arrhenius (eq.III.5) permet la détermination de la variation d'enthalpie d'activation standard (ΔH_a°) et de la variation de l'entropie d'activation standard (ΔS_a°) (Figure III.29).

Les valeurs de E_a , ΔH_a° et ΔS_a° calculées sont regroupées dans le [tableau III.11](#).

Tableau III.11. Paramètres thermodynamiques de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M sans et avec l'addition de l'A.P.

Paramètres thermodynamiques	E_a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ.mol ⁻¹)	$E_a - \Delta H_a^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S_a^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
0.5M H_2SO_4	11.43	8.895	2.535	131.02
0.5M H_2SO_4 + 1800 ppm A.P.	31.24	28.69	2.560	172.59

D'après le [tableau III.11](#), nous remarquons que la valeur de E_a en présence de l'A.P. est supérieure à celle obtenue en son absence, induisant ainsi l'augmentation de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. Ce résultat indique que l'adsorption est de type physique. Les valeurs de $\Delta H_a^\circ > 0$ indiquent que la dissolution de l'acier est endothermique dans les deux milieux d'étude.

Les valeurs de E_a sont supérieures à celles de ΔH_a° et ces deux paramètres varient de la même manière. Cela indique que le processus de corrosion doit impliquer une réaction gazeuse, simplement une réaction de dégagement d'hydrogène associée à une diminution en volume de la réaction totale [37]. En outre, les valeurs de E_a sont proches de celles de ΔH_a°

impliquant la vérification de la relation thermodynamique donnée par l'équation mathématique suivante : $E_a - \Delta H_a^\circ = RT$ (éq. III.6)

Les valeurs calculées de la différence entre $E_a - \Delta H_a^\circ$ en absence et en présence de l'inhibiteur aux différentes températures d'étude; sont comprises entre 2.547 et 2.627 kJ mol⁻¹. Ce qui indique que le processus de corrosion est unimoléculaire [38].

L'entropie d'activation est la somme algébrique de l'adsorption des molécules de l'A.P. associées par une diminution de l'entropie et la désorption des molécules d'eau initialement adsorbées sur la surface métallique; entraînant une augmentation de l'entropie [39].

La valeur de ΔS_a° en présence de l'A.P. est inférieure à celle de la solution non inhibée. Ce qui signifie que la diminution du désordre moléculaire est provoquée par la formation du complexe métal /espèces adsorbées, qui est une étape associative plutôt que dissociative [40,41], induisant la diminution de la dissolution de l'acier et donc l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

III.C.9. Observations microscopiques par MEB

La micrographie (figure III.30.a), de la surface de l'acier ordinaire immergé dans H₂SO₄ à 0,5 M obtenue par MEB, montre une surface rugueuse et corrodée sous forme de piqûres, en raison de l'attaque de l'acide. Tandis que d'après la micrographie de l'acier ordinaire en présence de l'A.P. (figure III.30.b), nous remarquons une diminution du nombre de piqûres et une surface uniforme. Cela est dû à la formation d'un film protecteur à la surface métallique réduisant la vitesse de corrosion [42].

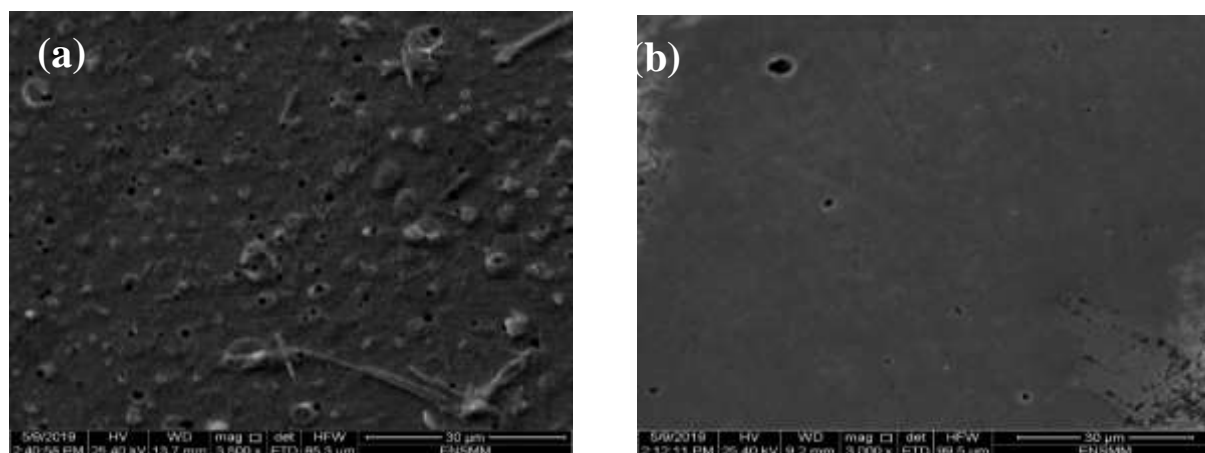


Figure III.30. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans (a) H₂SO₄ à 0,5 M et (b) H₂SO₄ à 0,5 M + 1800 ppm A.P.

III.D.
Effet synergique (A.P. + KI)
sur la corrosion de l'acier ordinaire
dans H₂SO₄ à 0,5 M.

III.D.1. Diagrammes d'impédance électrochimique

La [figure III.31](#) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P., KI et de leur synergie (A.P.+KI). Nous remarquons la présence d'une seule boucle capacitive, dont la plus grande taille est attribuée à la synergie (1800ppm A.P. + 10^{-2} M KI).

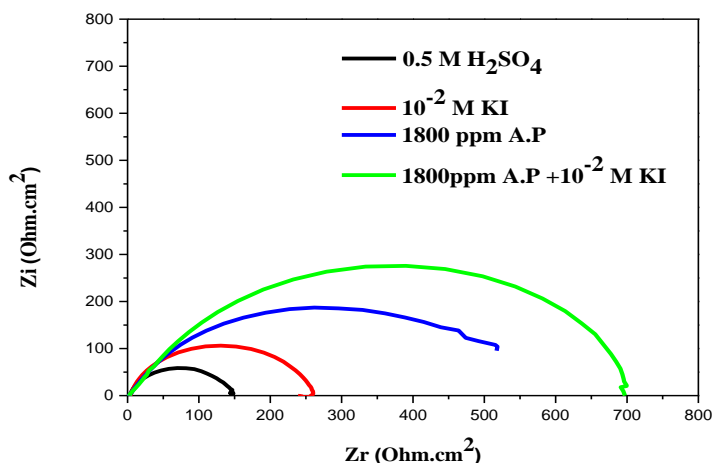


Figure III.31. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P., KI et de leur synergie.

Tableau III.12. Paramètres électrochimiques déduits des Nyquist de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P., KI et (A.P.+KI).

Paramètres Milieux	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	n	E.I (%)	Θ
0.5 M H_2SO_4	2.845	145.1	742	0.754	-	-
0.5 M H_2SO_4 + 10^{-2} M KI	2.254	260	578	0.825	44.19	0.44
0.5 M H_2SO_4 +1800ppm A.P.	2.185	560.2	489	0.838	74.09	0.74
0.5 M H_2SO_4 +1800ppm A.P + 10^{-2} M KI	2.455	700	322	0.898	79.27	0.79

D'après les paramètres électrochimiques, déduits des courbes de Nyquist de l'acier ordinaire ([tableau III.12](#)), nous remarquons que l'addition de 10^{-2} M KI à 1800ppm A.P. par rapport à l'A.P. seule, a fait augmenter les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de 560,2 à 700 $\Omega.cm^2$ et a fait diminuer celle de la CPE de 489 à 322 $\mu F.cm^{-2}$. Donc l'ajout du KI améliore l'adsorption de l'A.P. à la surface du métal, qui se traduit par la diminution de l'hétérogénéité de la surface (augmentation de n) et l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de **74,09** à **79,27** %.

III.D.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

La [figure III.32](#), présente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P. seule, KI seul et de leur synergie (A.P.+KI). Nous remarquons que la synergie (1800ppm A.P. + $10^{-2}M$ KI) fait diminuer la densité de courant des branches cathodique et anodique par rapport à la courbe en présence de l'A.P. seule, tout en conservant le palier de passivation.

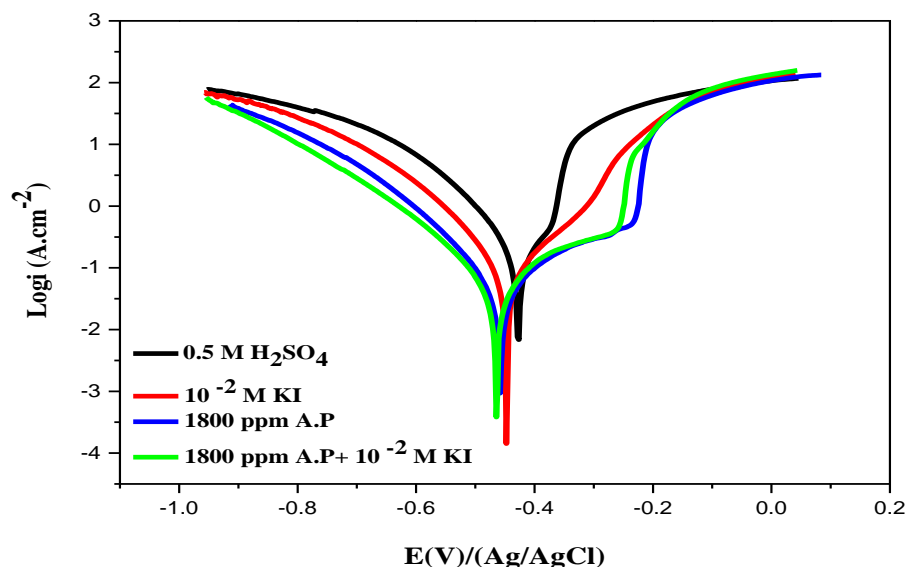


Figure III. 32. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P., KI et (A.P.+KI).

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), des potentiels de corrosion (E_{corr}) et des efficacités inhibitrices (E.I) de l'A.P., KI et de leur synergie (A.P. +KI) sont regroupés dans le [tableau III.13](#), à partir duquel, nous observons que, la présence de la synergie (A.P. +KI) fait augmenter l'efficacité inhibitrice de **75.18 %** (A.P. seule) à **79.88 %**

Tableau III.13. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,5 M en absence et en présence de l'A.P., KI et de leur synergie (A.P.+KI) et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres Milieux	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV/ Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E.I (%)	θ
0.5M H_2SO_4	112.3	442.4	452.5	-	-
0.5M H_2SO_4 + $10^{-2} M$ KI	110.5	445.2	235.4	47.97	0.47
0.5M H_2SO_4 +1800 ppm A.P.	108.9	448.1	112.5	75.18	0.75
0.5M H_2SO_4 +1800 ppm A.P. + $10^{-2} M$ KI	111.6	449.4	91.0	79.88	0.79

III.D.3. Paramètre de synergie

L'interaction entre les molécules de l'A.P. et les ions iodures peut être décrite par le calcul du paramètre de synergie (s) d'après l'équation (eq.III.2).

Dans notre cas $s=1,44$, ceci indique que l'adsorption est coopérative. Un résultat similaire a été obtenu par Obot B., en étudiant l'effet synergique d'un médicament antifongique (Nizoral) et l'iodure de potassium sur la corrosion de l'acier ordinaire dans H_2SO_4 à 0,1M [43].

III.D.4. Mécanisme d'inhibition

Dans la solution d'acide sulfurique, la surface de l'acier est chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des anions, donc dans un premier temps, les ions SO_4^{2-} vont s'adsorber sur la surface métallique en premier, puis forment des liaisons par attraction coulombienne avec les molécules protonées de l'inhibiteur.

En synergie (1800ppm A.P. + 10^{-2} M KI), les ions I^- présentent une capacité d'adsorption plus élevée par rapport aux ions SO_4^{2-} . Donc les ions I^- vont s'adsorber, en compétition avec les ions SO_4^{2-} , sur la surface métallique [44]. Ce processus favorise l'adsorption de l'A.P., induisant l'amélioration de l'efficacité inhibitrice.

III.D.5. Observations microscopiques par MEB

La micrographie MEB (figure III.33. a), de la surface de l'acier ordinaire immergé dans H_2SO_4 à 0,5 M, montre une surface rugueuse et corrodée sous forme de piqûres, en raison de l'attaque de l'acide. Tandis que d'après la micrographie de l'acier ordinaire en présence de l'A.P. (figure III.33. b), nous remarquons une diminution du nombre de piqûres et une surface uniforme. Cela est dû à la formation d'un film protecteur sur la surface métallique réduisant la vitesse de corrosion. Mais l'ajout, de 10^{-2} M KI à la solution (figure III.33. c), a fait disparaître complètement les piqûres, avec formation d'un film protecteur recouvrant entièrement la surface de l'acier. Ce qui confirme les résultats obtenus par les autres méthodes utilisées.

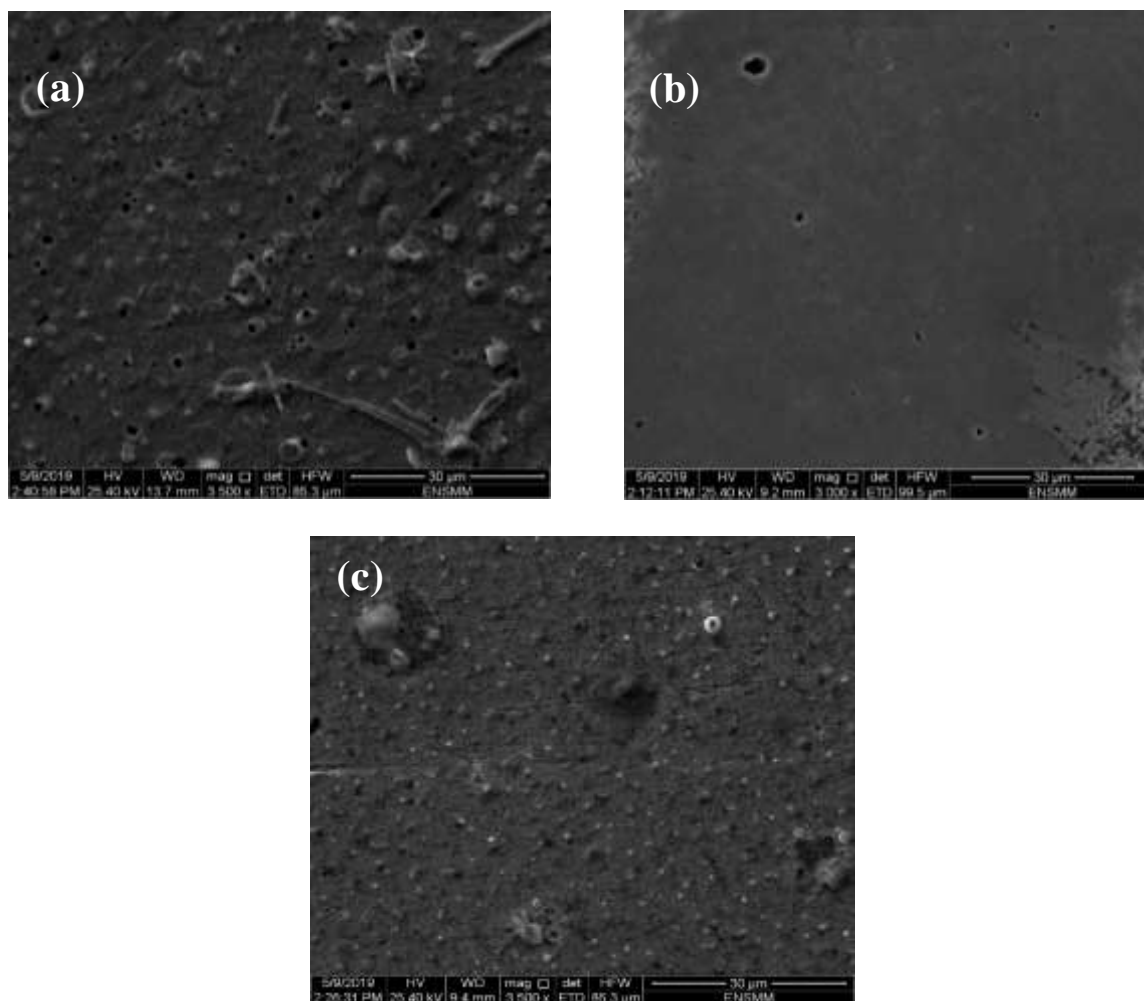


Figure III.33. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier ordinaire dans
(a) H_2SO_4 à 0,5 M, (b) H_2SO_4 à 0,5M + 1800 ppm A.P. et
(c) H_2SO_4 à 0,5M + 1800ppm A.P. + 10^{-2} M KI.

Références bibliographiques

- [1] Dohare, P., Chauhan, D. S., Sorour, A. A. and Quraishi, M. A. (2017) « DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid». *Materials discovery*, 9, 30-41.
- [2] Dohare, P., Chauhan, D. S., Hammouti, B. and Quraishi, M. A. (2017) «Experimental and DFT investigation on the corrosion inhibition behavior of expired drug lumerax on mild steel in hydrochloric acid». *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 9, 762.
- [3] Ade, S. B., Shitole, N. V. and Lonkar, S. M. (2014) «Antibiotic drugs used as metal corrosion inhibitor in various acid medium». *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6, 1865-1872.
- [4] Shukla, S. K. & Quraishi, M. A. (2010) «Cefalexin drug : A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution». *Materials Chemistry and Physics*, 120(1), 142-147.
- [5] Daoud, D., Douadi, T., Hamani, H., Chafaa, S. and Al-Noaimi, M. (2015). «Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study». *Corrosion Science*, 94, 21-37.
- [6] Shukla, S. K., Singh, A. K., Ahamad, I. and Quraishi, M. A. (2009). «Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution». *Materials Letters*, 63(9-10), 819-822.
- [7] Solmaz, R. (2010). «Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1, 3-dienylideneamino)-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid». *Corrosion Science*, 52(10), 3321-3330.
- [8] El-Haddad, M. N., Fouda, A. S. and Hassan, A. F. (2019). «Data from Chemical, electrochemical and quantum chemical studies for interaction between Cephapirin drug as an eco-friendly corrosion inhibitor and carbon steel surface in acidic medium». *Chemical Data Collections*, 22, 100251.
- [9] El-Haddad, M. N. & Fouda, A. S. (2013) «Corrosion inhibition and adsorption behavior of some azo dye derivatives on carbon steel in acidic medium: synergistic effect of halide ions». *Chemical Engineering Communications*, 200(10), 1366-1393.
- [10] Yüce, A. O., Solmaz, R. and Kardaş, G. (2012). «Investigation of inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on mild steel corrosion in HCl solution». *Materials Chemistry and Physics*, 131(3), 615-620.
- [11] Fouda, A. S., El Morsi, M. A. and El Mogy, T. (2017) «Studies on the inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by expired Carvedilol drug». *Green Chemistry and Reviews*, 10(4), 336-345.
- [12] Shukla, S. K. & Quraishi, M. A. (2009) «Cefotaxime sodium: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution». *Corrosion Science*, 51(5), 1007-1011.

- [13] Solmaz, R. (2014) «Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine». *Corrosion Science*, 79, 169-176.
- [14] Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S. and Christov, M. (2003). «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives». *Corrosion science*, 45(1), 33-58.
- [15] Lebrini, M., Lagrenee, M., Vezin, H., Gengembre, L. and Bentiss, F. (2005) «Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium». *Corrosion Science*, 47(2), 485-505.
- [16] Umoren, S. A., Li, Y. and Wang, F. H. (2010) «Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H₂SO₄ investigated by electrochemical techniques». *Corrosion Science*, 52(7), 2422-2429.
- [17] Baran, E., Cakir, A. and Yazici, B. (2016) «Inhibitory effect of Gentiana olivieri extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation». *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 4303-4319.
- [18] Aramaki, K. (2002) «Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate» *Corrosion Science* 44(4) 871-886.
- [19] Obot, B., Obi-Egbedi, N.O. and Umoren, S.A. (2009) «Experimental and theoretical investigation of clotrimazole as corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid and effect of iodide ion addition» *Der Pharma Chemica* 1(1) 151-166.
- [20] Rabizadeh, T. & Asl, S. K. (2019). «Casein as a natural protein to inhibit the corrosion of mild steel in HCl solution». *Journal of Molecular Liquids*, 276, 694-704.
- [21] Pavithra, M. K., Venkatesha, T. V., Vathsala, K. and Nayana, K. O. (2010). «Synergistic effect of halide ions on improving corrosion inhibition behaviour of benzisothiazole-3-piperazine hydrochloride on mild steel in 0.5 M H₂SO₄ medium». *Corrosion Science*, 52(11), 3811-3819.
- [22] Solomon, M. M. & Umoren, S. A. (2015) «Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface». *Journal of environmental chemical engineering*, 3(3), 1812-1826.
- [23] Yüce, A. O., Solmaz, R. and Kardaş, G. (2012). «Investigation of inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on mild steel corrosion in HCl solution». *Materials Chemistry and Physics*, 131(3), 615-620.
- [24] Prasanna, B. M., Praveen, B. M., Hebbar, N., Venkatesha, T. V., Tandon, H. C. and Abd Hamid, S. B. (2017) «Electrochemical study on inhibitory effect of Aspirin on mild steel in 1 M hydrochloric acid». *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22(1), 62-69.

- [25] Singh, A. K. & Quraishi, M. A. (2010) «Inhibitive effect of diethylcarbamazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid». *Corrosion Science*, 52(4),1529-1535.
- [26] Eddy, N. O. & Ebenso, E. E. (2010) «Adsorption and quantum chemical studies on cloxacillin and halides for the corrosion of mild steel in acidic medium». *Int. J. Electrochem. Sci*, 5(6), 731-750.
- [27] Fouda, A. S., Rashwan, S. M., Shaban, S. M., Ibrahim, H. E. and Elbhrawy, M. F. (2018). «Evaluation of a novel cationic surfactant based on 2-(2 (dimethylamino) ethoxy) ethanol as a corrosion inhibitor for carbon steel 1018 in 1.0 M HCl solution». *Egyptian journal of petroleum*, 27(3), 295-306.
- [28] Muthukrishnan. P., Jeyaprabha. B., Prakash. P., (2013) «Corrosion inhibition and adsorption behavior of *Setaria verticillata* leaf extract in 1M sulphuric acid». *Journal of materials engineering and performance*, 22(12), 3792-3800.
- [29] 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.
- [30] Dahiya, S., Pahuja, P., Lgaz, H., Chung, I. M. and Lata, S. (2019). «Advanced quantum chemical and electrochemical analysis of ravage drugs for corrosion inhibition of mild steel». *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(10), 1066-1089.
- [31] Saxena, A., Prasad, D. and Haldhar, R. (2018). «Use of *Asparagus racemosus* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H_2SO_4 ». *Journal of materials science*, 53(11), 8523-8535.
- [32] Luna, M. C., Le Manh, T., Sierra, R. C., Flores, J. M., Rojas, L. L., Estrada, E. A. (2019). «Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor». *Journal of Molecular Liquids*, 111106.
- [33] Rouifi, Z., Benhiba, F., El Faydy, M., Laabiassi, T., About, H., Oudda, H.,and Zarrouk, A. (2019) « Performance and computational studies of new soluble triazole as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl». *Chemical Data Collections* : 100242.
- [34] Ameh, O. P., Sani, U. M. (2015) «Cefuroxime Axetil: A Commercially Available Pro-Drug as Corrosion Inhibitor for Aluminum in Hydrochloric Acid Solution». *Journal of Heterocyclics*, 101, 1-6.
- [35] Shet, N., Nazareth, R., Suchetan, P. A. (2019) «Corrosion inhibition of 316 stainless steel in 2M HCl by 4-{[4-(dimethylamino) benzylidene] amino}-5-methyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol». *Chemical Data Collections*, 20, 100209.
- [36] Singh, A. K., Chugh, B., Saha, S. K., Banerjee, P., Ebenso, E. E., Thakur, S., Pani, B. (2019) «Evaluation of anti-corrosion performance of an expired semi synthetic antibiotic cefdinir for mild steel in 1M HCl medium: An experimental and theoretical study». *Results in Physics*, 102383.

- [37] Noor, E. A. (2007) «Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leave». *International Journal of Electrochemical Science*, 2(12), 996 - 1017.
- [38] Solomon, M. M. & Umoren, S. A. (2015) «Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface». *Journal of environmental chemical engineering*, 3(3), 1812-1826.
- [39] Singh, A., Gupta, A., Rawat, A. K., Ansari, K. R., Quraishi, M. A. and Ebenso, E. E. (2014) «Cimetidine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid». *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 7614-7628.
- [40] Haldhar, R., Prasad, D., Saxena, A. and Kumar, R. (2018) «Experimental and theoretical studies of Ficus religiosa as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution». *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9, 95-105.
- [41] Erna, M., Herdini, H. and Futra, D. (2019) «Inhibition Mechanism of Mild Steel by Amylose-Acetate/Carboxymethyl Chitosan Composites in Acidic Media». *International Journal of Chemical Engineering*, 2019.
- [42] Ogunleye, O. O., Arinkoola, A. O., Alagbe, S. O., Agbede, O. O., Omodele, A. E., Morakinyo, A. F. and Osho, Y. A. (2019) «Synthesis of green corrosion inhibitor for mild steel in acidic environment». *Indian Chemical Engineer*, 1-15.
- [43] Obot, I. B. (2009) «Synergistic effect of nizaral and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution». *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(5), 539-553.
- [44] EL-Rabiei, M. M., Nady, H., Zaki, E. G., and Negem, M. (2019). «Theoretical and Experimental Investigation of the Synergistic Influence of Tricine and Iodide Ions on the Corrosion Control of Carbon Steel in Sulfuric Acid Electrolyte». *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5(4), 103.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

Conclusion générale

Le but de ce travail est l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par l'Amoxicilline périmée (A.P) seule et sa synergie avec l'iodure de potassium, dans deux milieux acides (HCl à 1M et H₂SO₄ à 0,5 M) par différentes méthodes : la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode du potentiel à zéro charge. La caractérisation de l'inhibiteur a été réalisée par Transformé de Fourier Infrarouge (FTIR) et celle de la surface de l'acier par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

Cette étude a conduit aux résultats suivants :

❖ *Dans l'acide chlorhydrique à 1M*

- ✓ L'addition de l'A.P fait diminuée la vitesse de corrosion et par conséquent augmente l'efficacité inhibitrice jusqu'à une valeur maximale de **94.47%** obtenue à **1800 ppm** de l'A.P, après 8 heures d'immersion.
- ✓ L'adsorption est spontanée.
- ✓ Les molécules de l'A.P. sont physisorbées.
- ✓ L'adsorption de l'A.P obéit à l'isotherme de Langmuir.
- ✓ L'Amoxicilline agit comme inhibiteur mixte avec une efficacité inhibitrice maximale de **80.00%** à **1800 ppm** , après une heure d'immersion
- ✓ Présence d'une seule boucle capacitive attribuée au transfert de charge. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de **81.61%** à **1800 ppm**.
- ✓ La surface de l'acier est chargée négativement.
- ✓ Les micrographies (MEB) et (AFM) sont en bonne concordance et confirment les résultats obtenus par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques.

❖ *Effet de synergie*

- ✓ L'addition de **5.10⁻² M** KI améliore les propriétés inhibitrices de l'A.P aux différentes concentrations (1200, 1400, 1600 et 1800ppm).
- ✓ Adsorption coopérative de la synergie (1800ppm A.P + 5.10⁻²M KI) et obéit à l'isotherme de Langmuir.
- ✓ Les molécules de l'A.P. sont physi-chimisorbées.
- ✓ La surface de l'acier est chargée positivement.

Conclusion générale

- ✓ La synergie (1800ppm A.P + 5.10^{-2} M KI) agit comme inhibiteur mixte.
- ✓ Les meilleures efficacités inhibitrices sont (**80%**) et (**91.17%**) obtenues à 25°C pour l'A.P. seule et sa synergie avec le KI respectivement.
- ✓ L'augmentation de l'énergie d'activation est une caractéristique du mécanisme de physisorption.
- ✓ Les micrographies (MEB) confirment les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques.

❖ Dans l'acide sulfurique à 0,5 M

- ✓ Présence d'une seule boucle capacitive, attribuée au phénomène de transfert de charge. L'efficacité inhibitrice maximale est de **74.09%** à **1800 ppm A.P.**, après une heure d'immersion.
- ✓ L'A.P agit comme inhibiteur mixte avec une efficacité inhibitrice maximale de **75.18%** à **1800ppm**.
- ✓ La vitesse de corrosion diminue en présence de l'A.P à 1800 ppm. L'efficacité inhibitrice maximale est de **84.67 %** au bout de 72h.
- ✓ L'adsorption de l'A.P sur la surface de l'acier dans H_2SO_4 à 0,5M obéit à l'isotherme de Langmuir.
- ✓ L'adsorption est spontanée et les molécules sont physisorbées.
- ✓ La surface de l'acier est chargée positivement.
- ✓ L'effet de la température sur le processus d'inhibition montre que l'efficacité inhibitrice maximale est obtenue à 25°C.
- ✓ L'augmentation de l'énergie d'activation est une caractéristique du mécanisme de physisorption.
- ✓ Les micrographies (MEB) confirment les résultats obtenus par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques.

❖ Effet de synergie

- ✓ L'addition de 10^{-2} M KI améliore les propriétés inhibitrices de l'A.P à 1800ppm.
- ✓ L'Adsorption est coopérative.
- ✓ La synergie (1800ppm A.P + 10^{-2} M KI) agit comme inhibiteur mixte avec une augmentation de l'efficacité inhibitrice de **75.18** à **79.88 %**.
- ✓ L'addition de 10^{-2} M KI augmente la boucle capacitive et améliore l'efficacité inhibitrice de **74.09** à **79.27 %**.

Conclusion générale

- ✓ Les micrographies (MEB) confirment les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques.

❖ Comparaison entre les efficacités obtenues dans les deux milieux d'étude :

Les efficacités inhibitrices (EI) de l'A.P. obtenues dans HCl à 1M sont supérieures à celles obtenues dans H₂SO₄ à 0,5M.

- ✓ Dans HCl à 1M : $EI_{PM} (94,47 \%) > EI_{SIE} (81,61\%) > EI_{PPD} (80,00\%)$
- ✓ Dans H₂SO₄ à 0,5M : $EI_{PM} (84,67 \%) > EI_{PPD} (75,18\%) > EI_{SIE} (74,09\%)$

Perspectives

Il serait intéressant d'étudier :

- La caractérisation de l'A.P. par RMN et SM.
- La caractérisation du film inhibiteur par FTIR et XPS
- L'influence de l'effet hydrodynamique sur l'efficacité inhibitrice de l'A.P.
- Etude de l'influence de l'effet synergique avec d'autres inhibiteurs verts à la place du KI.
- Etude de l'effet inhibiteur de l'AP dans d'autres milieux agressifs.

Materials Research Express



PAPER

A study on the inhibition effect of expired amoxicillin on mild steel corrosion in 1N HCl

Benachour Fadila¹, Abderrahmane Sihem^{1,3} , Athmani Sameh¹ and Kardas Gülfeza²

¹ Laboratory of Engineering Surfaces (LIS), Badji Mokhtar-Annaba University, Annaba Algeria

² Cukurova university, Sciences and Letters Faculty, Chemistry Department, Adana Turkey

³ Author to whom any correspondence should be addressed

E-mail: abderahmanesihem@yahoo.fr

Keywords: corrosion, mild steel, weight loss, potentiodynamic polarization, EIS

Abstract

The adsorption and inhibitor effect of Expired Amoxicillin (E.A) on mild steel in 1 N HCl was studied by weight loss, potentiodynamic polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), zero-charge potential method (PZC) and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The inhibition efficacy obtained by gravimetry is 94.47% at 1800 ppm after 8 h immersion. Amoxicillin acts as a mixed inhibitor. The surface is negatively charged. E.A adsorption on mild steel surface obeys Langmuir isotherm, with a spontaneous process, the E.A molecules are physisorbed.

1. Introduction

Mild steel can be used in various industries due to its good thermal and mechanical properties. It is used in many industrial applications such as stripping, cleaning and descaling. These treatments in acidic environments cause corrosive damage to industrial installations [1]. The inhibitors use is among the best methods to fight against corrosion. Heterocyclic organic compounds, composed of atoms as (N, S, O), generally have good inhibition efficacy, these heteroatoms act on the adsorption process of the inhibitor on metal surface and subsequently reduce the corrosion attack forming a compact barrier on metal [2]. However, the search for new environmentally respectful corrosion inhibitors is imperative because of the toxicity of organic inhibitors [3]. Therefore; several studies have shown that drugs have inhibitory properties for the protection of various metals against corrosion, due to their heterocyclic structures similar to organic inhibitors and their electron densities [4]. In particular, antibiotics have satisfactory protective powers in acidic media. In fact, four antibiotics namely: ampicillin, cloxacillin, flucloxacillin and amoxicillin, were studied for the inhibition of aluminum corrosion in 2 M HCl. The best efficacy is 88.78% with Amoxicillin [5]. Cefalexin was studied as corrosion inhibitor of Al-Cu alloy at 0.5 M hydrochloric acid. Maximum inhibition efficacy obtained is 94.99% at 800 ppm [6].

The recycling and valorization of expired medicines were subject of several studies [7]. In 2009, R A Hameed used expired Ranitidine as aluminum corrosion inhibitor in 1 M HCl [8], and mild steel in the same medium, maximum efficacy achieved was 92% at 400 ppm [9]. In 2012 N. Vaszilcsin *et al* studied firstly the inhibitory effect of carbamazepine on carbon steel corrosion in sulfuric acid at 0.1 M, and maximum efficacy reached is 90% at $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; secondly, they studied the inhibitory effect of carbamazepine on the same steel in 0.25 M acetic acid- 0.25 M buffer solution of sodium acetate reaching 85% maximum efficacy [10]. P Greethamani and P K Kasthuri investigated the inhibition effect of two expired drugs (Ambroxol and Asthalin) on mild steel corrosion in two media (1 M hydrochloric acid and 1 M sulfuric acid). Maximum efficacies obtained in sulfuric acid at 0.9% (v/v) concentration are 94.03% for Ambroxol and 95.48% for Asthalin [11, 12]. Recently, the corrosion inhibition effect of mild steel in different acidic media (HCl, HNO₃ and H₂SO₄) at different concentrations (10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} N) using five expired drugs namely: Ranitidine, Zantac, Rentac, Aciloc and Omez. The best efficacy obtained is 91.66% with Aciloc in 10^{-2} N HCl [13]. Expired Gentamicin was studied as

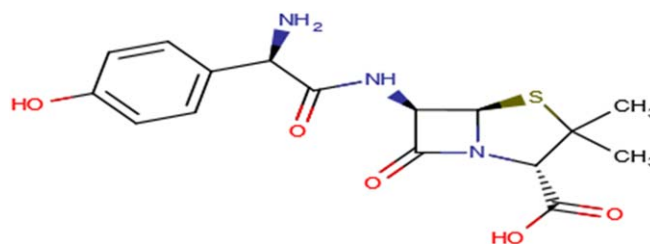


Figure 1. Chemical structure of Amoxicillin.

corrosion inhibitor of mild steel in 1 M hydrochloric acid. Maximum inhibition efficacy is from 90% to 0.9% (v/v) obtained after 6 h immersion at 303 K [14].

In this work, we focused on the inhibition study of steel corrosion by (E.A) in 1 N HCl, using weight loss method, stationary electrochemical techniques (potentiodynamic polarization) and transitory (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)) techniques, zero charge potential (PZC) method and spectroscopy techniques (SEM) and (AFM).

2. Experimental part

2.1. Materials and methods

The material used as the working electrode is mild steel whose composition in percentage mass is 0.17 C, 0.59 Si, 1.6 Mn, 0.04 P and 97.60 Fe.

The study medium is 1 N hydrochloric acid (HCl) solution without and with inhibitor at different concentrations. The studied inhibitor is (E.A) its chemical structure is shown in figure 1.

The gravimetric study was carried out at different immersion times (0.5, 2, 4, 6 and 8 h) for which we determined the weight loss ΔW (mg).

$$\Delta W = W_1 - W_2 \quad (1)$$

Where: W_1 and W_2 are respective weights of the working steel before and after immersion at different times.

The corrosion rate C_R ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), the recovery rate (θ) and the inhibition efficacy (IE%) are calculated according to the following equations:

$$C_R = \frac{\Delta W}{S \cdot t} = \frac{W_1 - W_2}{S \cdot t} \quad (2)$$

$$\theta = \left(\frac{C_R^{\circ} - C_R}{C_R^{\circ}} \right) \quad (3)$$

$$IE(\%) = \left(\frac{C_R^{\circ} - C_R}{C_R^{\circ}} \right) \times 1 \quad (4)$$

Where:

S: steel sample surface (cm^2), t: the immersion time (h), C_R° et C_R : the corrosion rates without and with inhibitor, respectively.

The electrochemical study was carried out in 100 ml of 1 N hydrochloric acid using Gamry interface 1000 Potentiostat/Galvanostat, associated with the Gamry Echem Analyst software. The cell used for the electrochemical tests is cylindrical glass made and topped with a lid which allows to adapt a reference electrode (Ag /AgCl), a platinum plate counter-electrode and a working electrode with 0.5 cm^2 contact surface. This latter undergoes, before each test, a pretreatment consisting on polishing of the abrasive paper with different particle sizes (SiC: 800, 1200, 2400 and 4000), followed by a rinsing with distilled water, then a degreasing with acetone and finally a drying. All the experiments were carried out at 25 °C controlled by a thermostatic bath without stirring.

Potentiodynamic curves were obtained in a range of ± 500 mV vis-a-vis to corrosion potential with a scanning speed 1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The inhibition efficacy is calculated according to the following equation:

$$IE(\%) = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Where i_{corr}° and i_{corr} are the respective values of current densities of steel corrosion without and with inhibitor.

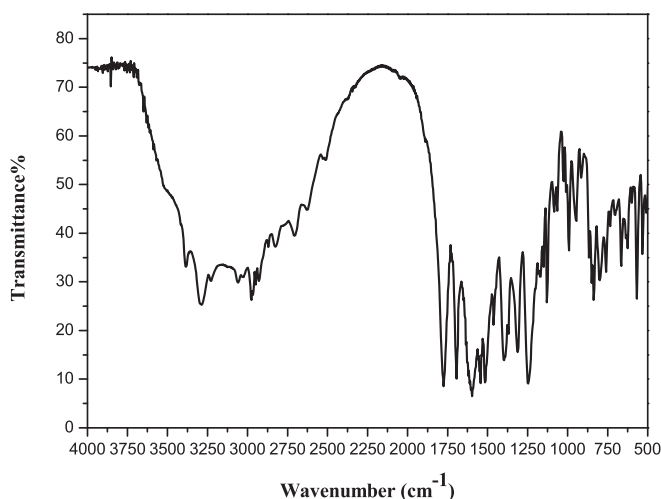


Figure 2. FTIR spectrum of E.A.

Electrochemical impedance curves were performed in a frequency range from 100 kHz to 10 mHz, with 10 mV amplitude. Charge transfer values are obtained from Nyquist half circle diameter. The inhibition efficacy is calculated by the following equation:

$$IE(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Where R_{ct}° and R_{ct} are the charge transfer resistances without and with inhibitor respectively.

The morphology of mild steel surface was studied after 1 h immersion in 1 N HCl without and with 1800 ppm of E.A. This study was performed by a Scanning Electron Microscopy (SEM) and an Atomic Force Microscopy (AFM).

3. Results and discussion

3.1. Inhibitor characterization (I.R)

Amoxicillin was used 6 months after its expiry date; at first, we performed I.R analysis of E. A to determine the existing functional groups. Figure 2 shows the characteristic bands of E.A: OH (alcohol) at 3500 cm^{-1} , OH (carboxylic acid) ($2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$), NH_2 (primary amine) ($3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$), NH (secondary amine) at 3290 cm^{-1} , C=O (carboxylic acid) at 1750 cm^{-1} , C=O (amide) (1650 cm^{-1}), C=C (aromatic) at 1500 cm^{-1} , C–O at 1245 cm^{-1} , C–S at 915 cm^{-1} C–H (aromatic) at 840 cm^{-1} [15–17].

3.2. Gravimetric study

Corrosion rates and calculated inhibition efficacies are grouped in table 1. From figure 3 illustrating E.A concentration influence on the inhibition efficacy, That E.A addition decreased corrosion rate and therefore increased the inhibition efficacy up to maximum value 94.47%, obtained at 1800 ppm E.A after 8 h immersion. These results show that E.A addition blocks the active sites of steel surface against corrosion by forming a protective layer. Thus, we can conclude that E.A has inhibition properties in 1 N HCl. Similar results were obtained by B Suraj by studying several antibiotics' effect as corrosion inhibitors in different acidic media [18].

3.2.1. Adsorption isotherms and thermodynamic parameters

Adsorption isotherms are very useful to understand the interactions between inhibitor molecules and steel surface. Different adsorption isotherms namely: Frumkin, Temkin and Langmuir were tested according to their respective equations (7)–(9):

$$\frac{\theta}{1 - \theta} e^{(-2a\theta)} = K_{ads} C_{inh} \quad (7)$$

$$e^{-2a\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad (8)$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (9)$$

Table1. Immersion time influence on the corrosion rate of mild steel in 1 N HCl at different E.A concentrations.

Time (h) C (ppm)	$\frac{1}{2}$		2		4		6		8	
	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)
0	0.0324	—	0.12	—	0.0.13	—	0.15	—	0.18	—
1200	0.0225	30.50	0.0418	65.20	0.0412	68.33	0.0465	69.01	0.0446	75.22
1400	0.0190	41.26	0.0332	72.32	0.0348	73.23	0.0373	75.12	0.0318	82.35
1600	0.0130	60.00	0.0335	72.11	0.0258	80.15	0.0174	88.42	0.0200	88.88
1800	0.0112	65.56	0.0216	82.00	0.0156	88.01	0.0147	90.22	0.0100	94.47
2000	0.0115	64.57	0.0214	82.16	0.0148	88.60	0.0147	90.17	0.0166	90.73

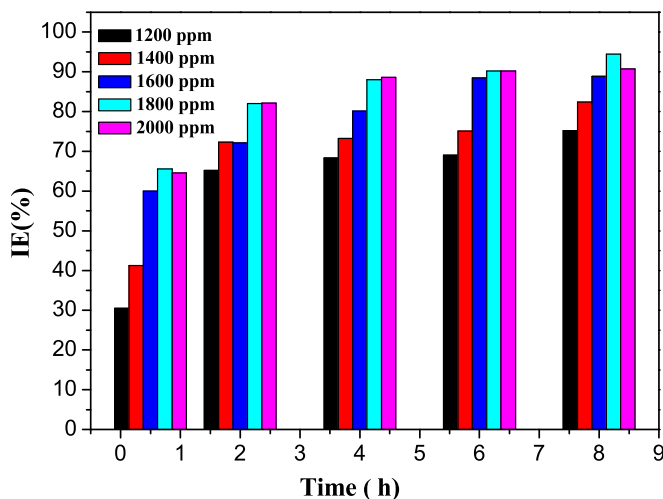


Figure 3. The inhibition efficacy of E.A in 1 N HCl depending on the immersion time at different concentrations.

Where: K_{ads} is the equilibrium constant of the adsorption process; θ is the recovery rate on metal and a is the molecular interaction parameter.

The recovery rate values (θ) of different concentrations were calculated from the inhibitor efficacies obtained by gravimetry. The C_{inh}/θ representation according to C_{inh} is a linear curve with a correlation coefficient equal to 0.999 94. Thus E.A adsorption in 1 N HCl obeys Langmuir isotherm (figure 4).

The adsorption equilibrium constant (K_{ads}) is linked to the adsorption of standard free energy (ΔG_{ads}°) by Gibbs equation:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln (1000 K_{ads}) \quad (10)$$

Where:

R: perfect gas constant ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T: temperature (K).

The value (1000) is water concentration (g/L).

In general, the values $\Delta G_{ads}^\circ \leq -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ are linked to electrostatic interactions between charged molecules and charged metal indicating that the adsorption mode is a physical type (physisorption), whereas for the values $\Delta G_{ads}^\circ \geq -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ are due to the charge transfer processes between the organic molecules and metal surface, which indicates that the adsorption mode is a chemical type (Chemisorption) [19].

In our study, $\Delta G_{ads}^\circ = -16.04 \text{ kJ.mol}^{-1}$. The ΔG_{ads}° negative value shows spontaneity of the inhibitor adsorption process on metal surface. This value denotes that E.A adsorption is a physisorption type, as was reported by S K Shukla *et al* [20] and P Muthukrishnan *et al* [21].

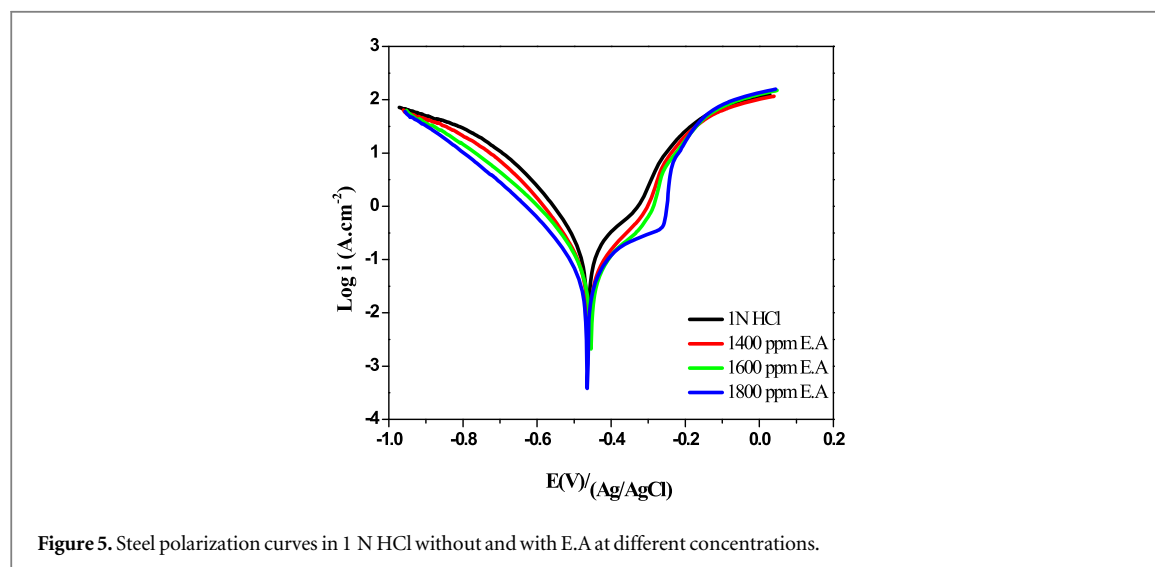
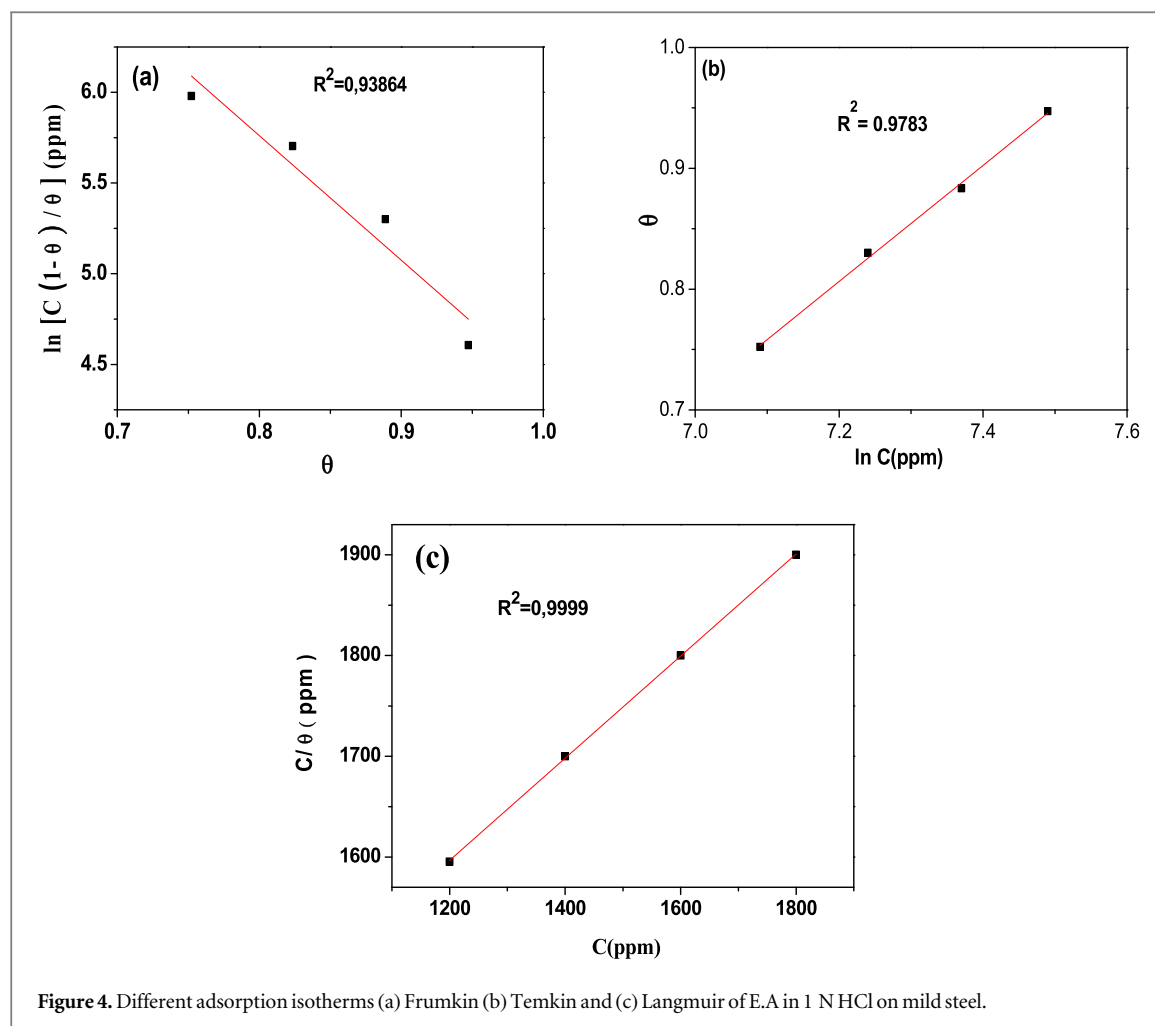
3.3. Potentiodynamic polarization method

Figure 5 presents Tafel curves obtained without and with E.A. Corrosion parameters deduced from these curves are presented in table 2. That inhibitor addition decreases the anodic and cathodic current densities at different concentrations (1400, 1600 and 1800 ppm), which confirms E.A mixed behavior. As well as the appearance of a passivation ranging from -0.39 to $-0.23 \text{ V}/_{Ag/AgCl}$ only for the curve at 1800 ppm. Maximum efficacy calculated according to current densities is 80% at 1800 ppm. The same result was obtained by N K Gupta *et al* [22] and A S Fouda *et al* [23] where they used expired drugs.

3.4. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The Nyquist plots obtained in 1 N HCl solution with and without inhibitor give a single capacitive loop (figure 6), whose size increases with E.A addition up to 1800 ppm with an 81.61% efficacy. This corrosion process is controlled by charge transfer phenomenon.

Figure 7 shows the equivalent electrical circuit to the studied electrochemical system, this latter consists of an electrolyte resistance (R_s), in series with a constant-phase element (CPE) and in parallel with charge transfer resistance (R_{ct}). CPE element is used to explain the depression of capacitive semicircle, which corresponds to the surface heterogeneity resulting from several factors such as roughness, impurities, dislocations, grain joints and inhibitor adsorption [24, 25].



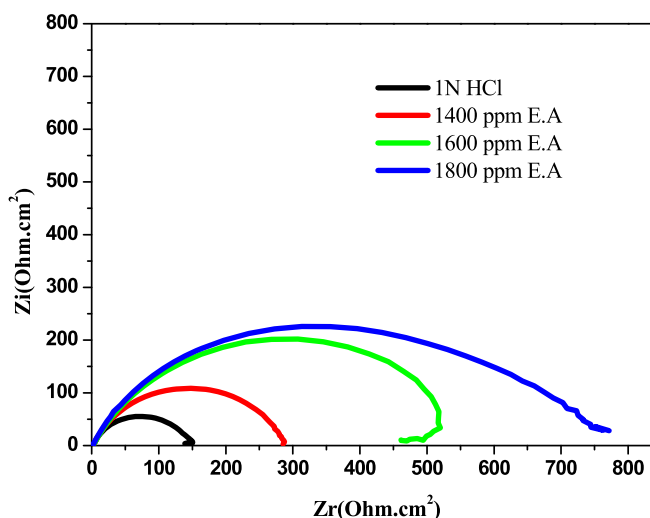
From table 3, the E.A addition increases R_{ct} values and decreases CPE ones. R_{ct} values increase is attributed to protective film formation at metal/solution interface [26]. CPE decrease can be linked to a decrease in the local dielectric constant and/or thickness increase of the protective layer formed at steel surface [27].

3.5. Potential Zero Charge method (PZC)

The obtained curve (figure 8) illustrates a parabola whose maximum corresponds to the potential of zero charge $E_{pzc} = -0.450 V_{Ag/AgCl}$.

Table 2. Electrochemical parameters deduced from steel polarization curves in 1N HCl without and with E.A at different concentrations and calculated inhibition efficacies.

Parameters media	$-\beta_c$ (mV.dec $^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV/ $_{Ag/AgCl}$)	i_{corr} (μ A.cm $^{-2}$)	IE (%)
1 N HCl	100.1	457.5	497.4	—
1 N HCl + 1400 ppm	120.0	454.2	228.7	54.02
1 N HCl + 1600 ppm	120.5	464.6	163.8	67.06
1 N HCl + 1800 ppm	108.0	463.0	99.5	80.00

**Figure 6.** Nyquist plots of mild steel in 1 N HCl without and with E.A at different concentrations.**Figure 7.** Equivalent electrical circuit corresponding to metal/solution interface.**Table 3.** Calculated inhibition efficacies and electrochemical parameters deduced from steel impedances in 1 N HCl without and with E.A at different concentrations.

Parameters media	R_s (Ω .cm 2)	R_{ct} (Ω .cm 2)	CPE (μ F. cm $^{-2}$)	n	IE (%)
1 N HCl	2.226	146	267.7	0.844	—
1 N HCl + 1400 ppm	1.864	328.4	207.1	0.847	52.54
1 N HCl + 1600 ppm	1.853	541.5	192.8	0.800	73.03
1N HCl + 1800 ppm	1.639	794.3	137.2	0.798	81.61

The rational corrosion potential of Antropov (E_r) is calculated from the following equation:

$$E_r = E_{ocp} - E_{pzc} \quad (11)$$

Where: $E_r = -0.013$ V

E_r value allows concluding that steel surface is negatively charged, which indicates that the cations adsorption is favored; the same result was obtained by AO Yüce *et al* [28].

3.6. Inhibition mechanism

Generally, organic inhibitors act in acidic medium by adsorption on metal surface. Their adsorption depends mainly on metal nature, metal charge, chemical structure of inhibitor and type of aggressive medium [29]. In our study; steel surface is negatively charged; Amoxicillin molecules would be protonated in hydrochloric solution according to the following reaction [30]:

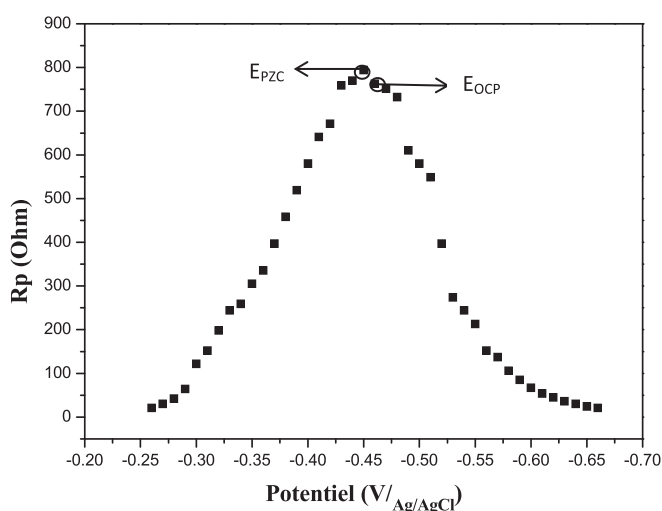


Figure 8. Polarization resistance according to steel potential in 1N HCl + 1800 ppm E.A.

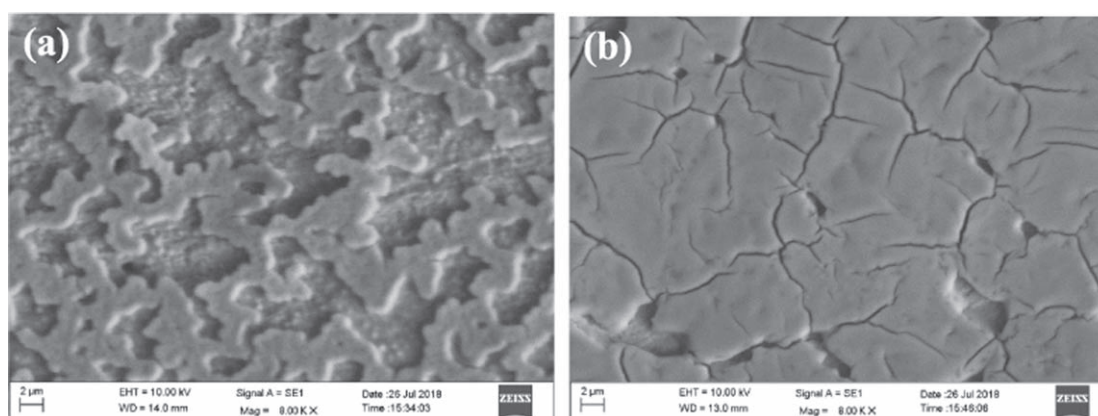
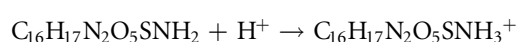


Figure 9. Micrographs (SEM) of mild steel surface in (a) 1 N HCl and (b) 1 N HCl + 1800 ppm E.A.



Thereafter, the inhibitor is adsorbed directly on the cathodic sites of steel by electrostatic interactions between metal negative charge and inhibitor positive charge thus forming a protective film which reduces steel dissolution [31].

This process is in competition with hydrogen ions that would be reduced to H_2 by increasing the negative charges on metal surface as well as the inhibitor adsorption [32].

3.7. Morphological study

3.7.1. Scanning electron microscopy (SEM)

The micrograph, obtained by Scanning Electron Microscopy, of the surface of mild steel (figure 9(a)) immersed in 1N HCl, shows a very rough and corroded surface, due to acid attack. While the micrograph (figure 9(b)) of mild steel with E.A at 1800 ppm, presents a smoother and more homogeneous surface. This can be explained by the E.A molecules adsorption on mild steel surface, preventing its dissolution by the formation of an inhibiting film.

3.7.2. Atomic force microscopy (AFM)

Figures 10(a) and (b), present 3D images by AFM, of mild steel surface in 1 N HCl without and with E.A. We notice the presence of cavities on steel surface and a roughness caused by an attack of hydrochloric acid (figure 10(a)). While the inhibitor presence (figure 10(b)), shows more compact and uniform steel surface compared to the uninhibited one. This is due to the protective film formation on metal surface.

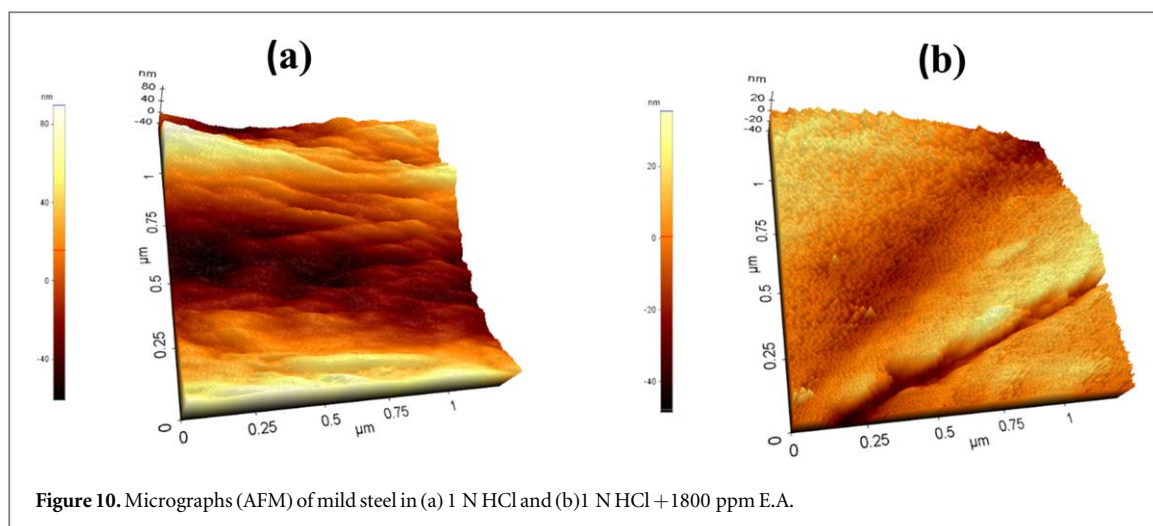


Figure 10. Micrographs (AFM) of mild steel in (a) 1 N HCl and (b) 1 N HCl + 1800 ppm E.A.

4. Conclusion

1. The inhibition efficacy of the E.A in 1 N HCl is 94.47% obtained by gravimetric method
2. after 8 h.
3. E.A. adsorption on steel surface in 1N HCl obeys the Langmuir isotherm.
4. E.A adsorption is spontaneous, and the molecules are physisorbed on mild steel surface.
5. E.A. acts as a mixed inhibitor.
6. Steel surface is negatively charged.
7. The micrographs (SEM) and (AFM) are in accordance and confirm the results obtained.

Acknowledgments

The authors thank Mrs Nora Zennadi for her help with translation work.

ORCID iDs

Abderrahmane Sihem  <https://orcid.org/0000-0003-0788-9909>

Athmani Sameh  <https://orcid.org/0000-0001-7828-2659>

References

- [1] Dohare P, Chauhan D S, Sorour A and Quraishi M A 2017 DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid *Materials discovery* **9** 30–41
- [2] Rani B E and Basu B J 2012 Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview *International Journal of corrosion* **2012** 1–15
- [3] Karthikeyan S 2016 Drugs/Antibiotics as potential corrosion inhibitors for Metals-A Review *Int. J. Chem Tech Res* **9** 251–9
- [4] Gece G 2011 Drugs: a review of promising novel corrosion inhibitors *Corros. Sci.* **53** 3873–98
- [5] Abdallah M 2004 Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminum in hydrochloric solution *Corros. Sci.* **46** 1981–96
- [6] Ouchenane S, Abderrahim K, Abderrahmane S and Boudina M 2018 In-depth investigation of cefalexin action mechanism as Al-Cu alloy corrosion inhibitor in 0.5 M HCl medium *Mater. Res. Express* **5** 106508
- [7] Pathak R K and Mishra P 2016 Drugs as corrosion inhibitors: a review *Int. J. Sci. Res.* **5** 671–7
- [8] Hameed R A 2013 Expired drugs as corrosion inhibitors for metals and alloys. Physical chemistry *An Indian Journal, PCAIJ* **8** 146–9 <https://www.tsijournals.com/articles/expired-drugs-as-corrosion-inhibitors-for-metals-and-alloys.pdf>
- [9] Abdel Hameed R S 2011 Ranitidine drugs as non-toxic corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium *Portugaliae Electrochimica Acta* **29** 273–85
- [10] Vaszilcsin N, Ordodi V and Borza A 2012 Corrosion inhibitors from expired drugs *International journal of pharmaceuticals* **431** 241–4
- [11] Geethamani P and Kasthuri P K 2015 Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in acidic media by expired pharmaceutical drug *Cogent Chemistry* **1** 1091558
- [12] Geethamani P and Kasthuri P K 2016 The inhibitory action of expired asthalin drug on the corrosion of mildsteel in acidic media: a comparative study *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **63** 490–9

- [13] Ade S B and Shitole N V 2017 Inhibition of corrosion carbon steel in various acid medium by an expired or unused acidity nontoxic drugs *International Journal of Chem Tech Research* **10** 229–37 [http://www.sphinxsai.com/2017/ch_vol10_no3/1/\(229-237\)V10N3CT.PDF](http://www.sphinxsai.com/2017/ch_vol10_no3/1/(229-237)V10N3CT.PDF)
- [14] Srinivasulu A and Kasthuri P K 2017 Study of inhibition and adsorption properties of mild steel corrosion by expired pharmaceutical Gentamicin drug in hydrochloric acid media *Oriental Journal of Chemistry* **33** 2616–24
- [15] Athmani S, Abderrahmane S, Benachour F and Kardas G 2018 A study of the effect of Agave Americana extract inhibitor on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ *Mater. Res. Express* **6** 016504
- [16] Raheem J A 2016 Study of some drugs as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M H₂SO₄ solution *Int J. Curr. Res. Chem. Pharm. Sci* **3** 1–7
- [17] Muthukrishnan P, Jeyaprabha B, Tharmaraj P and Prakash P 2015 Inhibition of the corrosion of mild steel in acidic media by use of a new antipyridine derivative *Research on Chemical Intermediates* **41** 5961–84
- [18] Ade S B, Shitole N V and Lonkar S M 2014 Antibiotic drugs used as metal corrosion inhibitor in various acid medium *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **6** 3642–50 <http://www.jocpr.com/articles/antibiotic-drugs-used-as-metal-corrosion-inhibitor-in-various-acid-medium.pdf>
- [19] Muthukrishnan P, Prakash P, Ilayaraja M, Jeyaprabha B and Shankar K 2015 Effect of acidified feronia elephantum leaf extract on the corrosion behavior of mild steel *Metallurgical and Materials Transactions B* **46** 1448–60
- [20] Shukla S K and Quraishi M A 2010 Cefalexin drug: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution *Mater. Chem. Phys.* **120** 142–7
- [21] Muthukrishnan P, Jeyaprabha B and Prakash P 2017 Adsorption and corrosion inhibiting behavior of Lannea coromandelica leaf extract on mild steel corrosion *Arabian Journal of Chemistry* **10** 2343–54
- [22] Gupta N K, Gopal C S A, Srivastava V and Quraishi M A 2017 Application of expired drugs in corrosion inhibition of mild steel *Int. J. Pharm. Chem. Anal* **4** 8–12
- [23] Fouda A S, Mahmoud W M and Elawayeb K M A 2017 Unused clopidogrel drug as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous media *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **53** 139–49
- [24] Daoud D, Douadi T, Hamani H, Chafaa S and Al-Noaimi M 2015 Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study *Corros. Sci.* **94** 21–37
- [25] Muthukrishnan P, Jeyaprabha B and Prakash B 2013 Corrosion inhibition and adsorption behavior of Setaria verticillata leaf extract in 1M sulphuric acid *J. Mater. Eng. Perform.* **22** 3792–800
- [26] Shukla S K, Singh A K, Ahamad I and Quraishi M A 2009 Streptomycin: a commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution *Mater. Lett.* **63** 819–22
- [27] Solmaz R 2010 Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid *Corros. Sci.* **52** 3321–30
- [28] Yüce A O, Solmaz R and Kardaş G 2012 Investigation of inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on mild steel corrosion in HCl solution *Mater. Chem. Phys.* **131** 615–20
- [29] Fouda A S, El Morsi M A and El Mogy T 2017 Studies on the inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by expired Carvedilol drug *Green Chemistry Letters and Reviews* **10** 336–45
- [30] Shukla S K and Quraishi M A 2009 Cefotaxime sodium: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution *Corros. Sci.* **51** 1007–11
- [31] Solmaz R 2014 Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine *Corros. Sci.* **79** 169–76
- [32] Umoren S A, Banera M J, Alonso-Garcia T, Gervasi C A and Mirifico M V 2013 Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan *Cellulose* **20** 2529–45