

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليدي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie Inorganique**

**Par :**

Youcef labiodh

### **THEME**

---

**Etudes gravimétrique et calculs théorique du furosémide comme  
inhibiteur de corrosion de l'alliage Cu-Zn en solution d'acide nitrique**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

Mr. Farhat Mohmoud	Pr (UAT)	Président
M <sup>me</sup> . Hamdi Fatima Zohra	M.C.B (UAT)	Examinatrice
Mr. Doulache Merzak	M.C.A (UAT)	Examinateur
Mr. Idir Brahim	M.R.B (CRTI)	Encadreur
Mr. Sebiane Sofiane	M.A.A (UAT)	Co-encadreur

*Année Universitaire 2022/2023*

## Remerciements

Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la force et la patience pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon encadreur Mr. IDIR Brahim, (M.R.B) à CRTI de Cheraga et mon Co-encadreur Mr. SEBIANE Sofiane, pour leur disponibilité, leur confiance et leur engagement durant la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par Mr. FERHAT Mahmoud, Professeur à l'UAT, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

J'exprime ma gratitude à Mme. HAMDI Fatma Zohra, M.C.B à l'UAT, membre de jury, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier Mr. DOULACHE Merzak, M.C.A à UAT, membre de jury, pour sa disponibilité à examiner et à juger ce travail.

J'ai une pensée pour l'ensemble de mes ami(e)s, de mes connaissances et de celles et ceux dont le nom ne figure pas sur ces pages

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*  
*Mes Chers parents, que j'aime le plus au*  
*monde*  
*« Que Dieu les protège »*  
*Ma chère femme et à la prunelle de mes yeux*  
*ma fille Rafif*  
*Pour tous les membres de notre grande famille.*

*y-labiodh*

# *Liste des illustrations*

## Liste des Tableaux

Numéro	Titre	Page
<b>Partie I</b>		
Tableau. <b>I.1</b>	Les deux types d'adsorption	9
<b>Résultats et discussions III</b>		
Tableau. <b>III.1</b>	Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du furosémide à 25 C°	17
Tableau. <b>III.2</b>	Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à différentes concentration du furosémide en fonction de température	20
Tableau. <b>III.3</b>	Paramètres thermodynamique d'activation $E_a$ , $\Delta H^\circ_a$ et $\Delta S^\circ_a$ de laiton (Cu-Zn) dans 0.5M HNO <sub>3</sub>	23
Tableau. <b>III.4</b>	Paramètres thermodynamique d'adsorption de laiton (Cu-Zn)	26
Tableau. <b>III.5</b>	Paramètres chimiques du furosémide déduits par (DFT)	29

## Liste des Figures

Numéro	Titre	Page
<b>Partie I</b>		
Fig. I.1	La formule développée de furosémide	13
Fig. I.2	Dispositif expérimental de la méthode gravimétrique	14
<b>Résultats et discussions III</b>		
Fig. III.1	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du furosémide	16
Fig. III.2	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du furosémide	16
Fig. III.3	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du furosémide à différentes températures	18
Fig. III.4	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du furosémide à différentes températures	18
Fig. III.5	Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de furosémide en fonction de la température	19
Fig. III.6	Droites d'Arrhenius pour laiton dans HNO <sub>3</sub> 0.5M	21
Fig. III.7	Droites d'Arrhenius pour l'équation alternative pour le laiton dans HNO <sub>3</sub> 0.5M	22
Fig. III.8	Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'alliage (Cu-Zn)	24
Fig. III.9	Relation entre ln K et 1/T	26
Fig. III.10	Structure optimisée et topologie HOMO et LUMO molécules neutres déduites des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31 G (d, p) en phase aqueuse	28

*Liste des symboles et  
Abréviations*

## Liste des abréviations

$V_{\text{corr}}$	Vitesse de corrosion de métal en absence de l'inhibiteur
$V'_{\text{corr}}$	Vitesse de corrosion de métal en présence de l'inhibiteur
t	Temps ou durée d'immersion
S	Surface soumise au test
$\theta$	Taux d'inhibition
$m_i$	Masse de l'échantillon avant l'immersion dans la solution
$m_f$	Masse de l'échantillon après l'immersion dans la solution
$\Delta m$	Différence de masse
$K_{\text{ads}}$	Coefficient ou constante d'adsorption
E (%)	Efficacité inhibitrice
$C_{\text{inh}}$	Concentration de l'inhibiteur
$E_a$	Energie d'activation
$\Delta H_a$	Enthalpie d'activation
$\Delta S_a$	Entropie d'activation
$\Delta G$	Energie libre d'adsorption
$\Delta H_{\text{ads}}$	Enthalpie d'adsorption
$\Delta S_{\text{ads}}$	Entropie d'adsorption
$E_{\text{HOMO}}$	Energie la plus haute orbitale moléculaire occupée
$E_{\text{LUMO}}$	Energie la plus basse orbitale moléculaire occupée

# *Sommaire*

## Sommaire

	<b>Page</b>
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Partie I : Synthèse bibliographique</b>	
Introduction	2
<b>I.</b> Corrosion des métaux	2
<b>I.1.</b> Définition de la corrosion	3
<b>I.2.</b> Type de corrosion	3
<b>I.3.</b> Les facteurs influençant la corrosion	4
<b>II.</b> Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	6
<b>II.1.</b> Définition	6
<b>II.2.</b> Propriétés et classifications des inhibiteurs de corrosion	6
<b>III.</b> Adsorption des inhibiteurs	7
<b>III.1.</b> Généralités sur l'adsorption	7
<b>III.2.</b> Types d'adsorption	8
Références	10
<b>Partie II : Méthodes expérimentales</b>	
Introduction	12
<b>I.</b> Matériau et milieux d'étude	12
<b>I.1.</b> Matériau	12
<b>I.2.</b> Milieu d'étude et produits utilisés	12
<b>II.</b> Techniques d'évaluation de processus de corrosion	13
<b>II.1.</b> Méthode gravimétrique	13
<b>II.2.</b> Etude théorique (DFT)	14
Références	15
<b>Résultats et discussions</b>	
<b>I.</b> Etude gravimétrique	16
<b>I.1.</b> Effet de concentration du furosémide sur le comportement électrochimique de laiton Cu-Zn en milieu nitrique à 25 C°	16

<b>I.2.</b>	Effet de température sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion du laiton Cu-Zn en milieu nitrique à 0.5 M	17
<b>II.</b>	Grandeurs thermodynamiques	21
<b>II.1.</b>	Détermination de l'énergie d'activation	21
<b>II.2</b>	Isotherme d'adsorption	23
<b>III.</b>	Etude théorique	27
	Conclusion générale	30
	Références	31

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se dégrader. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques, voire biologique, il s'agit de gonflement ou de vieillissement. Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... Les propriétés des matériaux sont alors altérées. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

De nombreuses installations métalliques subissent des endommagements par la corrosion, tels les canalisations de gaz, d'eau, les pipelines, etc., sont détériorés par la corrosion que l'on peut définir comme étant la destruction d'un métal par réaction chimique ou électrochimique. La corrosion uniforme ou généralisée est la forme la plus connue et la plus fréquemment rencontrée.

Les matériaux étant appelés à subir des traitements tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de traces de sels ou d'oxydes. Afin de débarrasser la surface métallique de ces dépôts indésirables (rouille), les pièces métalliques sont immergées dans des bains de décapage, dans lesquels l'attaque acide entraîne aussi bien la dissolution des dépôts que celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal ainsi que la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion sont généralement ajoutés au bain de traitement.

Le développement des inhibiteurs de corrosion des métaux, dans les milieux aqueux et particulièrement dans les solutions acides inorganiques, a suscité depuis de nombreuses années et jusqu'à ce jour, un intérêt considérable de la part aussi bien des chercheurs que des industriels. Le challenge étant d'augmenter au maximum l'efficacité inhibitrice des composés et de diversifier les formulations inhibitrices.

*Partie I*  
*synthèse bibliographique*

## **Introduction**

Les laitons sont des alliages à base de cuivre et de zinc. Ils contiennent de 5 à 45% en poids de zinc et, éventuellement, d'autres éléments tels le plomb, l'étain, le manganèse, l'aluminium, le fer, le silicium, le nickel l'arsenic, qui ajoutés en faibles proportions, sont destinés à améliorer certaines propriétés. Ils sont utilisés sous forme de tôles, bandes, barres, profilés, tubes, fils et pièces moulées. Ils présentent une excellente aptitude à la mise en œuvre, supérieure à la plupart des autres alliages industriels, par tous les procédés tels que matriçage, emboutissage, usinage, frappe à froid.

L'acide nitrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, l'utilisation des solutions anti-rouille ou des inhibiteurs de corrosion

### **I. Corrosion des métaux**

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

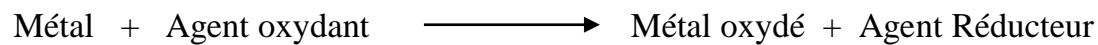
Le développement de moyens et technologies de protection Plus sûres, non nuisibles à l'environnement et économiquement supportables. En outre, ces nouvelles technologies ne devraient pas empêcher le recyclage des produits qu'elles protègent, ni compliquer leur élimination finale. Un autre problème d'envergure est posé par la nécessité d'améliorer la fiabilité des prédictions de la durée de vie des objets et des risques de défaillances prématurées, ces paramètres sont liés à l'ensemble du système, ce qui suggère que la lutte contre la corrosion peut se faire en agissant sur l'un des paramètres de système. Il est alors possible de choisir judicieusement les moyens à mettre en œuvre pour prévenir et lutter efficacement contre la corrosion.

## I.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une dégradation du matériau (interaction ou réduit) par réaction chimique irréversible (selon IUPAC) ou électrochimique (physico-chimique) avec l'environnement [1-2]. On peut la définir aussi par la désintégration des minéraux ou de la zone du métal, et ce qui facilite la corrosion de certains métaux ce sont leurs composants chimiques et la nature des réactions électrochimiques elles-mêmes et d'autres facteurs [2].

La réaction de corrosion due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement [3].

L'oxydation du métal implique la réduction du l'agent oxydant selon la réaction :



## I.2. Type de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion qu'on peut les caractériser selon différents processus:

### a) Corrosion chimique

La corrosion chimique est le résultat d'une réaction hétérogène; est l'attaque directe du métal par son environnement, ce type se développe selon une solution non électrolytique ou par action de gaz (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>) [4].

- Si le réactif est gazeux ou cette corrosion se produise dans un milieu agressif, non conducteur du courant électrique ou à une haute température s'appelée " Corrosion sèche ou corrosion à haute température "[4-5]
- Si l'attaque du métal se fait par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl<sub>4</sub>) peut être considéré comme corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [6].

## b) Corrosion électrochimique

Corrosion électrochimique ou corrosion humide est une réaction électrochimique qui implique un transfert de charge à l'interface entre un conducteur électronique appelé électrode et un électrolyte [7].

Le passage en solution des ions métalliques peut être expliqué par les mécanismes suivants :

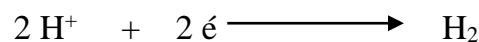
Réaction anodique (oxydation du métal):



Réaction cathodique:

La réaction précédente est nécessairement couplée à une réaction cathodique (réduction) :

En milieu acide :



En milieu basique :



## c) Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particule dans les canalisations enterrées; ce type de corrosion est rencontré dans les installations d'injection d'eau. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types [8]:

Chimique par production de substances corrosives telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  ou d'un acide organique,

Certaines bactéries peuvent réduire les surfaces par l'intermédiaire d'hydrogène, formation des piqûres sur le métal par la différence de concentration d'oxygène.

## I.3. Les facteurs influençant la corrosion

La corrosion résulte des interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement, il s'avère indispensable de mettre au point une méthodologie d'expertise des incidents de corrosion rencontrés et de prendre en compte, en plus des facteurs métallurgiques du métal ou de l'alliage mis en cause, les facteurs relatifs au milieu et ceux correspondant aux conditions locales d'exploitation et aussi du

temps de fonctionnement, donc les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs.

#### ❖ Effet de la température

Du point de vue cinétique, une augmentation de température accroît considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons du milieu acide) sont activés thermiquement. Le courant de corrosion qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température. Dans la pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20C° conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion lorsque l'on est en situation de « corrosion active » [9].

#### ❖ Effet de l'acidité

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser ce film.

Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [10].

#### ❖ Facteurs métallurgiques

La structure et composition du métal, grosseur de grain, procédés d'élaboration, présences ou absences des impuretés, traitement thermique et mécanique.

#### ❖ Effet de temps

Vieillessement, tensions mécaniques, modification des revêtements protecteurs.

#### ❖ Facteurs qui déterminants les conditions de réaction

Le type d'inhibiteur, la nature de matériau utilisé et sa composition, processus d'assemblage, l'état de surface.

#### ❖ Effet des ions en solution

Il est important de noter en premier lieu, que le caractère oxydant de certains ions génère une augmentation du potentiel de la solution, plaçant ainsi le matériau dans son domaine de passivité, en réduisant fortement sa vitesse de corrosion. Les cations présents en solution, ont une influence considérable sur les phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution. En effet, ils peuvent être bénéfiques, c'est-à-dire inhibiteurs

de corrosion, en formant un ou plusieurs produits insolubles adhérant sur la surface du métal [11-12], ou agressifs, car accélérateurs du processus de corrosion, Par la formation d'un ou de plusieurs produits solubles [13]. Certains cations tels que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  Ont des effets antagonistes : ils peuvent se comporter comme des inhibiteurs ou des activant de corrosion selon leurs concentrations [14]. D'autre part, la présence d'anions dans le milieu corrosif est particulièrement importante car elle conditionne la solubilité des produits de corrosion et l'existence de dépôts [15].

## **II. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion**

### **II.1. Définition**

Selon la norme ISO8044, l'inhibiteur de corrosion est défini comme «Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration bien choisie pour son efficacité et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [16].

Un inhibiteur de corrosion est un produit chimique qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (généralement liquide) et qui protège le métal contre la corrosion par formation d'une barrière isolante vis-à-vis du milieu agressif [16].

### **II.2. Propriétés et classifications des inhibiteurs de corrosion**

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [17] :

Abaissier la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.

Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et aux températures d'utilisation.

Être efficace à faible concentration.

Être compatible avec les normes de non-toxicité.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de diverses manières, nous citons les classes les plus importantes :

#### **a) Inhibiteurs organiques**

Ce sont des molécules organiques qui promises à un développement plus que certain en terme d'inhibition de corrosion ; ils possèdent au moins un centre actif susceptible

d'échanger les électrons avec le métal tel que: l'azote, l'oxygène, le phosphate ou le soufre [17].

Les groupements fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont [10]:

Amine (-NH<sub>2</sub>).

Mercapto (-SH).

Hydroxyle (-OH).

Carboxyle (-COOH).

Généralement, l'action inhibitrice de ces composé organique est indépendante aux processus anodiques et cathodiques de corrosion qui sont liées à la formation par adsorption d'une barrière plus au moins continue, mais d'épaisseur fine, qui empêche l'accès de la solution au métal.

### **b) Inhibiteurs inorganiques**

Les inhibiteurs minéraux ou inorganiques sont généralement utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins et plus rarement en milieu acide. Suivant qu'il nécessite plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, ils sont classés en inhibiteurs non passavants ou en inhibiteurs passavants. Les premiers agissent en formant un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds interviennent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [18].

Les cations Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> sont généralement classés dans la catégorie des inhibiteurs minéraux, ainsi que certains anions.

On peut citer aussi comme exemple d'inhibiteurs non passavants : les Phosphates, les poly phosphates, les phosphorâtes, les sels de zinc etc. Les oxo-anions de type XO<sup>4n-</sup>. Tels que les chromates, les tungstates, les vanadates et les molybdates constituent un exemple d'inhibiteurs passavants [19].

## **III. Adsorption des inhibiteurs**

### **III.1. Généralités sur l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface, qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface métal solution ou sur la surface métallique, basé sur les divers types d'interactions entre les molécules inhibitrices et la surface métalliques.

L'information de base sur l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique

peut être fournie par les isothermes d'adsorption. Une isotherme d'adsorption relie la concentration de l'inhibiteur en solution à la quantité d'inhibiteur prise par la surface. L'efficacité d'un inhibiteur, est d'autant plus importante que l'inhibiteur est chimisorbé [20].

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, on cite ici quelques-unes d'entre elles :

Isotherme de Frumkin, isotherme de Temkin, isotherme de Freundlich, isotherme de Flory-Huggins, isotherme de Bockis-Swinkels et l'isotherme de Langmuir. C'est cette dernière qui est la plus couramment utilisée pour l'étude de l'inhibition de la corrosion, elle est donnée par la relation suivante :

$$\theta / (1 - \theta) = KC$$

Où  $\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

$C$  : est la concentration de l'inhibiteur

$K$  : est une constante (qui inclut la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur).

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être utilisée dans le cas où l'adsorption est énergétiquement homogène (tous les emplacements d'adsorption sont équivalents), de sorte que la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur soit indépendante de l'efficacité inhibitrice [21].

### **III.2. Types d'adsorption**

L'action des inhibiteurs dans les solutions aqueuses dépend de leur adsorption sur la surface métallique, ils agissent alors pour ralentir le processus de corrosion. Les inhibiteurs peuvent interagir avec la surface et affecter la réaction de dissolution de plusieurs façons.

Ce phénomène résulte de l'existence des forces à l'interface métal/solution, qui peuvent être de nature physique ou chimique, qui impliquant l'appariation de deux types d'adsorption. Le tableau suivant illustre les différentes caractéristiques de ces deux types d'adsorption.

**Tableau.1** Les deux types d'adsorption

	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
Nature des interactions	Liaisons fortes	Liaisons faibles (force de Vander Waals)
Quantité adsorbée	Formation à la surface d'une monocouche au maximum	Possibilité de formation de plusieurs couches
Caractère de la surface	Hétérogène (les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique)	Plus au moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépassent pas $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$	De 100 à $500 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il ya diffusion dans des micro-pores
Réversibilité du phénomène	Limité	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limité	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

## Références

- [1] M. Smara, C. Zaoui. Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique (DFT), Université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana, p 1-3, 2018.
- [2] A. Popoola, O. Olorunniwo. Corrosion resistance through the application of anti-corrosion coatings. *Developments in corrosion protection*, 2014.
- [3] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux : presses polytechniques et universitaires, romandes*, p 3, 2003.
- [4] T. Attar, Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion du fer pur et de quelques aciers par l'iodure de potassium dans  $H_2SO_4$  0,5M .Mémoire d'ingénieur d'état en génie des procédés, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, Juin 2006.
- [5] R. Gateau, Comportement vis-à-vis de la corrosion à haute température de métaux (Ti,TA6V) revêtus d'aluminure de titane, Université de Bourgogne, p 4, 2010.
- [6] A. Habchi, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu  $H_2SO_4$  20%. Université Kasdi Merbah Ouargla, p 4, 2013.
- [7] I. Belfilali, Synthèse, caractérisation, tests catalytiques et étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés dérivés de l'histamine en milieu acide chlorhydrique. Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, p 126, 2014.
- [8] D. Hron, Contribution à l'étude des phénomènes de Bio-corrosion des matériaux métalliques, p 45, 2004.
- [9] M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 1.
- [10] J.G.N. Thomas, 5th Europ. Symp. Corros. Inh. Ann. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [11] C. Fiaud. C. Lemaitre, N. Pebère, G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion*, Herm. Sci. Pub. Paris, (2002) 255.
- [12] A. Lukomska, J. Sobokowski, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 95.
- [13] M.A. Amin, S.S. Abed EL-Rehim, E.E.F.EL-Sherbini, R. S. Bayoumi, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3588.
- [14] H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin, *Electrochim. Acta.* 5(2007) 6359.
- [15] H. A. Sokhabi, M. Es'haghi, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 267.

- [16] S. Audisio, G. Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels. presses polytechniques et universitaires romandes, p 213, 2010.
- [17] P. B. bach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, villeurbanne, p16, 2005.
- [18] Fiaud, C., *traité matériaux métalliques*, M160, Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [19] Nancollas, G. H., Corrosion, Vol. 39 1983.
- [20] E.E. Oguzie, Chem. Eng. Commun. 196 (2009) 591.
- [21] N. Eldakar, K. Nobe, Corros. 32 (1976) 238.

*Partie II*

*Méthodes Expérimentales*

## **Introduction**

Les phénomènes de corrosion sont souvent plus complexes où ils nécessitent l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales, théorique et analyse de surface pour estimer la vitesse de corrosion et comprendre le mécanisme de dissolution métallique [1].

Les techniques gravimétrique et théorique (DFT), sont présentées de manière à souligner leur intérêt, leur pertinence dans cadre de l'étude de processus de corrosion.

## **I. Matériau et milieux d'étude**

### **I.1. Matériau**

Le laiton est un alliage non ferreux constitué de cuivre et de zinc avec des portions qui peuvent varier. Selon sa composition, d'autres noms lui sont attribués : tombac, archal, bronze, etc....

Le zinc est utilisé dans le laiton afin de réduire la température du point de fusion du métal et sa conductivité électrique. Il permet également d'augmenter aussi sa résistance mécanique. Mais le laiton peut aussi contenir d'autres éléments en quantités très faibles tels que le chrome, l'étain, le soufre et le manganèse etc....

Le matériau utilisé dans cette étude est le laiton 60Cu-40Zn.

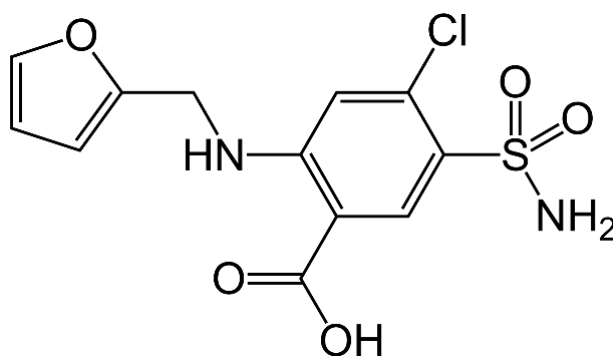
L'électrode de travail est constituée par un échantillon de l'alliage 60Cu-40Zn sous forme cylindrique d'une surface d'attaque uniforme.

### **I.2. Milieu d'étude et produits utilisés**

Le matériau considéré, a été étudié au contact d'une solution acide  $\text{HNO}_3$  de concentration 0.5 N, obtenue par dilution avec de l'eau distillée, de l'acide concentré  $\text{HNO}_3$  à 69% de marque (SIGMA-ALDRICH) et la solution est naturellement aérée.

**Le furosémide** fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'organisation mondiale de la santé depuis l'année 2013 [2]. Le furosémide est un diurétique de l'anse, il peut s'administrer par voie orale ou en intraveineuse. Dans ce dernier cas, il peut être donné en injection fragmentée ou en perfusion continue.

Dans notre étude nous avons utilisé ce médicament afin de prévoir son effet sur le comportement électrochimique de laiton 60Cu-40Zn.



**Fig.1** La formule développée de furosémide

Nom commerciale : Furozal (SAIDAL)

Formule chimique :  $C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$

Masse molaire : 330.744 g/mol

## II. Techniques d'évaluation de processus de corrosion

### II.1. Méthode gravimétrique

La gravimétrie qui est une méthode ancienne de mesure directe, présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de processus de dissolution. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps d'immersion  $t$  dans une solution corrosive. Le taux de corrosion est donné par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

Ou :

$V_{\text{corr}}$  : Vitesse de la corrosion ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ),

$S$  : Surface active soumise au test en ( $\text{cm}^2$ ),

$t$  : Temps de l'expérience en (h),

$\Delta m$  : différence de masse en (mg),  $\Delta m = m_i - m_f$

L'efficacité inhibitrice d'un composé est donnée par la relation suivante :

$$E\% = \frac{V_{\text{corr}} - V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad (2)$$

Ou  $V_{\text{corr}}$  et  $V'_{\text{corr}}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion de métal en absence et en présence de l'inhibiteur.



**Fig.2** Dispositif expérimental de la méthode gravimétrique

Cette méthode consiste à peser les échantillons, ensuite chaque échantillon a été immergé verticalement dans un bécher contenant 150 ml de solution corrosive sans inhibiteur ou avec inhibiteur, le tout est plongé dans un bain marré a une température bien définie ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Après une durée (2 h), les échantillons sont retirés de la solution décapée à l'aide de l'acide nitrique 4 N, rincés par l'eau distillée et sécher à l'acétone. Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque solution.

## II.2. Etude théorique (DFT)

Les calculs de chimie quantique ainsi que les différentes représentations schématiques ont été réalisés, en utilisant le programme SPARTAN 08 [3]. La structure géométrique des molécules étudiées est obtenue par une optimisation globale en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p) en phase aqueuse [4]. Les paramètres de chimie quantique à savoir : le gap énergétique ( $\Delta E$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée ( $E_{HOMO}$ ) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée ( $E_{LUMO}$ ) en utilisant l'équation suivante [5]:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3)$$

## Références

- [1] A.Habchi, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%. [en ligne], Thèse de master académique en chimie appliquée. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. Disponible sur <<http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/1532>>, 2013.
- [2] R.G .Buchhet, A compilation of corrosion potentiels reported for intermetallic phase in aluminum alloys, J,Electrochem .soc, 1995
- [3] P. Wipf, T. Mo, S.J. Geib, D. Caridha, G.S. Dow, L. Gerena, N. Roncal, E. E. Milner. *Org. Biomol. Chem.* 7 (2009) 4163.
- [4] M. Qasim, L. Gorb, D. Magers, P. Honea, J. Leszczynski, B.Moore, L.Taylor, M. Middleton, *J. Hazard. Mater.*167 154–163. (2009)
- [5] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793.

*Résultats et Discussions*  
*III*

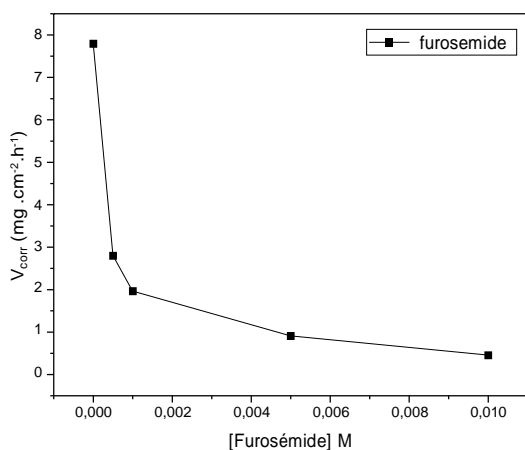
Cette partie est consacrée à l'étude par la technique gravimétrique de l'effet de milieu électrolytique d'acide nitrique sur le comportement à la corrosion de laiton Cu-40Zn. L'effet d'élévation de la température a également été examiné, dans le milieu acide agressif à la concentration 0.5M dans l'intervalle [25°C-55°C]. Enfin, on établit la relation donneur-accepteur entre les molécules du furosémide et la surface du laiton à l'aide de calcul des paramètres théoriques par DFT.

## I. Etude gravimétrique

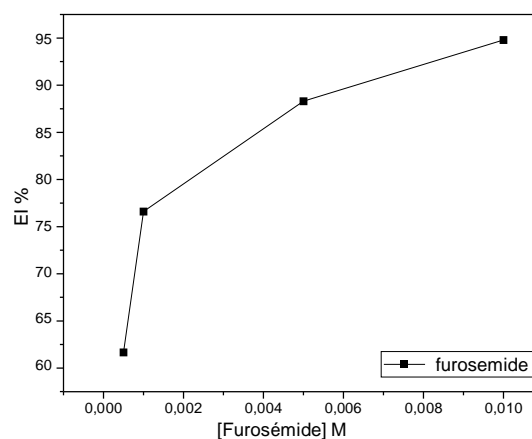
### I.1. Effet de concentration du furosémide sur le comportement électrochimique de laiton Cu-Zn en milieu nitrique à 25 C°

La figure (1) présente l'influence de la concentration du furosémide sur la résistance à la corrosion de laiton (60Cu-Zn40) à 25°C. Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de la molécule inhibitrice, elle atteint une valeur minimale, 0.4549 mg.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, correspond à une concentration de 10<sup>-2</sup> M en inhibiteur.

Par contre, la figure (2) montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et elle atteint une valeur maximale, 94.81%, à la concentration optimale en inhibiteur (furosémide) qui correspond à 10<sup>-2</sup> M.



**Fig.1** Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du furosémide



**Fig.2** Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du furosémide

D'après les résultats présentés dans le tableau 1, la vitesse de corrosion du laiton diminue et à mesure que la concentration de l'inhibiteur, Furosémide, augmente,

elle passe de  $V_{\text{corr}} = 2.80 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a la concentration  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en furosémide à  $V_{\text{corr}} = 0.4549 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a la concentration  $10^{-2} \text{ M}$ .

Nous constatons que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de dissolution de l'alliage Cu-Zn, cette diminution de  $V_{\text{corr}}$  est probablement due à l'adsorption des molécules inhibitrice de furosémide sur la surface métallique de laiton testé.

**Tableau.1** Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du furosémide à  $25 \text{ C}^{\circ}$

C (M)	Furosémide		
	$\Delta m$ (g)	$V_{\text{corr}}$ ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	EI %
Blanc	0.0308	7.7954	/
$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	0.0117	2.80	61.68
$10^{-3} \text{ M}$	0.0082	1.9635	76.62
$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0.0038	0.9099	88.31
$10^{-2} \text{ M}$	0.0019	0.4549	94.81

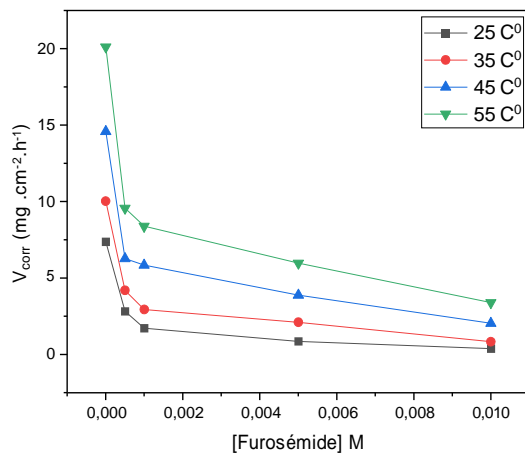
## I.2. Effet de température sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion du laiton Cu-Zn en milieu nitrique à 0.5 M

Lors des décapages acides, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides. Or, ces traitements chimiques sont habituellement effectués à des températures élevées. La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application.

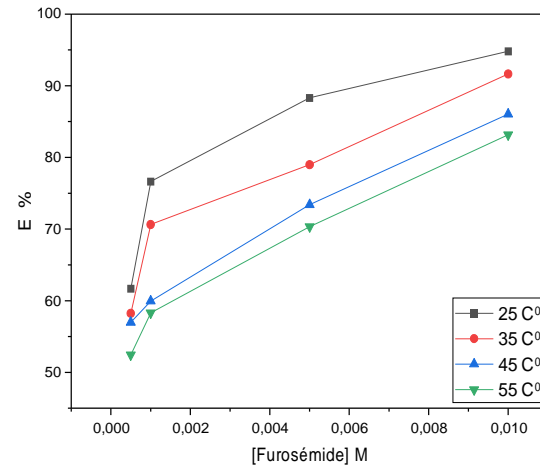
Dans le but de déterminer l'effet de ce paramètre sur l'effet d'addition du furosémide au milieu électrolytique, des essais de perte de masse ont été effectués dans la gamme de températures de  $25$  à  $55^{\circ}\text{C}$ , pour le laiton Cu-40Zn immergé dans une solution de  $\text{HNO}_3$  0,5 N à différentes concentrations de l'inhibiteur testé.

La figure (3) indique l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température et à différentes concentrations de furosémide allant de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $10^{-2} \text{ M}$ . On

remarque la valeur de la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température d'essai. Ainsi, elle atteint une vitesse maximale ( $9.5661 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), en présence de furosémide à la concentration de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  et à la température  $55 \text{ C}^\circ$ .



**Fig.3** Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du furosémide à différentes températures



**Fig.4** Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du furosémide à différentes températures

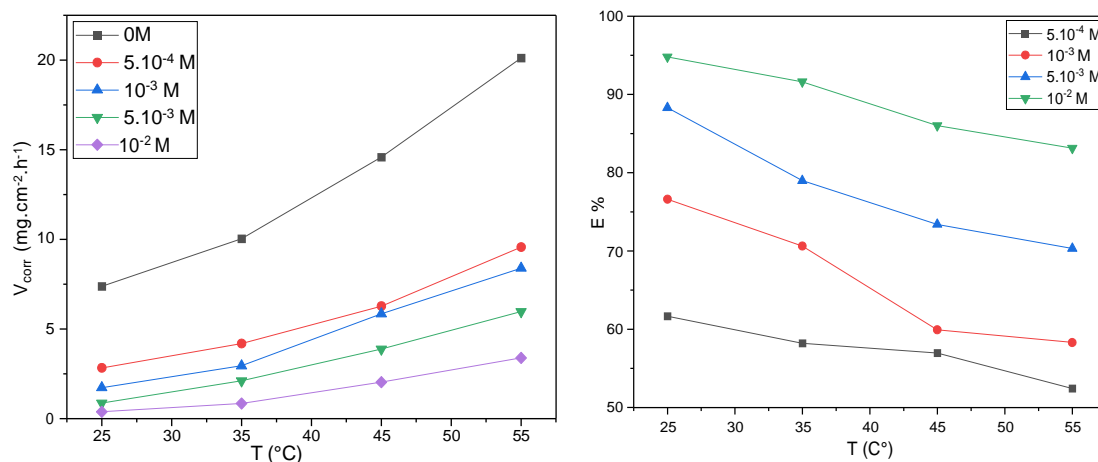
La figure (4) montre que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température, elle passe de 94.81% à  $25 \text{ C}^\circ$  à 83.16% à  $55 \text{ C}^\circ$ . Mais ce taux d'inhibition obtenue à  $55 \text{ C}^\circ$  (83.16 %) reste considérablement important, ce que reflète la possibilité de protection de la surface du laiton par le furosémide même à des températures plus élevée.

Cette augmentation de vitesse de dissolution du laiton met en évidence l'effet accélérateur, exercé par l'élévation de la température sur le processus de corrosion et de l'inhibition de la corrosion, sans et en présence de furosémide en milieu nitrique, peut être interprétée par une augmentation de l'air active du l'alliage qui est due à la désorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface métal solution. Donc l'augmentation de la vitesse de corrosion de laiton (Cu-Zn40) en fonction de la température peut confirmer la dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température [1].

Une autre manière d'illustré l'évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité

inhibitrice en fonction de la température.

La figure (5) met en évidence la variation de la vitesse de corrosion de laiton Cu-40Zn immergé dans la solution d'acide HNO<sub>3</sub> 0,5N en fonction de la température de milieu.



**Fig.5** Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de furosémide en fonction de la température

L'examen des courbes (Fig.5) met en évidence l'effet accélérateur, exercé par l'élévation de la température. En effet, on aperçoit que la vitesse de corrosion du laiton en milieu HNO<sub>3</sub> seul augmente rapidement avec l'accroissement de température et elle atteint une valeur maximale qui égale  $20.1139 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  correspond à la valeur de température  $55^{\circ}\text{C}$  (Tab.2). En présence de furosémide, la vitesse augmente avec l'augmentation de la température mais elle reste inférieure à celle en présence d'acide seul. De manière générale, ces résultats confirment que la température accélère le processus de corrosion.

On conclue que la température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un métal dans un milieu corrosif, du fait que différents changements se produisent sur la surface métallique : l'équilibre de processus adsorption-désorption des molécules inhibitrices ainsi qu'un probable réarrangement ou décomposition des molécules d'inhibiteur et aussi influe sur l'interaction métal/solution [2-3].

**Tableau.2** Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice à différentes concentration du furosémide en fonction de température

Température	C (M)	furosémide		
		$\Delta m$ (g)	$V_{corr}$ (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E%
25°C	Blanc	0.0308	7.3751	/
	5.10 <sup>-4</sup>	0.0118	2.8255	61.68
	10 <sup>-3</sup>	0.0072	1.7240	76.62
	5. 10 <sup>-3</sup>	0.0036	0.8620	88.31
	10 <sup>-2</sup>	0.0016	0.3831	94.81
35°C	Blanc	0.0419	10.0335	/
	5.10 <sup>-4</sup>	0.0175	4.1904	58.22
	10 <sup>-3</sup>	0.0123	2.9452	70.63
	5. 10 <sup>-3</sup>	0.0088	2.1071	78.99
	10 <sup>-2</sup>	0.0035	0.8380	91.64
45°C	Blanc	0.0609	14.5826	/
	5.10 <sup>-4</sup>	0.0262	6.2736	56.97
	10 <sup>-3</sup>	0.0244	5.8426	59.93
	5. 10 <sup>-3</sup>	0.0162	3.8791	73.39
	10 <sup>-2</sup>	0.0085	2.0353	86.04
55°C	Blanc	0.0840	20.1139	/
	5.10 <sup>-4</sup>	0.0399	9.5661	52.44
	10 <sup>-3</sup>	0.0350	8.3854	58.31
	5. 10 <sup>-3</sup>	0.0249	5.9677	70.33
	10 <sup>-2</sup>	0.0141	3.3871	83.16

## II. Grandeurs thermodynamiques

### II.1. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation de processus de corrosion et de l'inhibition de la corrosion est déterminée en utilisant les résultats obtenue par la méthode de perte de masse.

D'un point de vue théorique la loi d'Arrhenius s'écrit comme suit [4] :

$$V_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\ln(V_{corr}) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln K \quad (2)$$

$V_{corr}$  : Vitesse de corrosion ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ),

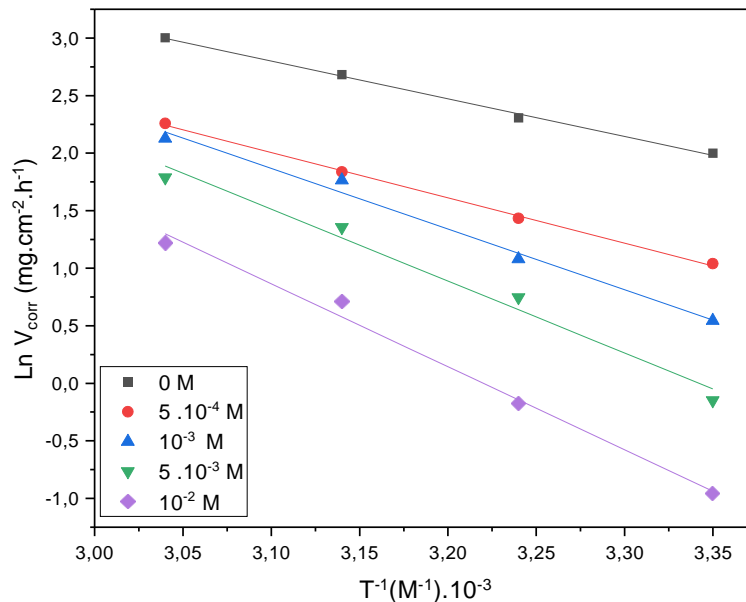
$K$  : Constante pré-exponentielle d'Arrhenius,

$R$  : Constante universelle des gaz parfaits ( $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),

$E_a$  : Energie d'activation du processus de corrosion,

$T$  : température (K).

Le tracé de la variation du logarithme  $\ln V_{corr}$  en fonction de l'inverse de la température correspondant aux solutions à blanc et inhibitrices est représenté par des droites avec un coefficient de corrélation de 0.99 (Fig.6) et la pente correspond à  $-E_a/R$ .



**Fig.6** Droites d'Arrhenius pour laiton dans  $\text{HNO}_3$  0.5M

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie ( $\Delta H_a$ ) et de l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ) selon les équations suivantes [5]:

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) + \exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = \ln\frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (4)$$

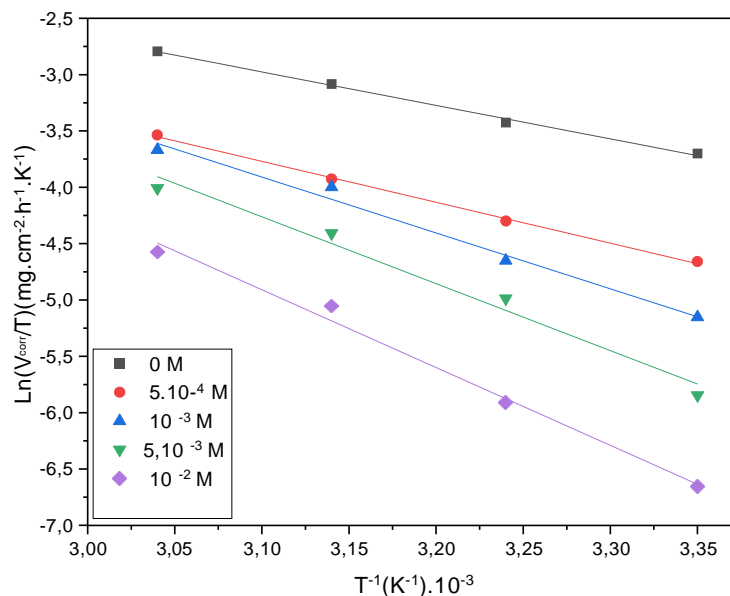
$h$  : Constante de Planck ( $h=6.6252 \cdot 10^{-34}$  J.s),

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $N=6.023 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>),

$\Delta S_a^\circ$ : Entropie d'activation,

$\Delta H_a^\circ$  : Enthalpie d'activation.

La variation  $\ln(V_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température est représentée par une droite Figure (7) : ayant pour pente ( $-\Delta H_a^\circ/R$ ) et pour ordonnée à l'origine ( $\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R$ ).



**Fig.7** Droites d'Arrhenius pour l'équation alternative pour le laiton dans HNO<sub>3</sub> 0.5M

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'activation ( $E_a$ ), ( $\Delta H_a^\circ$ ) et ( $\Delta S_a^\circ$ ) sont données dans le tableau (3). Les valeurs de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) en présence de différentes concentrations de furosémide sont supérieures aux valeurs de la solution acide seule, ainsi que le signe positif des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) reflète la nature endothermique du processus de dissolution de laiton (Cu-Zn) en milieu nitrique.

**Tableau.3** Paramètres thermodynamique d'activation  $E_a$ ,  $\Delta H^{\circ a}$  et  $\Delta S^{\circ a}$  de laiton (Cu-Zn) dans 0.5M HNO<sub>3</sub>

C (M)	Furosémide		
	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Blanc	27.27	24.69	- 52.64
5.10 <sup>-4</sup> M	32.74	30.17	- 63.01
10 <sup>-3</sup> M	47.62	41.24	- 95.20
5. 10 <sup>-3</sup> M	51.91	49.34	- 118.34
10 <sup>-2</sup> M	59.94	57.37	- 137.86

Les valeurs de l'énergie d'activation obtenue en présence de Furosémide sont supérieures aux valeurs d'énergie d'activation dans la solution acide seule. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de furosémide s'approprie à la physisorption sur la surface de laiton (Cu-Zn) [6].

La valeur de ( $\Delta S_a$ ) pour la solution exempte d'inhibiteur est inférieure à celles obtenue en présence de furosémide. Ce phénomène est attribué à la diminution du nombre de réactants, en passant des réactifs au complexe activé ainsi qu'à la diminution du désordre à la surface de laiton (Cu-Zn) en présence des molécules inhibitrices.

## II.2. Isotherme d'adsorption

Le comportement des molécules de furosémide à agir sur la surface de l'alliage dépend de leurs interactions avec la surface métallique, qui peut s'effectuer de deux manières. En effet, en solution acide la forme cationique peut interagir avec le métal chargé négativement par le biais de forces électrostatiques; c'est la physisorption.

L'adsorption peut également se produire directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur- accepteur » entre les électrons  $\pi$  du cycle aromatique et les orbitales « d » non saturées du métal [7]; il s'agit de la chimisorption.

Les isothermes d'adsorptions, sont un outil très important pour l'identification du type d'interactions qui s'établit entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Afin de décrire l'isotherme correspondante à l'adsorption de la Furosemide

sur la surface de laiton (Cu-Zn), il existe plusieurs modèles d'isothermes : Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, Bockis-Swinkels et celle de Langmuir.

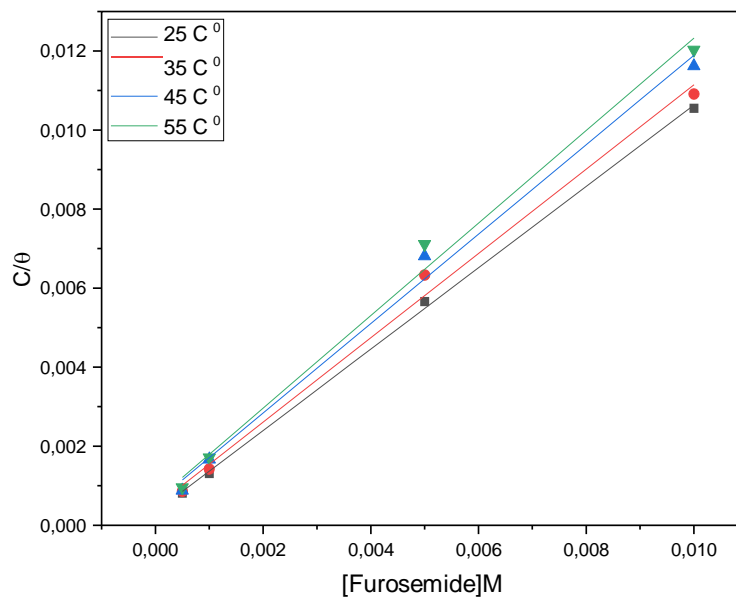
Afin de déterminer le type d'isotherme correspondante à l'adsorption de furosémide, les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ), relié à l'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ), ont été déterminées en utilisant la relation ci-dessous :

$$\theta = EI\% / 100 \quad (5)$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ), obtenues par la méthode de perte de masse, correspondant aux différentes concentrations de furosémide à différentes températures ( $25^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$ ), ont été utilisées pour tracer les isothermes d'adsorption. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour identifier parmi toutes les isothermes d'adsorption, celle qui corrèle le mieux les résultats expérimentaux obtenus. Le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir et le tracé des courbes est modélisé selon la relation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (6)$$

Où  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption de l'inhibiteur. Le tracé des courbes ( $C/\theta$ ) en fonction de ( $C$ ) est représenté par des lignes droites, indiquant que l'adsorption de la Furosémide est décrite par l'isotherme de Langmuir, comme illustré dans la figure (8).



**Fig.8** Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'alliage (Cu-Zn)

La figure (8) illustre la linéarité de la variation du rapport  $C_{inh}/\theta$  en fonction de  $C_{inh}$ , indique que le processus d'adsorption de furosémide, sur la surface de laiton en milieu nitrique 0.5 N, est rigoureusement décrit par l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La pente de chacune des droites est proche de 1, indiquant que les molécules inhibitrices interagissent de manière significative avec la surface de l'alliage (Cu<sub>6</sub>Zn), en formant un film inhibiteur protecteur [8]

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), qui peut être utilisée pour décrire la stabilité de la liaison d'adsorption entre le composé et le métal, est reliée à la constante d'adsorption ( $K_{ads}$ ) par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - RT \ln 55,5 K_{ads} \quad (7)$$

Où: La valeur de 55.5 correspond au nombre de moles d'eau par litre.

**R** : Constante des gaz parfaits en ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),

**T** : Température en (K),

**K<sub>ads</sub>** : Constante d'adsorption.

L'enthalpie et l'entropie standard d'adsorption sont des paramètres important pour comprendre les interactions à l'interface métal/solution. L'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) est calculée par l'équation Van't Hooff :

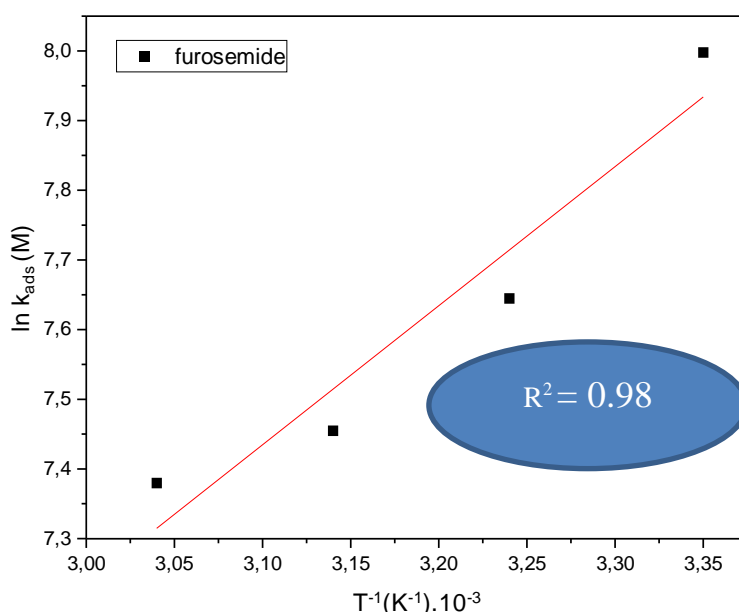
$$\ln K_{ads} = - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \text{Constant} \quad (8)$$

La figure (9) représente une ligne droite du rapport  $\ln K_{ads}$  par rapport  $1/T$  et la pente de la droite est égal a ( $-\Delta H^{\circ}_{ads} / R$ ). L'entropie d'adsorption ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) est calculée ont utilisons l'équation de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \quad (9)$$

Les paramètres thermodynamique d'adsorptions obtenues sont rassemblés dans le tableau (4).

Il est généralement admis que les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  atteignant les  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sont significatives d'une adsorption physique, par conséquent l'inhibition se produit via des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé [9]. En revanche, les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), d'environ  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou plus négatives, sont relatives à une chimisorption, résultant du partage de charge ou du transfert d'électrons des molécules d'inhibitrices vers la surface du métal [10].



**Fig.9** Relation entre  $\ln K$  et  $1/T$

Les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) obtenues sont comprises entre  $-29,76 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $-31,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ainsi elles sont dans l'intervalle des interactions électrostatiques et chimiques. Ces résultats plaident en faveur d'une adsorption mixte, où la physisorption est prédominante, mais les deux phénomènes d'adsorption contribuent à l'ensemble du processus d'adsorption [11]. La valeur négative de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) traduit la spontanéité du processus d'adsorption des molécules de furosémide sur la surface de laiton (Cu-Zn).

**Tableau.4** Paramètres thermodynamique d'adsorption de laiton (Cu-Zn)

Inhibiteur	T (K)	$K_{ads}$ ( $M^{-1}$ )	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ ( $KJ.mol^{-1}$ )	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ ( $KJ.mol^{-1}$ )	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ ( $J.mol^{-1}$ )	$R^2$
Furosémide	298	2976	-29.76	-16.60	44.16	0,99
	308	2092	-29.86		43.05	0,99
	318	1730	-30.33		43.17	0,99
	328	1605	-31.08		44.14	0,99

La valeur négative de ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) indique que l'adsorption du Furosémide sur la surface du laiton est un processus exothermique. Les valeurs de ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) pour le furosémide sont positives, indiquant que le désordre est réduit, causé par la désorption des molécules d'eau sur la surface du laiton sont remplacé par l'adsorption des molécules de furosémide.

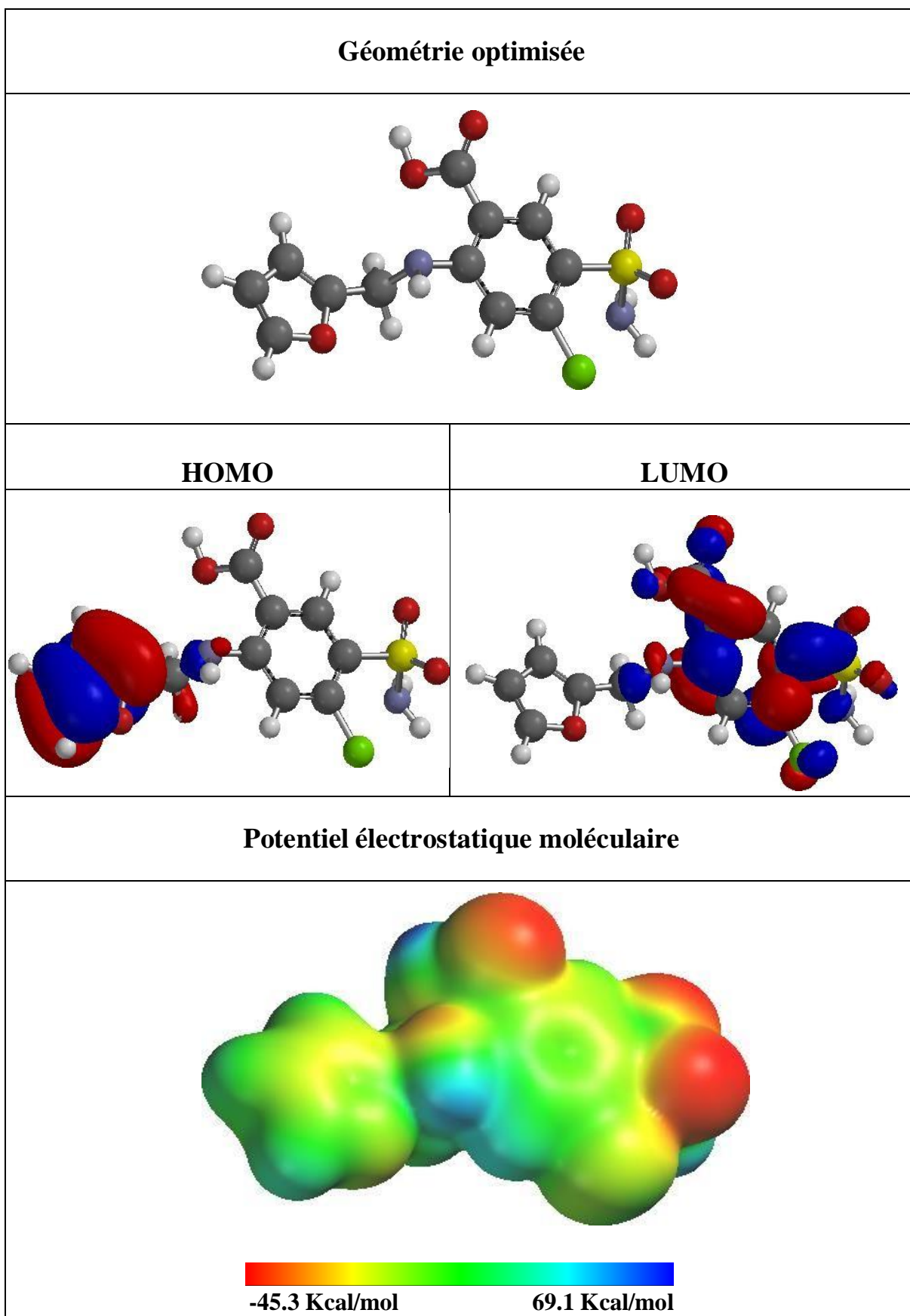
### III. Etude théorique

Les calculs de la chimie quantique se sont avérés être un moyen très pertinent pour comprendre la réactivité des molécules inhibitrices de corrosion des matériaux métalliques. Ainsi, une approche théorique a été entreprise afin d'étudier la relation entre la structure de furosémide et le type d'interaction à surface du laiton. Les paramètres structurels, tels que l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée ( $E_{\text{HOMO}}$ ), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée ( $E_{\text{LUMO}}$ ), le gap énergétique  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ , le moment dipolaire ( $\mu$ ) ont été calculés et répertoriés dans le tableau 5. Les structures moléculaires optimisées et les distributions des orbitales moléculaires frontières sont illustrées dans la figure 10.

La réactivité des molécules de furosémide est étroitement liée à l'énergie de leurs orbitales moléculaires de frontières ( $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$ ). En effet, plus l'énergie HOMO de furosémide est élevée, plus sa capacité à donner des électrons à l'orbitale-d inoccupée du métal est élevée, entraînant une inhibition de la corrosion très efficace. Par ailleurs, plus  $E_{\text{LUMO}}$  est faible, plus l'inhibiteur accepte aisément les électrons du métal. La différence entre les énergies LUMO et HOMO est un autre facteur important à prendre en compte. En effet, les faibles valeurs de l'écart d'énergie ( $\Delta E$ ) présagent d'un bon taux d'inhibition, car l'énergie d'ionisation, nécessaire pour éliminer un électron de la dernière orbitale occupée, sera faible [7,12].

La figure (10) met en évidence la planéité des molécules de furosémide, ce qui favoriserait un recouvrement plus important de la surface métallique de laiton (Cu-Zn) par ce composé pharmaceutique, en formant un film protecteur adhérent, limitant tout contact entre la surface métallique du laiton et le milieu corrosif.

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) est liée à la capacité d'une molécule à donner des électrons aux orbitales métalliques vides, tandis que l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) représente la capacité de la molécule à accepter des électrons provenant d'orbitales métalliques remplies.



**Fig.10** Structure optimisée et topologie HOMO et LUMO des molécules neutres déduites des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31 G (d, p) en phase aqueuse

Le potentiel moléculaire électrostatique (MEP), illustré dans la figure (10), est une méthode visuelle qui permet de distinguer l'emplacement de la densité électronique. Différentes couleurs sont distinguées sur les cartes, où le rouge représente la zone de potentiel négatif, associé aux sites réactifs électrophiles, la couleur bleue correspond à la zone de potentiel positif et représente le centre approprié aux attaques nucléophiles [13]. La région de couleur rouge, des molécules de furosémide, s'est concentrée principalement sur les hétéroatomes, Cette représentation sépare la densité électronique et les surfaces de potentiels électrostatiques avec clarté et compacité.

**Tableau.5** Paramètres chimiques du furosémide déduits par (DFT)

	<b>Furosémide</b>
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-5.94
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-1.42
<b>GAP(E<sub>LUMO</sub>-E<sub>HOMO</sub>) (eV)</b>	4.52
<b>Dipole (Debye)</b>	7.11

L'influence de l'évolution du moment dipolaire ( $\mu$ ) sur l'efficacité d'inhibition peut être interprétée de différentes manières. Certaines études suggèrent qu'une faible valeur du moment dipolaire entraîne l'accumulation de molécules à la surface du métal, ce qui favorise une meilleure inhibition de la corrosion [14], tandis que d'autres investigations stipulent qu'une valeur élevée du moment dipolaire conduit à des interactions entre molécules sur la surface, par conséquent une amélioration de l'inhibition [15].

Dans le présent travail, la molécule de furosémide présente une valeur élevée de ( $\mu$ ), ce qui est cohérent avec la deuxième explication, indiquant des interactions plus fortes d'espèces de film inhibiteur.

Une bonne corrélation est établie entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques. En fait, la molécule furosémide a la plus forte tendance à donner des électrons et de ce fait elle inhibe efficacement la corrosion de laiton dans une solution électrolytique d'acide nitrique à 0.5 N. Cette observation corrobore bien les résultats de l'étude gravimétrique.

# **Conclusion générale**

## **IV**

L'objectif assigné à ce travail est l'étude au moyen de la méthode gravimétrique la corrosion et l'inhibition de la corrosion du laiton (Cu-Zn) dans une solution électrolytique d'acide nitrique 0.5 N.

Les principaux résultats issus de cette étude sont consignés ci-dessous:

L'élévation de la température fait croître la vitesse de corrosion de laiton (Cu-Zn) étudié, dans l'acide nitrique.

La méthode gravimétrique révèle des valeurs de la vitesse de corrosion de plus en plus faibles, lorsque la concentration de furosémide croît, le pouvoir inhibiteur a atteint une valeur maximale 94,81 % pour une concentration de  $10^{-2}$ M à 25 °C.

L'isotherme de Langmuir a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques ainsi que le type d'adsorption. Deux types d'interaction contribuant au processus d'adsorption, la physisorption et la chimisorption.

Toutes les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  sont négatives, indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption du furosémide.

L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température ce que reflète le caractère physique de l'adsorption des molécules du furosémide.

Les paramètres thermodynamiques d'activation confirment le caractère d'adsorption physique de processus d'inhibition du furosémide.

Les paramètres quantiques obtenus par (DFT) présentent une bonne corrélation avec la performance d'inhibition du furosémide et corroborent avec les résultats de la perte de masse.

Pour mieux comprendre les phénomènes d'inhibition de la corrosion, d'autres méthodes électrochimiques plus élaborées telles que la polarisation potentiodynamique et l'impédance électrochimique, ainsi que des examens de surface plus approfondis, permettant la caractérisation des différents produits de corrosion et des dépôts, sont nécessaires pour mieux appréhender les mécanismes complexes d'action des inhibiteurs de corrosion.

## Références

- [1] T. Attar, L. Larabi, Y. Harek. Inhibition effect of potassium iodide on the corrosion of carbon steel (XC38) in acidic medium. *International Journal of Advanced Chemistry*, 2014, 139-142.
- [2] M. H Wahdan, A.A. Hermas, M.S. Morad, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 11
- [3] M.M. Singh, A. Gupta, *Bull. Electrochem.* 12 (1996) 511.
- [4] T. Attar, A. Benchadli, E. Choukchou-Braham. Corrosion inhibition of carbon steel in perchloric acid by potassium iodide. *International Journal of Advanced Chemistry*, 2019, 35-41.
- [5] P. Bommersbach. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, p 16, 2005.
- [6] A.D. McNaught, A. Wilkinson. *Blackwell Adsorption" iupac. Compendium of chemical terminology*, 2nd ed. (The "gold book"). Scientific publications, Oxford (1997).
- [7] H. Lgaz, I. M. Chung, R. Salghi, I.H. Ali, A. Chaouiki, Y. El Aoufir, M.I. Khan, *Appl. Surf. Sci.* 463 (2019) 647–658.
- [8] A. M. Badiea, K. N. Mohana, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2231–2241.
- [9] A. A. El-Awady, B. A. Abd-El-Nabey, S. G. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2149–2154.
- [10] I. B. Obot, N.O Obi-Egbedi, E.E Ebenso, A.S. Afolabi and E.E. Oguzie, *Res. Chem. Intermed.* 39 (5) (2013) 1927–1948.
- [11] M. Abdeli, N. P. Ahmadi, R. A. Khosroshahi, *J. Solid. Stat. Electrochem.* 15 (2011) 1867–1873.
- [12] S. Kaya, P. Banerjee, S.Kr. Saha, B. Tüzün, C. Kaya, *RSC. Adv.* 6 (2016) 74550-74559
- [13] L. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, *J. Taiwan. Inst. Chem E.* 68 (2016) 461–480.
- [14] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvand Avei, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 239–252.
- [15] N.A. Wazzan, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 291–308.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة سلوك تآكل خليط معدني (Cu-Zn) مبدئياً ، عن طريق تقنية الفرق الكتلي في محلول حمض النتريك ذو تركيز 0.5 نضامي في غياب ووجود فوروسيميد كمثبط للتآكل.

تطرقنا في هاذ العمل الي دراسة تأثير درجة الحرارة على مقاومة التآكل للسبيكة (Cu-Zn) في  $\text{HNO}_3$  ذو تركيز 0.5 نضامي ، من أجل تحديد الثوابت الديناميكية الحرارية للتنشيط ، مثل طاقة التنشيط ( $\Delta E_a$ ) ، المحتوى الحراري للتنشيط ( $\Delta H_a$ ) و انتروبيا التنشيط ( $\Delta S_a$ ).

من خلال الدراسة المختلفة من أجل تحديد نوع عملية الادمصاص (الفيزيائية أو الكيميائية) المعنية ، وبالتالي حساب الثوابت الادمصاص مثل ( $\Delta G$ ) و ( $\Delta H_{ads}$ ) و ( $\Delta S_{ads}$ ) للتأكد. نوع عملية الادمصاص لجزيئات الفوروسيميد على سطح خليط معدني (Cu-Zn). في النهاية ، تم إجراء الحسابات النظرية (DFT) من أجل فهم كامل لعملية ادمصاص جزيئات فوروسيميد على خليط معدني.

**الكلمات المفتاحية:** Cu-Zn ، حمض النتريك ، تثبيط التآكل ، فوروسيميد

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement à la corrosion du laiton (Cu-Zn) initialement, au moyen de la technique gravimétrique, dans une solution électrolytique d'acide nitrique à 0,5 N en l'absence et en présence de furosémide comme inhibiteur de corrosion.

Ce travail a débuté par l'étude de l'effet de la température sur la résistance à la corrosion du l'alliage (Cu-Zn) dans  $\text{HNO}_3$  à 0,5 N, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'activation, tels que l'énergie d'activation ( $\Delta E_a$ ), l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ).

Cette investigation a été complétée par l'étude de différentes isothermes afin de déterminer le type de processus d'adsorption (physique et/ou chimique) mis en jeu, calculant ainsi les paramètres d'adsorption tels que ( $\Delta G$ ), ( $\Delta H_{ads}$ ) et ( $\Delta S_{ads}$ ) pour confirmer le type de processus d'adsorption des molécules de furosémide sur la surface du laiton (Cu-Zn). Au final, des calculs théoriques (DFT) ont été effectués afin de bien comprendre processus d'adsorption des molécules de furosémide sur la surface du laiton.

**Mots clés :** Cu-Zn, Acide nitrique, Corrosion-Inhibition, Furosémide

## **Abstract**

The objective of this work is to study the corrosion behavior of brass (Cu-Zn) initially, by means of gravimetric technique, in an electrolytic solution of nitric acid at 0.5 N in the absence and in the presence of furosemide as a corrosion inhibitor.

This work began with the study of the effect of temperature on the corrosion resistance of alloy (Cu-Zn) in  $\text{HNO}_3$  at 0.5 N, in order to determine the thermodynamic parameters of activation, such as activation energy ( $E_a$ ), activation enthalpy ( $\Delta H_a$ ) and activation entropy ( $\Delta S_a$ ).

This investigation was completed by the study of different isotherms in order to determine the type of adsorption process (physical and/or chemical) involved, thus calculating the adsorption parameters such as ( $\Delta G$ ), ( $\Delta H_{ads}$ ) and ( $\Delta S_{ads}$ ) to confirm the type of adsorption process of furosemide molecules on the surface of brass (Cu-Zn). Finally, theoretical calculations (DFT) were carried out in order to understand the adsorption process of furosemide molecules onto brass surface.

**Keywords:** Cu-Zn, Nitric acid, Corrosion-Inhibition, Furosemide