

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
Département Des Sciences De La Matière

## *Mémoire de MASTER*

**Domaine :** Sciences de la matière  
**Filière :** Chimie  
**Option :** Chimie Inorganique

*Par:*

*Ben guesmia fatima & lakehal hadda*

### THEME

---

*Etude gravimétrique et électrochimique de l'action inhibitrice  
d'une famille d'antibiotique sur la corrosion d'un laiton en milieu acide*

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

Mr. Saidat Boubaker	Pr (UAT)	<i>Président</i>
Mr. Doulache Merzak	M.C.A (UAT)	<i>Examineur</i>
Mr. Idir Brahim	M.R.B (CRTI)	<i>Encadreur</i>
Mr. Sebiane Sofiane	M.A.A (UAT)	<i>Co-encadreur</i>

*Année Universitaire 2021/2022*



# Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH que nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Nous tenons à remercier notre encadreur Mr. IDIR Brahim, (M.R.B) à CRTI de Cheraga et Co-encadreur Mr. SEBIANE Sofiane, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un rapport considérable sans lequel ce travail est un hommage vivant de leur haute personnalité, aussi nous tenons à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par SAIDAT Boubaker, (Pr) à l'UAT de Laghout, pour avoir accepté de présider ce jurés.

Nous voudrions remercier Mr. DOULACHE Merzek (M.C.A), membre de jury, pour avoir accepté de juger ce travail.



# Dédicace

*Je dédie ce travail à :*

*A mes parents, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me comble, que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*Et bien sûr a mes frères **Hocine** et **Rabah** et ma petit sœur **Manel**, Mon oncle **Ammar** et ma tante **Hanane**, et ma compagne d'enfance la fille de ma tante **Hadjer**.*

*Et tout la famille **LAKEHAL***

*Sans oublié mes chères amis et mon binôme **Fatima**.*

**HADDA**

*Grâce à mon Dieu, Le tout puissant Je dédie ce travail à:*

*Mes parents que j'aime. A **ma mère** qui m'aime toujours*

*A **mon cher père***

*A tout **mes sœurs** et **mon frère***

*A ma tante mon amie **Abouda***

*A ma chère soeur et compagne **Nour el-Houda***

*A mon amie **Hadda** qui à été avec moi lors de mon voyage universitaire.*

*à tous ma famille. **Helalba, Merah, Ben Guesmia***

**FATIMA**

## **Liste des illustrations**

## Liste des Tableaux

Numéro	Titre	page
<b>Résultat et discussion</b>		
<b>Tableau.1.</b>	Variation de masse de laiton et la vitesse de corrosion de laitonCu-40Zn sans et en présence de différentes concentration des l'inhibiteurs	<b>21</b>
<b>Tableau.2.</b>	Variation de vitesse corrosion et de l'efficacité des inhibitrice à différente concentration d'inhibiteurs en fonction de température	<b>24</b>
<b>Tableau.3.</b>	Paramètres thermodynamiques de laiton (Cu-Zn40) dans 0,5 HNO <sub>3</sub>	<b>27</b>
<b>Tableau.4.</b>	Paramètre thermodynamique d'adsorbtion de laiton (Cu-Zn40) dans 0,5 HNO <sub>3</sub>	<b>30</b>
<b>Tableau.5.</b>	Paramètres électrochimiques de Tafel et Rp, des systèmes Cu-40Zn/HNO <sub>3</sub> 0,5N	<b>32</b>
<b>Tableau.6.</b>	Paramètres d'impédance de laiton Cu-40Zn dans HNO <sub>3</sub> 0,5N, avant et après addition de différentes concentrations de céfalexine et céfador à 25 °C.	<b>34</b>
<b>Tableau.7.</b>	Paramètres chimiques quantiques de céfador et de céfalexine déduits des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) en phase aqueuse	<b>36</b>

## Liste des figures

Numéro	Titre	page
<b>Partie I</b>		
<b>Synthèse bibliographique</b>		
<b>Figure 1</b>	Classement des inhibiteurs de corrosion	<b>4</b>
<b>Partie II</b>		
<b>Dispositifs expérimentaux, milieux et méthode</b>		
<b>Figure 1</b>	Schéma de l'électrode de travail	<b>11</b>
<b>Figure 2</b>	La formule développée de céfador	<b>12</b>
<b>Figure 3</b>	La formule développée de céfalexine	<b>12</b>
<b>Figure 4</b>	Montage à trois électrodes	<b>13</b>
<b>Figure 5</b>	Dispositif expérimentale pour l'étude gravimétrique	<b>14</b>
<b>Figure 6</b>	Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution	<b>16</b>
<b>Figure 7</b>	Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique	<b>16</b>
<b>Figure 8</b>	Diagramme de SIE en représentation de Nyquist	<b>17</b>
<b>Résultats et discussion</b>		
<b>Figure 1</b>	Variation de vitesse de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteur	<b>20</b>
<b>Figure 2</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de céfador et cefalixine à différente température à 0.5 M HNO <sub>3</sub>	<b>21</b>
<b>Figure 3</b>	Variation de vitesse de corrosion de laiton en fonction de température	<b>23</b>
<b>Figure 4</b>	Variation de l'efficacité inhibitrice de la céfalexine et céfador en fonction de la température	<b>23</b>
<b>Figure 5</b>	Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu- Zn40) dans HNO <sub>3</sub> 0.5M	<b>25</b>
<b>Figure 6</b>	Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu- Zn40) dans HNO <sub>3</sub> 0.5M	<b>26</b>
<b>Figure 7</b>	Isothermes d'adsorption de Langmuir de laiton Cu-40Zn dans HNO <sub>3</sub> en présence de la céfalexine et céfador à différentes températures	<b>27</b>
<b>Figure 8</b>	Relation entre lnK et 1/T	<b>29</b>
<b>Figure 9</b>	Effet de la concentration de céfalexine et de céfador sur les courbes de polarisation potentiodynamique de laiton Cu-40Zn dans HNO <sub>3</sub> 0,5N à 25°C.	<b>31</b>

<b>Figure 10</b>	Effet des différentes concentrations de céfalexine et céfador sur les diagrammes de Nyquist du système Cu-40Zn / HNO <sub>3</sub> 0,5N à 25°C	<b>33</b>
<b>Figure 11</b>	Circuit électrique équivalent aux interfaces électrochimiques : Cu-40Zn/ HNO <sub>3</sub> 0,5N et Cu-40Zn/ HNO <sub>3</sub> 0,5N + (céfalexine et céfador)	<b>33</b>
<b>Figure 12</b>	Structure optimisée et topologie HOMO et LUMO des molécules neutres déduites des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) en phase aqueuse	<b>35</b>

## **Liste d'abréviation**

## Liste d'abréviation

$\Delta E$	le gap énergétique
$\Delta G^{\circ}_{ads}$	Energie libre d'adsorption
$\Delta H a^{\circ}$	Enthalpie d'activation
$\Delta H^{\circ}_{ads}$	Enthalpie d'adsorption
$\Delta S^{\circ}_{ads}$	Entropie d'adsorption
$\Delta m$	différence de masse
$\Delta S a^{\circ}$	Entropie d'activation
$\epsilon$	la nucléophilicité
$\beta a$	Pente anodique de Tafel
$\beta c$	Pente cathodique de Tafel
<b>C</b>	Concentration
<b>CE</b>	Contre electrode
<b>CEE</b>	Circuit électrique équivalent
<b><i>C<sub>inh</sub></i></b>	Concentration de l'inhibiteur
<b><i>E<sub>inh</sub></i></b>	Energie d'activation en présence d'inhibiteur
<b><i>E<sub>corr</sub></i></b>	Potentiel de corrosion
<b>EI</b>	Efficacité inhibitrice
<b>ER</b>	Electrode de référence
<b>ET</b>	Electrode de travail
<b>E<sub>HOMO</sub></b>	Énergie la plus haute orbitale moléculaire occupée
<b>E<sub>LUMO</sub></b>	Énergie la plus basse orbitale moléculaire occupée
<b><i>i<sub>corr</sub></i></b>	La densité de courant de corrosion
<b><i>K<sub>ads</sub></i></b>	coefficient d'adsorption
<b><i>m<sub>i</sub></i></b>	la masse de l'échantillon avant l'immersion
<b><i>m<sub>f</sub></i></b>	la masse de l'échantillon après l'immersion.
<b>n</b>	la dureté absolue
<b><math>\Theta</math></b>	Taux de recouvrement
<b>R</b>	La résistance
<b>R<sub>ct</sub></b>	la résistance de transfere de charge
<b>R<sub>s</sub></b>	la résistance de la solution
<b>S</b>	Surface soumise au test
<b>t</b>	temps de l'expérience

<b>V<sub>corr</sub></b>	la vitesse de corrosion de métal en absence inhibiteur
<b>V'<sub>corr</sub></b>	La vitesse de corrosion de métal en présence de l'inhibiteur .
<b>W</b>	l'indice d'électrophile global
<b>X</b>	l'électronégativité

# **Sommaire**

# Sommaire

	<b>Page</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Partie I : Synthèse bibliographique</b>	
Introduction	2
<b>I.</b> Définition	<b>2</b>
<b>II.</b> Les facteurs de corrosion	<b>3</b>
<b>II.1.</b> Effet de température	<b>3</b>
<b>II.2.</b> Effet de l'acidité	<b>3</b>
<b>III.</b> Définition de l'inhibiteur	<b>3</b>
<b>III.1.</b> Classement des inhibiteurs	<b>4</b>
<b>III.2.</b> Mécanisme d'inhibition de la corrosion	<b>4</b>
<b>IV.</b> Adsorption	<b>7</b>
<b>V.</b> Effet des inhibiteurs et du comportement du laiton dans divers environnements	<b>8</b>
Références	9
<b>Partie II : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes</b>	
<b>I.</b> Matériau et milieux d'étude	<b>11</b>
<b>I.1.</b> Matériau	<b>11</b>
<b>I.2.</b> Elaboration de l'électrode de travail	<b>11</b>
<b>I.3.</b> Milieu d'étude et produits utilisés	<b>11</b>
<b>II.</b> Appareillages et méthode d'évaluation de la corrosion	<b>13</b>
<b>II.1.</b> Chaîne électrochimique	<b>13</b>
<b>II.2.</b> Cellule à trois électrodes	<b>13</b>
<b>II.3.</b> Méthode d'évaluation de la corrosion	<b>13</b>
<b>II.3.1.</b> Méthode de perte de masse	<b>13</b>
<b>II.3.2.</b> Suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion	<b>15</b>
<b>II.3.3.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique et méthode de Tafel	<b>15</b>
<b>II.3.4.</b> Mesure de la résistance de polarisation linéaire	<b>16</b>
<b>II.3.5.</b> La spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>17</b>
<b>II.3.6.</b> Approche théorique	<b>17</b>
Références	19

## **Résultats et discussion**

<b>I</b>	Effet de concentration de la Céfalexine et Céfaclor à 25°C	<b>20</b>
<b>II</b>	Effet de concentration sur l'inhibition de la corrosion de laiton Cu-40Zn	<b>21</b>
<b>III</b>	Effet de température sur l'inhibition de corrosion de laiton Cu-40Zn	<b>22</b>
<b>IV</b>	Grandeur thermodynamique	<b>25</b>
<b>IV.1.</b>	Détermination de l'énergie d'activation	<b>25</b>
<b>IV.2.</b>	Isothermes d'adsorption	<b>27</b>
<b>V</b>	Caracérisation électrochimique de laiton Cu-40Zn en milieu HNO <sub>3</sub> 0,5N en présence et en absence de la Céfaclor et Céfalexine	<b>30</b>
<b>V.1.</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique	<b>30</b>
<b>V.2 .</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>32</b>
<b>VI</b>	Etude théorique	<b>34</b>
	Conclusion générale et perspectives	<b>37</b>
	Références	<b>39</b>

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

La corrosion est un phénomène destructeur qui, outre ses effets économiques, est préjudiciable à l'apparition des métaux et peut dans certains cas entraîner la défaillance des équipements. Il se produit dans pratiquement tous les environnements. La corrosion des métaux se présente sous plusieurs formes. D'abord, une attaque de surface globale réduit lentement l'épaisseur ou le poids du métal. Deuxièmement, au lieu d'une attaque de surface globale, seules des zones isolées peuvent être affectées, produisant la corrosion localisée familière. Troisièmement, il se produit également le long des joints de grains ou d'autres lignes de faiblesse en raison d'une différence de résistance à la destruction par corrosion. Puisque la corrosion est la destruction de métaux ou d'alliages par transformation chimique ou électrochimique, elle est apparemment précédée d'une grande variété de mécanismes. Généralement, le mécanisme est associé à la formation de films ou d'oxydes. Il est généralement admis que la plupart des mécanismes de corrosion impliquent une réaction électrochimique. Les processus de corrosion sont responsables de nombreuses pertes principalement dans le domaine industriel. Il est clair que le meilleur moyen de le combattre est la prévention.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière d'inhibition de la corrosion métallique. Ils présentent l'avantage d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, le contrôle de la corrosion est alors facile à mettre en œuvre et de plus il est peu onéreux [1,2]. L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion [3]. Le principe de cette méthode consiste en l'ajout en faibles quantités, au milieu corrosif, d'un composé chimique susceptible de freiner ou de réduire la vitesse de corrosion des matériaux.

Des recherches se sont concentrées sur les applications des inhibiteurs dans l'eau et le béton pour la protection des métaux [4]. Historiquement, les inhibiteurs étaient largement acceptés dans les industries en raison de leurs excellentes propriétés anticorrosives. Cependant, beaucoup sont apparus comme un effet secondaire, endommageant l'environnement. Ainsi, la communauté scientifique a commencé à rechercher des inhibiteurs respectueux de l'environnement, comme les inhibiteurs organiques [5-11].

Ce mémoire se décline en deux parties. La première partie est consacrée à une présentation générale relative à la corrosion et propriétés de laitons dans un milieu acide avec une bibliographie exhaustive sur les inhibiteurs de Corrosion. La deuxième partie est divisé en deux ; dans la première nous avons décrit les principales méthodes expérimentales utilisées tel que les méthodes électrochimiques, gravimétrique et théorique (DFT), la seconde partie expose les résultats expérimentaux recueillis au cours de notre étude.

**Partie I**  
**Synthèse bibliographique**

## **Introduction**

Les laitons composés essentiellement de cuivre et zinc, sont des alliages jaunes, malléables, très ductiles, de couleur dorée ou argentée. On peut distinguer trois familles de laiton : les laitons binaires, constitués uniquement de cuivre et de zinc, l'apport de zinc permet de diminuer la température de fusion et la conductivité électrique du laiton, mais il augmente la résistance mécanique et la dureté ; les laitons au plomb (entre 1 et 3 %) pour une meilleure usinabilité et fragmentation des copeaux ; et les laitons spéciaux par ajouts ou présence d'éléments d'addition tels plomb (le plus fréquent), étain, nickel, chrome, magnésium, aluminium, silicium... les nuances obtenues présentent des propriétés mécaniques et d'apparence variées, jusqu'à pour certains une excellente résistance à l'usure et au frottement.

Très facile à usiner, à chaud comme à froid, le laiton a été utilisé à l'époque romaine pour couler les pièces de monnaie. Son emploi s'est ensuite répandu massivement à la fin du Moyen-âge en Europe, en particulier pour remplacer l'or et l'argent plus onéreux, et dans la production d'objets de prestige. Il a l'avantage de pouvoir être fabriqué et non extrait.

Aujourd'hui, le laiton est l'alliage du cuivre le plus utilisé industriellement, notamment pour la fabrication de pièces tournées en grandes séries. La composition en zinc varie alors entre 15 et 45 %. En dessous de 35 %, le laiton est monophasé  $\alpha$  et présente une ductilité et une aptitude à la déformation à froid ; entre 35 et 45 %, il est dit biphasé  $\alpha$  et  $\beta$  (phase intermétallique de dureté croissante et de grande fragilité). De par la présence majoritaire de cuivre, le laiton est sensible à la corrosion atmosphérique et se recouvre rapidement d'une couche vert-de-gris en surface. Lors de sa fabrication, la coulée la plus fréquemment utilisée est la coulée dite Durville, par basculement, elle permet un remplissage avec peu de turbulence. D'autres procédés existent, notons la coulée sous pression, réservée aux séries importantes et permettant d'atteindre des épaisseurs très faibles. Ensuite, les laitons peuvent subir certains traitements thermiques comme le laminage à chaud, le recuit complet ou le recuit de détente afin d'optimiser leurs propriétés physiques.

Les laitons sont employés couramment en bijouterie, en décoration, en plomberie, en serrurerie et en ferronnerie, dans la fabrication d'instruments de mesure et de musique, ainsi que dans le domaine de l'art.

## **I- Définition**

Le terme de corrosion provient du latin « *corrodere* », qui signifie ronger, attaquer [12]. Evans [13] puis Wagner et Traud [14] sont les premiers à avoir défini la corrosion, comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant de modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides.

## **II- Les facteurs de corrosion**

La résistance à la corrosion d'un matériau dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation.

### **II-1. Effet de température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [15].

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 et cathodiques 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 20°C conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion lorsque l'on est en situation de « corrosion active » [16].

### **II-2. Effet d'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [17].

## **III- Définition de l'inhibiteur**

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, il doit être stable en présence des autres constituants du milieu. Un inhibiteur est reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration, être compatible avec les normes de non toxicité et être peu onéreux [18]. Il peut être utilisé pour une protection permanente (surveillance d'un système ...), ou plus couramment en vue d'une protection temporaire (stockage, décapage...) [19].

✓ Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation)

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 modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif.

✓ Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers)

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [20].

### III-1. Classement des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion (Fig.1). Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [21].

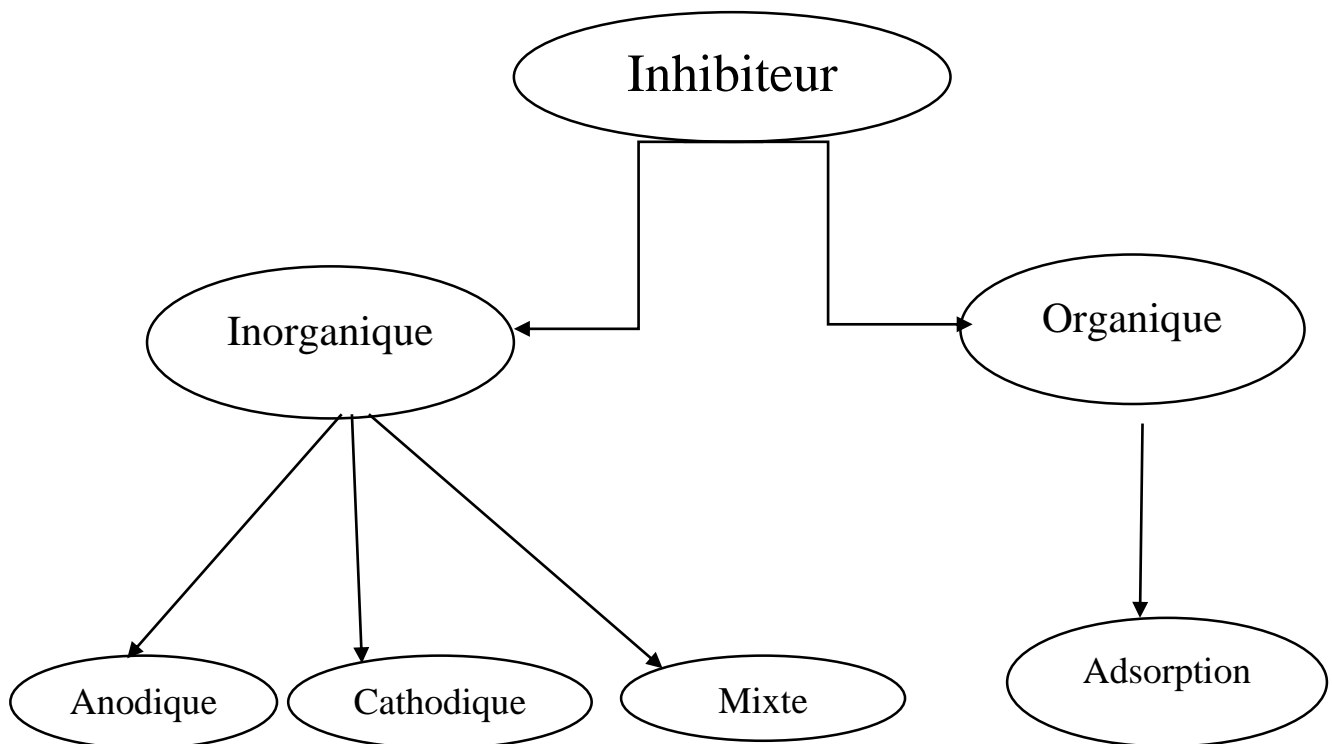


Fig.1 Classement des inhibiteurs de corrosion

### III.2. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

De nombreux inhibiteurs de corrosion forment des films protecteurs sur la surface métallique et diminuer le contact possible avec des composants agressifs. Afin de protéger les métaux de corrosion, les inhibiteurs doivent atteindre la surface des métaux et réagir avec les produits de réactions électrochimiques ou être adsorbé. Les mécanismes de protection anodique, les inhibiteurs cathodiques et adsorbants sont différents. Le mécanisme de protection des inhibiteurs anodique (phosphates, carbonates, molybdates et nitrites) est basé sur la réaction avec la surface métallique et la formation de couches passives d'oxydes, d'hydroxydes ou de sels.

Ces inhibiteurs influencent significativement les potentiels de corrosion des métaux protégés.

Les composés organiques contenant des liaisons multiples, de préférence des triples liaisons sont des inhibiteurs efficaces. Le choix des inhibiteurs efficaces est basé sur leur mécanisme d'action et leur capacité à donner des électrons. Le pouvoir inhibiteur de la molécule inhibitrice est soutenu par sa structure moléculaire et sa capacité d'adsorption sur des sites actifs avec paire isolée et/ou p-orbitales telles que les hétérocycles contenant du soufre, de l'oxygène, du phosphore et/ou atomes d'azote [22-23]. Ils ont la capacité d'accepter ou de donner des électrons afin d'être adsorbé sur des surfaces métalliques par interaction électrostatique entre le doublé d'électron non partagé d'inhibiteur de corrosion et le métal. Ces inhibiteurs sont généralement adsorbés sur la surface de métal par la formation d'une liaison covalente (adsorption chimique) ou par interaction électrostatique (adsorption physique).

L'action des inhibiteurs dans les solutions acides dépend de leur adsorption sur la surface métallique. Les inhibiteurs adsorbés agissent alors pour retarder processus de corrosion électrochimique anodique et cathodique. Les inhibiteurs dans les solutions acides peuvent interagir avec les métaux et affecter la réaction de corrosion de plusieurs façons, dont certaines peuvent survenir simultanément. Il est très difficile d'attribuer un mécanisme d'action général unique à un inhibiteur car le mécanisme peut changer avec les conditions expérimentales. Ainsi, l'action d'un inhibiteur dépend de sa concentration, du pH de la solution, de la nature de l'anion de l'acide, la présence d'autres espèces dans la solution et la nature du métal. Le mécanisme d'action des inhibiteurs avec le même groupe fonctionnel peut en outre différer avec des facteurs tels que l'effet de la structure moléculaire et de la densité électronique. L'inhibition se traduit généralement d'un ou plusieurs des mécanismes suivants [24]

- **Adsorption des inhibiteurs de corrosion sur les métaux**

La performance inhibitrice est dépendue généralement de la fraction de la surface couverte,  $\theta$  avec l'inhibiteur adsorbé. Mais, à faible couverture de surface ( $\theta < 0,1$ ), l'efficacité de l'inhibiteur adsorbé des espèces à retarder les réactions de corrosion peuvent être plus importantes que la surface couverte.

- **Présence de charge de surface sur le métal**

L'adsorption d'inhibiteur sur la surface de métal peut-être due à la force électrostatique d'attraction entre les charges ioniques ou dipôles des espèces adsorbées et la charge électrique sur le métal au l'interface métal/solution.

- **Effet du groupe fonctionnel et de la structure de l'inhibiteur**

Les inhibiteurs peuvent également se lier aux surfaces métalliques par transfert d'électrons au métal. Habituellement, le processus ci-dessus est favorisé lorsque le métal contient des orbitales d'électrons de faible énergie comme les métaux de transition. Transfert d'électrons de l'espèce adsorbée est favorisé par la présence d'électrons relativement faiblement liés.

#### • **Interaction entre l'inhibiteur et les molécules d'eau**

L'adsorption des molécules d'inhibiteurs est une réaction de déplacement impliquant l'élimination des molécules d'eau adsorbée de la surface du métal. Lors de l'adsorption d'une molécule inhibitrice, la variation de l'énergie d'interaction avec les molécules d'eau en passant de l'eau dissoute à l'état adsorbé constitue une partie importante du changement d'énergie d'adsorption libre. Cela augmente l'énergie de solvation de l'espèce inhibitrice, qui est lié à la taille de la partie hydrocarbure d'une molécule d'inhibiteur. Ainsi l'augmentation de la taille entraîne une diminution de la solubilité et une augmentation de la capacité d'adsorption.

#### • **Interaction des espèces inhibitrices adsorbées**

L'interaction latérale entre les espèces adsorbées et les espèces inhibitrices peuvent devenir importantes à mesure que la surface du métal est pleinement couverte et donc la proximité des espèces adsorbées augmente. Ces interactions latérales peuvent être soit attractives ou répulsif. Des interactions attrayantes se produisent entre les molécules contenant de grandes chaînes hydrocarbonées. À mesure que la longueur de la chaîne augmente, l'augmentation de la force d'attraction de Van der Waals entre les molécules adjacentes conduit à une adsorption plus forte donc à une couverture plus élevée.

#### • **Réaction des inhibiteurs adsorbés**

Dans certains inhibiteurs, l'inhibiteur de corrosion adsorbée peut réagir généralement par réduction électrochimique pour former un produit qui peut présenter également une action inhibitrice. L'inhibition due à la substance ajoutée est appelée l'inhibition primaire et celle due au produit de réaction est l'inhibition secondaire. Dans ces cas, l'efficacité inhibitrice peut augmenter ou diminuer avec le temps, cela dépend dans quelle mesure l'inhibition secondaire est plus efficace que l'inhibition primaire.

#### • **Blocage des sites de réaction**

Le blocage diminue le nombre de sites actifs sur la surface métallique à lesquelles les réactions de corrosion peuvent se produire. Au cours de celle-ci, les mécanismes des réactions ne sont pas affectés, et les pentes de Tafel des courbes de polarisation restent inchangées.

#### • **Participation aux réactions des électrodes**

Parfois, les réactions de corrosion impliquent la formation d'espèces intermédiaires adsorbées avec des atomes métalliques de surface. Les inhibiteurs adsorbés entraveront la formation de ces intermédiaires adsorbés, mais les processus d'électrode peuvent alors procéder par voies alternatives à travers des intermédiaires contenant les inhibiteurs. Dans ces processus, les espèces inhibitrices agissent comme catalyseur et restent inchangées. Une telle action d'inhibiteur se caractérise généralement par une augmentation de la pente de Tafel anodique. Les inhibiteurs peuvent également retarder le taux d'évolution de l'hydrogène sur les métaux en affectant le

mécanisme de la réaction en augmentant la pente de Tafel des courbes de polarisation cathodique. Cet effet a été observé sur le fer en présence d'inhibiteurs tels que la phénylthiourée, les hydrocarbures acétyléniques, dérivés d'aniline, dérivés de benzaldéhyde et sels de pyridinium.

- **Altération de la double couche électrique**

L'adsorption d'ions ou d'espèces qui peuvent former des ions sur des surfaces métalliques modifiera la double couche électrique au l'interface métal/solution, et cela affectera les taux des réactions électrochimiques. L'adsorption de cations tels que les ions ammonium quaternaire et les amines protonées rendent le potentiel plus positif. Ce changement de potentiel entrave la décharge des ions hydrogène chargés positivement. D'autre part, l'adsorption des anions rend le potentiel plus négatif du côté de métal de la double couche électrique, et cela aura tendance à accélérer le taux de décharge de des ions hydrogène. Cet effet a été observé avec les ions sulfosalicylates et les ions benzoates.

#### **IV- Adsorption**

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

- **Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (EPCN). La connaissance du EPCN doit donc permettre de prédire la nature des ions adsorbables. En effet, lorsque le potentiel de corrosion du métal a une valeur inférieure au EPCN, l'adsorption des cations est favorisée, alors que c'est celle des anions qui a lieu lorsque le potentiel de corrosion du métal se trouve supérieur au EPCN.

- **La chimisorption**

La chimisorption est le plus important type d'interactions entre l'inhibiteur et le métal, dans ce cas les molécules inhibitrices adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique, ce processus d'adsorption met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales d vacantes de la surface du métal [25].

## **V- Effet des inhibiteurs et du comportement du laiton dans divers environnements**

### **• Milieu acides**

Gupta et al [26] a étudié les dérivés de pyridine tels que 2- picoline ; 3-picoline ; 4-picoline et pyridine comme inhibiteurs pour le laiton (70/30) dans l'acide sulfurique dilué par l'analyse de solution et les techniques de perte de masse. Tous ceux-ci s'est avérés être de type mixte sauf la 3-picoline qui était anodique. Tout a empêché la dissolution du laiton (Cu-Zn) ; mais l'effet des inhibiteurs a diminué après 48 heures. Les dérivés de l'aniline [27] tels que l'aniline ortho, paranitroaniline, para chloroaniline nitroaniline, para chloroaniline, dibenzylamine, la N-butylamine et la triéthylamine ont été utilisées comme inhibiteurs pour le laiton (70/30) dans 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont indiqué que toutes les molécules présentaient une efficacité médiocre. Parmi ceux-ci, l'aniline, la p-nitroaniline, la triéthylamine et la N-butylamine se sont révélées efficaces pour réduire le taux de dézincification. L'aniline était un bon inhibiteur du zinc tandis que les dérivés de l'aniline (à l'exception de la p-nitroaniline) contenant des groupes attracteurs d'électrons, c'est-à-dire, Cl et NO<sub>2</sub> étaient plus efficaces pour le cuivre que pour le zinc et les composés contenant des groupes de marquage électronique étaient plus efficaces pour le zinc que pour le cuivre.

### **• Milieu neutres**

Hussain and Singh [28], ont utilisé le n, n-diméthyle formamide (DMF) en tant qu'inhibiteur de la corrosion du laiton (63/37) en solution aqueuse ont signalé que le comportement électrochimique du laiton à été contrôlé cathodiquement, et que le laiton était anodiquement plus actif dans l'eau riche que dans la région riche en DMF, mais aucune passivité claire n'a été trouvée.

Karpagavalli et Rajeswari [29] ont étudié le BTA et Triton X-100 et une combinaison des deux comme inhibiteurs de la corrosion du laiton dans NaCl et dans l'eau de mer et ils ont rapporté que le BTA et le triton x-100 ont eu un effet synergique et le mécanisme obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

## Référence

- [1] B.D. Craig, D.S. Anderson (Eds.), *Handbook of Corrosion Data*, ASM, Métal Park, 1995.
- [2] M.K. Quillam, *Corrosion et Anticorrosion*, n°11 (1962) p 36.
- [3] T.Koizumi, T.Nakayama, *3ème Congrès International de la corrosion des métaux*, Moscou, (1966) p 45.
- [4] M. Troquet, J. Pegeiti, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 197.
- [5] L. Horner, E. Plicke, *Werkstoffe und Korrosion*. 37 (1986) 457.
- [6] Negm, Nabel A.; Kandile, Nadia G.; Badr, Emad A.; Mohammed, Mohammed A. *Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl*. *Corrosion Science*, vol. 65, pp. 94-103, 2012.
- [7] A. M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek. *A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution*. *Desalination*. vol. 278, Issue 1-2, pp. 337-342, 2011.
- [8] Salasi, M. Sharabi, T. Roayaei, E.; Aliofkhazraei, M. "The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media," *Materials Chemistry and physics*, vol. 104, Issue 1, pp. 183-190, 2007.
- [9] G. Blustein, R. Romagnoli, J.A. J. "Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 290, Issue 1-3, pp. 7-18, 2006.
- [10] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand. "Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods," *Electrochimica Acta*, vol. 51, Issue 6, pp. 1076- 1084, 2005.
- [11] A. Lecante, F. Robert, P.A. Blandinières, C. Roos. "Anti-corrosive properties of *S. tinctoria* and *G. ouregou* alkaloid extracts on low carbon steel," *Current Applied Physics*, vol. 11, Issue 3, pp. 714-724, 2011.
- [12] AFNOR, *Cefracor* (1992). *Corrosion et protection des métaux*, PP.303-352.
- [13] U. R. EVANS, *J. Franclin Institut* 208 (1929), p. 45 cité dans « ROBIN J., *Introduction aux méthodes électrochimiques*. Edition Masson et Cie (1967), PP357.
- [14] C. Wagner, W. Traud, (1938). *Über die Deutung von Korrosions vorgängendurch Überlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potencialbildung am Mischel Electroden*. 44 No7, PP. 391-402.
- [15] B. GUEBL, (2016). *Etude des phénomènes de corrosion liés a ladétérioration des aciers pour tubes galvanisés*. Université ARBI TBESSI Tebessa.
- [16] M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 1.

- [17] R.D. Kane, S. Srinivasan (1996). *Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.*
- [18] C. C. Nathan, *Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, Texas, USA 1973, pp.7– 22.*
- [19] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S. Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).*
- [20] N. Bouamama, S. Madene *Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin. Université Abderrahmane MIRA Bejaia. (2015).*
- [21] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1 Edition, Alden press, Oxford (1993).*
- [22] A. Y. Musa, R. T. T. Jalgham and A. B. Mohamad, *Corros. Sci., 56 (2012).*
- [23] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, New York, 1977.*
- [24] J. G. N. Thomas, *The Mechanism of Corrosion, Oxford, UK, Butterworths Heinemann, 1994.*
- [25] M.J. Incorvia, S. Contarini, *J. Electrochem. Soc., 136, 2493 (1989)*
- [26] A. Badaway and F.M. Al. Kharaf, *Corrosion, 55 (1999), 268.*
- [27] M.V. Rylkina and Y.I. Kuznetsov ; *Euro Corr '99', 27.*
- [28] A.M. Shams Eidin, J.M. Abd El Kader and M.M. Badran; *Br. Corros. J; 16(1981), 33.*
- [29] R.C. Newman and G.T. Burstein; *J. Electrochem. Soc. 127 (1980), 2527.*

## **Partie II**

### **Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes**

Ce chapitre présente une description du matériau, des électrolytes et des montages effectués, permettant dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques, gravimétriques et théoriques (DFT), sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de la corrosion et de son inhibition.

## I. Matériau et milieux d'étude

### I.1- Matériau

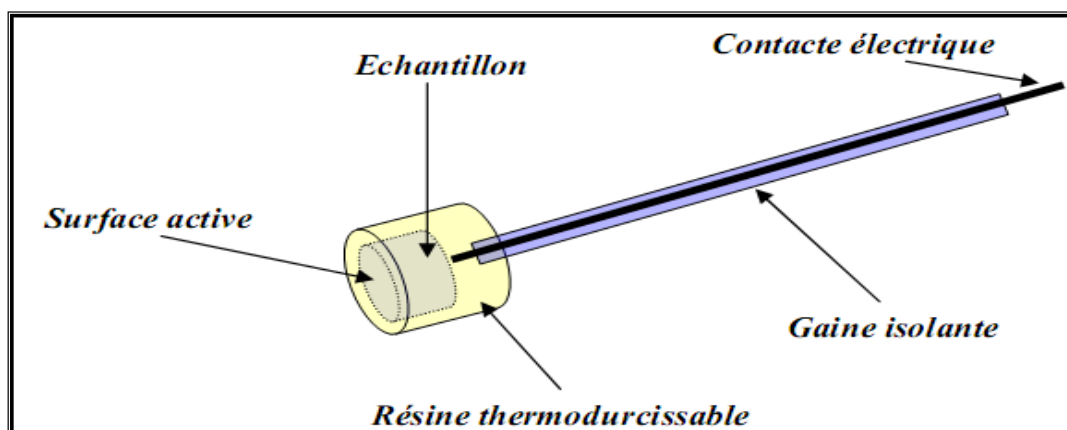
Les métaux, particulièrement les laitons, ont été intensivement employés dans différentes conditions au sein de l'industrie ; leurs applications s'étendent de l'industrie aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composants électroniques ou les coques de certains bateaux [1-2].

Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant de ce fait, vulnérables face à la corrosion.

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

### I.2- Elaboration de l'électrode de travail

L'électrode de travail est constituée par un échantillon de laiton Cu-40Zn, lequel a été tronçonné sous la forme d'un petit cylindre. Ce dernier a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable, afin d'avoir une surface d'attaque uniforme (fig.1), l'aire de la surface active étant de  $0.196\text{cm}^2$ .



**Fig.1** Schéma de l'électrode de travail.

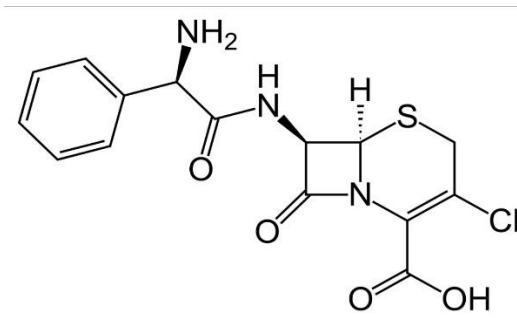
### I.3- Milieux d'étude et produits utilisés

Le milieu corrosif est une solution acide  $\text{HNO}_3$  de concentration 0.5 N, obtenue par dilution avec de l'eau distillée, de l'acide concentré de  $\text{HNO}_3$  à 69% de marque (SIGM-ALDRICH). La solution est naturellement aérée et agitée à l'aide d'un barreau aimanté, entraîné par un agitateur magnétique. Une agitation moyenne a été choisie pour homogénéiser la solution utilisée dans le cas des méthodes électrochimiques.

Deux molécules organiques ont été aussi étudiées afin de prévoir leur effet sur le comportement électrochimique de laiton Cu-40Zn et sa résistance à la corrosion à leurs présences.

Les inhibiteurs testés sont :

• **Le céfador** est un antibiotique antibactérien de la famille des bêtalactamines du groupe des céphalosporines de 1<sup>re</sup> génération. Toutes les céphalosporines inhibent la production de la paroi cellulaire et sont des inhibiteurs sélectifs de la synthèse de peptidoglycanes. L'étape initiale de l'effet de la substance consiste en la fixation de celle-ci à des récepteurs cellulaires appelés « protéines liant la pénicilline ». Une fois qu'un antibiotique bêtalactamine s'est lié à ces récepteurs, la réaction de transpeptidation est inhibée et la synthèse des peptidoglycanes est bloquée. Il en résulte une lyse bactérienne.



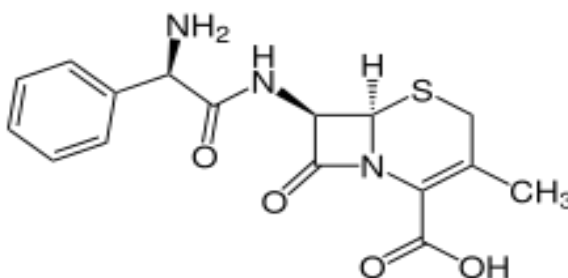
**Fig.2** La formule développée de cefador

Nom commerciale : Dicef (500mg)

Formule :  $C_{15}H_{14}ClN_3O_4S$

Masse molaire : 367,808 g/mol

• **La céfalexine** est un antibiotique de la famille des céphalosporines dites de 1<sup>re</sup> génération, désormais rarement utilisé. Actif sur certains germes sensibles, il est recommandé dans le traitement de formes graves d'impétigo chez l'adulte.



**Fig.3** La formule développée de céfalexine

Nom commerciale : LEXINAL (500mg)

Formule :  $C_{16}H_{17}N_3O_4S$

Masse molaire : 347,389 g/mol

## II- Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion

### II.1- Chaîne électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de la résistance de polarisation est constitué d'un ensemble Potentiostat/Galvanostat PGP 201 piloté par un ordinateur, à l'aide du logiciel « VoltaMaster 4 », connecté à une cellule à trois électrodes

### II.2- Cellule à trois électrodes

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et de mesurer les potentiels et/ou les courants électriques au niveau d'une interface électrochimique.

Pour tous les essais électrochimiques nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes (fig.4), reliée à un thermostat à circulation d'eau permettant de maintenir l'électrolyte à la température souhaité.

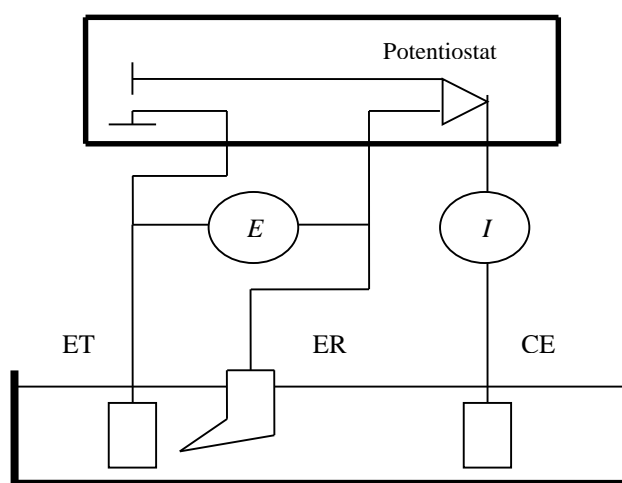


Fig.4 Montage à trois électrodes.

- **Électrode de travail (ET)** : C'est une électrode fabriquée de laiton Cu-40Zn sous forme cylindrique de surface active  $0,196 \text{ cm}^2$ , qui sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue alors le cœur de tous les systèmes électrochimiques [3].

- **Électrode de référence (ER)** : C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à  $241 \text{ mV}$  par rapport à celui de l'électrode normale à l'hydrogène ENH.

- **Électrode auxiliaire ou contre électrode (CE)** : L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine placé en face de l'électrode de travail, dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse [4].

### II.3- Méthodes d'évaluation de la corrosion

#### II.3.1- Méthode de perte de masse

Le principe de cette étude repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  (g) subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution

corrosive maintenue à température constante. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important.



**Fig.5** Dispositif expérimental pour l'étude gravimétrique

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans des solutions d'acide nitrique,  $\text{HNO}_3$  0.5N, sans et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs testés.

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 maré à 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.

La vitesse de corrosion calculée à partir de la formule :

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

Où

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

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

$t$  : temps de l'expérience en (h).

$\Delta m$  : différence de masse en (mg).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

Où  $m_i$  : la masse de l'échantillon avant l'immersion

$m_f$  : la masse de l'échantillon après l'immersion.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après une durée bien déterminée d'immersion, à une température donnée. Elle est donnée par la relation suivante :

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

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

### II. 3.2- Suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion

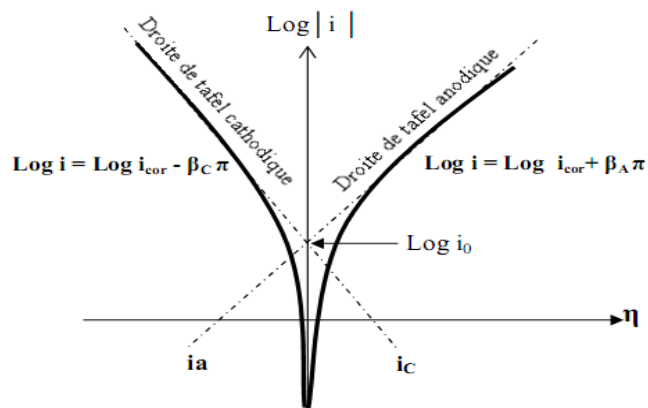
Cette technique simple (suivi de l'évolution du potentiel libre au cours du temps) fournit des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/solution : activation, passivation...etc. Toutes les valeurs de potentiel présentées dans cette étude, sont référencées par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS). Le potentiel d'abandon est un indicateur qualitatif de la réactivité de la surface d'un substrat métallique, dans un milieu électrolytique donné. Cette mesure ( $E=f(t)$ ), permet également de connaître la durée d'immersion minimale, nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire, indispensable pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et de la résistance de polarisation linéaire. Pour notre part le temps de stabilisation du potentiel est de 30 mn [5-7].

### II.3.3- Courbes de polarisation potentiodynamique et méthode de Tafel

La courbe de polarisation potentiodynamique ( $\log i=f(E)$ ), de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, cependant elle ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. L'acquisition d'une courbe de polarisation potentiostatique, nécessite l'application, à l'aide d'un Potentiostat, de différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ceci permet la mesure du courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique, entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode. Nous avons enregistré ces courbes à une vitesse de balayage de 2 mV/s après un temps d'immersion de 30 mn.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal mis au contact d'un électrolyte, en utilisant la partie linéaire des transformées semi logarithmiques  $\log i = f(E)$ , à savoir : la vitesse instantanée de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et les pentes de Tafel (fig.6). La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

La description détaillée du mode de détermination de ( $i_{corr}$ ) et ( $E_{corr}$ ) a été présentée par A. Caprani et all [8]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Fig.6).



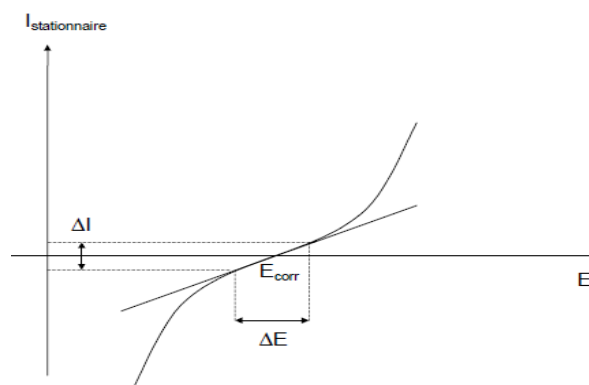
**Fig.6.** Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution

### II.3.4- Mesure de la résistance de polarisation linéaire

La méthode de la résistance de polarisation linéaire, consiste à imposer une très faible polarisation de  $\pm 20$  mV autour du potentiel de corrosion et à mesurer la densité de courant qui en résulte. Le sens de balayage des potentiels se fait des valeurs cathodiques vers celles anodiques, à une vitesse de balayage de 0.05 mV/s.

Dans le cas des systèmes simples obéissant à la loi de Butler-Volmer, sans autre réaction parasite et dans les conditions de simplification de la loi (fig.7), le courant de corrosion est inversement proportionnel à la résistance de polarisation avec une constante de proportionnalité, dans laquelle figurent les coefficients de Tafel des réactions anodiques et cathodiques. Elle est définie par la formule de Stern et Geary [9] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{ba|bc|}{2.3(ba+|bc|)I_{corr}} \quad (3)$$



**Fig.7** Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique

On peut également évaluer l'efficacité inhibitrice à partir de la technique de la résistance de polarisation linéaire en utilisant la relation suivante :

$$EI\% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (4)$$

Où  $R_p^*$  et  $R_p$  sont respectivement les valeurs de la résistance de polarisation avec et sans ajout de l'inhibiteur.

### II.3.5- La spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible perturbation électrique sinusoïdale, à l'état stationnaire d'un système électrochimique et l'observation de sa réponse pour atteindre un nouvel état stationnaire. Cette méthode permet ainsi, la séparation des différents processus (transfert de charges, transport de matière, adsorption, réaction chimique etc.) sur la base de leur constante de temps.

L'impédance de l'interface, matériau-milieu corrosif, est déterminée en surimposant au potentiel stationnaire ( $E_{st}$ ) de l'électrode, une tension sinusoïdale à modulation de fréquence de faible amplitude  $\Delta E(t) = E(t) - E_{st}$ . Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps.

La représentation graphique d'une impédance  $Z = Z_{re} + jZ_{im}$  dans le plan complexe, pour différentes fréquences, est appelée diagramme de Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement dans le diagramme. La représentation, selon le diagramme de Nyquist (Fig.8) d'une telle interface simple, permet de déduire les valeurs des différents éléments composant le circuit électrique.

L'impédance totale  $Z$ , relative à un tel circuit, a pour expression générale :

$$Z = R_s + \frac{R_t}{1 + j\omega C_{dl} R_t} \quad (5)$$

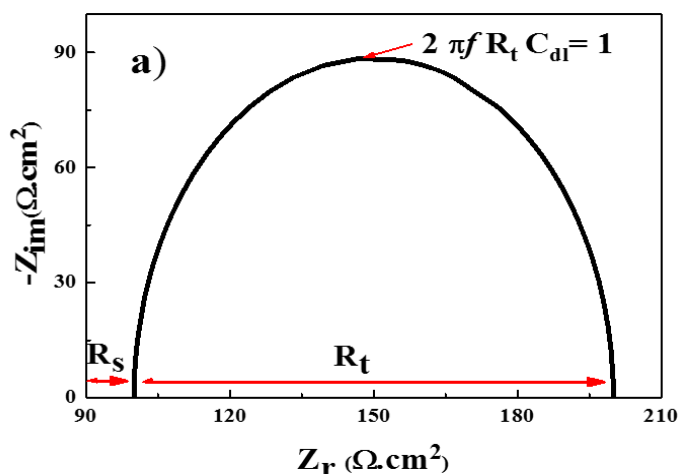


Fig.8 Diagramme de SIE en représentation de Nyquist

### II.3.6- Approche théorique

Dans cette étude, l'approche théorique a pour but d'étudier la réactivité des molécules organiques, testées comme inhibiteurs de corrosion de laiton Cu-40Zn, soumis à la solution agressive  $\text{HNO}_3$  0.5 N.

Tous les calculs de chimie quantique ainsi que les différentes représentations schématiques ont été réalisés, en utilisant le programme SPARTAN 08 [10]. La structure géométrique des molécules étudiées est obtenue par une optimisation globale, caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B3LYP (Becke-3-parameters-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d, p) en phase aqueuse [11]. Les paramètres de chimie quantique à savoir : le gap énergétique ( $\Delta E$ ), l'électronégativité absolue ( $\chi$ ), la dureté absolue ( $\eta$ ), l'indice d'électrophilie global ( $\omega$ ), la nucléophilicité ( $\varepsilon$ ) et la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée ( $E_{\text{LUMO}}$ ) en utilisant les équations suivantes [12] :

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (6)$$

$$X = \frac{1 + A}{2} \quad (7)$$

$$n = \frac{1 - A}{2} \quad (8)$$

Où : le potentiel d'ionisation ( $I = -E_{\text{HOMO}}$ ) et l'affinité électronique ( $A = -E_{\text{LUMO}}$ ).

L'indice d'électrophilie global ( $\omega$ ) est déterminé comme suit [13] :

$$\omega = \frac{X^2}{2n} \quad (9)$$

La nucléophilicité ( $\varepsilon$ ) peut être définie comme l'inverse de l'indice d'électrophilie global :

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} \quad (10)$$

## Référence

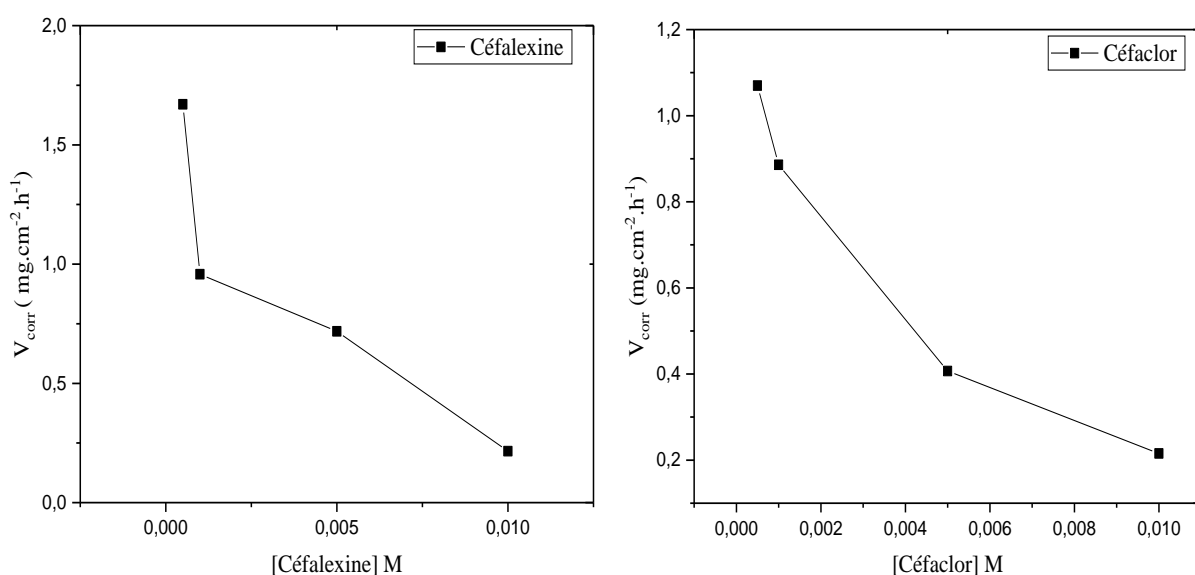
- [1] W. Villamizar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez, *J. Solid state Electrochem.* 11 (2007) 619.
- [2] S. Papavinasam, A. Doiron, T. Panneerselvam, R.W. Revie, *Corros.* 63 (2007) 704.
- [3] F. Gouani, A. Moreau, J. Guicheux, N. Passuti, D. Heymann, *Physiopathologie de l'ostéolyse tumorale*, Masson Paris 208 (1999).
- [4] F. HADJI *Calcul de Quelques fonctions Thermodynamiques D'adsorption d'un inhibiteur de corrosion de l'acier XC70 mémoire mastère en génie chimie université chahid Hamma Lakhdar* 2016.
- [5] M. Abdali, N.P. Ahmed, R.A. Khosroshahi. *J. Solid State Elect.* (2010) 132.
- [6] A.A. Nazeer, A.S. Fouada, E.A. Ashour. *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (1) (2011) 24.
- [7] M.A. Amin, M.M. Ibrahim. *Corros. Sci.* 53 (2011) 873.
- [8] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, *5th Europ. Symp. Corros. Inh. Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 517 (1975).
- [9] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- [10] P. Wipf, T. Mo, S.J. Geib, D. Caridha, G.S. Dow, L. Gerena, N. Roncal, E. E. Milner. *Org. Biomol. Chem.* 7 (2009) 4163–4165.
- [11] M. Qasim, L. Gorb, D. Magers, P. Honea, J. Leszczynski, B. Moore, L. Taylor, M. Middleton, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 154–163.
- [12] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793–1873.
- [13] R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 121(9) (1999) 1922–1924.

# **Résultats et discussions**

La présente partie est consacrée à l'évaluation gravimétrique et électrochimique des performances inhibitrices des molécules de la céfalexine et céfador contre la corrosion d'un laiton Cu-40Zn, immergé dans une solution d'acide nitrique 0,5N aérée, dans la gamme de températures allant de 25 à 55° C. Enfin, la relation donneur-accepteur entre les molécules inhibitrices et la surface métallique a été établie à l'aide des paramètres structuraux théoriques des molécules de la céfalexine et céfador par le biais des calculs de la chimie quantique.

### I- Effet de concentration de la cefalexine et cefador à 25°C

La figure (1) met en évidence l'influence de la concentration de la céfalexine et céfador sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-Zn40) à 25°C. Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration des deux molécules inhibitrice.



**Fig.1** Variation de vitesse de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteur

L'analyse des résultats obtenus (tableau 1) montre que la vitesse de la dissolution du laiton diminue fur et à mesure que la concentration de la céfaléxine et céfador augmente, elle passe de  $V_{corr} = 1.67 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a la concentration  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en céfalexene à  $V_{corr} = 0.2155 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a la concentration  $10^{-2} \text{ M}$  et elle passe de  $V_{corr} = 1.07 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a la concentration  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en céfador à  $V_{corr} = 0.2155 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a la concentration  $10^{-2} \text{ M}$ .

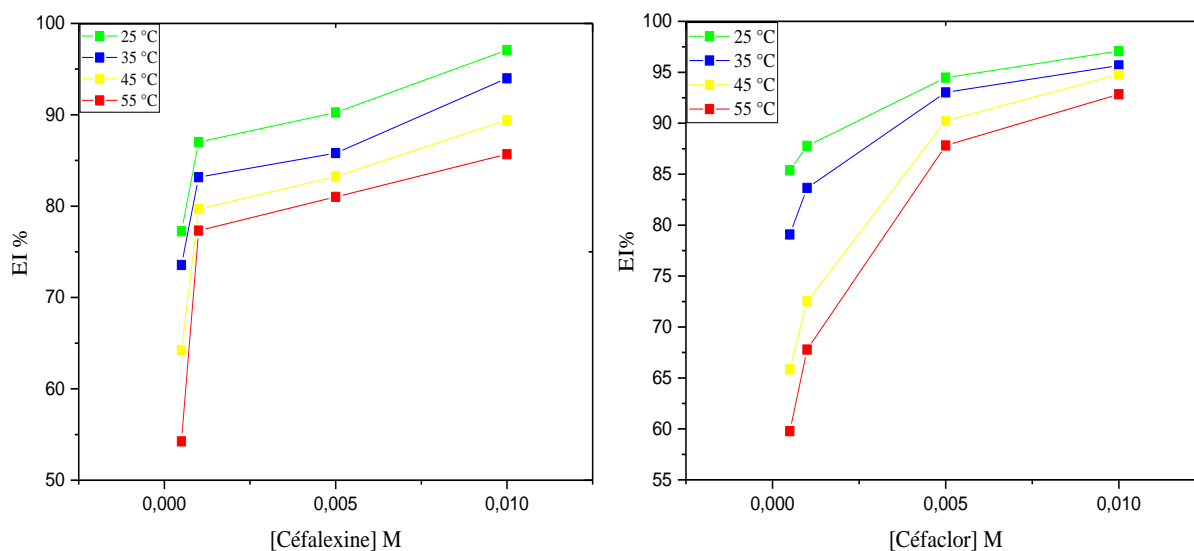
Nous remarquons que la vitesse de corrosion du laiton Cu-40Zn immergé dans la solution d'acide nitrique 0,5N à la même valeur en présence de céfalexine et céfador à la concentration optimale de  $10^{-2} \text{ M}$ . L'analyse nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion, cette diminution de  $V_{Corr}$  est probablement due à l'adsorption des molécules de céfalexine et céfador sur la surface métallique de laiton testé.

**Tableau.1.** Variation de la masse et la de vitesse de corrosion de laiton Cu-40Zn sans et en présence de différentes concentrations des l'inhibiteurs

C (M)	Céfaclor		Céfalexine	
	$\Delta m(g)$	$V_{corr}$ ( $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ )	$\Delta m(g)$	$V_{corr}$ ( $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ )
Blanc	0.0308	7.7954	0.0308	7.3754
$5 \cdot 10^{-4} M$	0.0045	1.07	0.0070	1.67
$10^{-3} M$	0.0037	0.8860	0.0040	0.9578
$5 \cdot 10^{-3} M$	0.0017	0.4070	0.0030	0.7183
$10^{-2} M$	0.0009	0.2155	0.0009	0.2155

## II- Effet de concentration sur l'inhibition de la corrosion de laiton Cu-40Zn

Afin d'évaluer l'effet de la concentration sur le phénomène d'inhibition, nous avons mené une étude gravimétrique relative au laiton Cu-Zn au contact de la solution de  $HNO_3$  0.5N en présence du la céfalexine et de céfaclor à différentes concentrations, en faisant varier la température entre  $25^\circ C$  et  $55^\circ C$ .



**Fig.2.** Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de céfaclor et cefalexine à différente température à 0.5 M  $HNO_3$

Les résultats montrent que la concentration de la céfalexine et céfaclor a un effet important sur le pouvoir inhibiteur car les taux d'inhibitions augmentent en parallèle avec l'augmentation de la concentration. On remarque que l'efficacité inhibitrice diminue pour une concentration bien définie de la céfalexine et céfaclor lorsque la température passe de  $25^\circ C$  à  $55^\circ C$ .

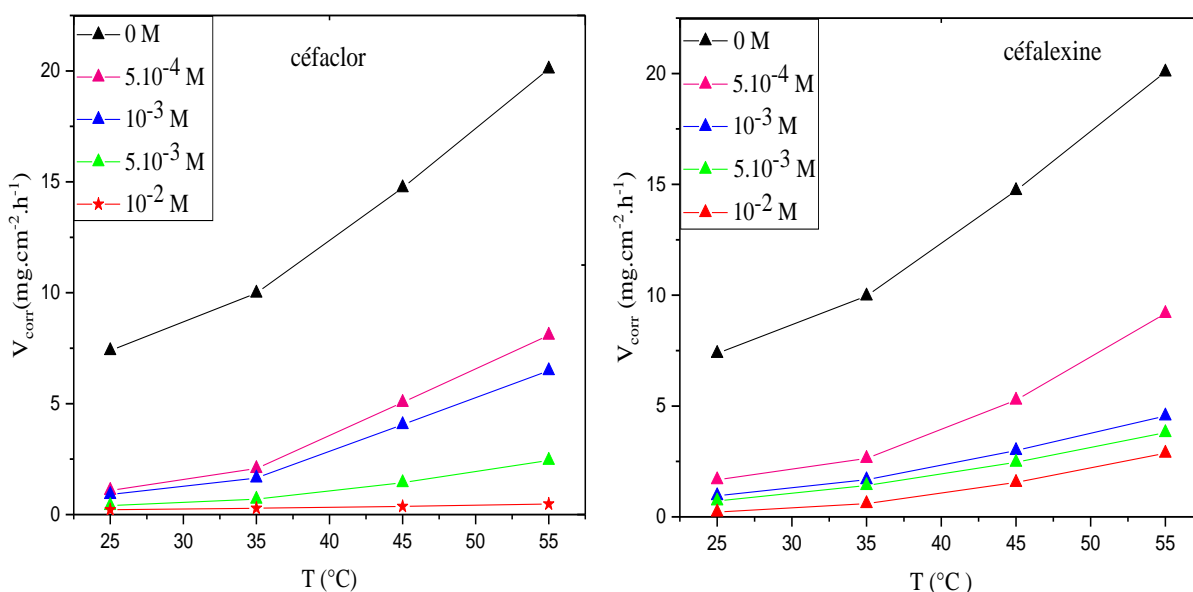
On conclue que la concentration de  $10^{-2}$  M est la concentration optimale car le taux d'inhibition à cette concentration dépasse 97% pour les deux molécules inhibitrices testées. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice de la céfalexine et céfaclor à une température bien définie résulte de l'interaction entre les molécules d'inhibiteurs et la surface du laiton Cu-40Zn, les molécules d'inhibiteur s'adsorbant sur la surface de métal et forment une couche protectrice contre la corrosion [1].

### III- Effet de température sur l'inhibition de la corrosion de laiton Cu-40Zn

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. 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.

Afin de déterminer l'effet de ce paramètre sur le pouvoir inhibiteur de la céfalexine et céfaclor, des essais de perte de masse ont été effectués dans la gamme de températures de 25 à 55 °C, pour le laiton Cu-40Zn immergée dans une solution de HNO<sub>3</sub> 0,5N à différentes concentrations des inhibiteurs testés.

La figure (3) 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.



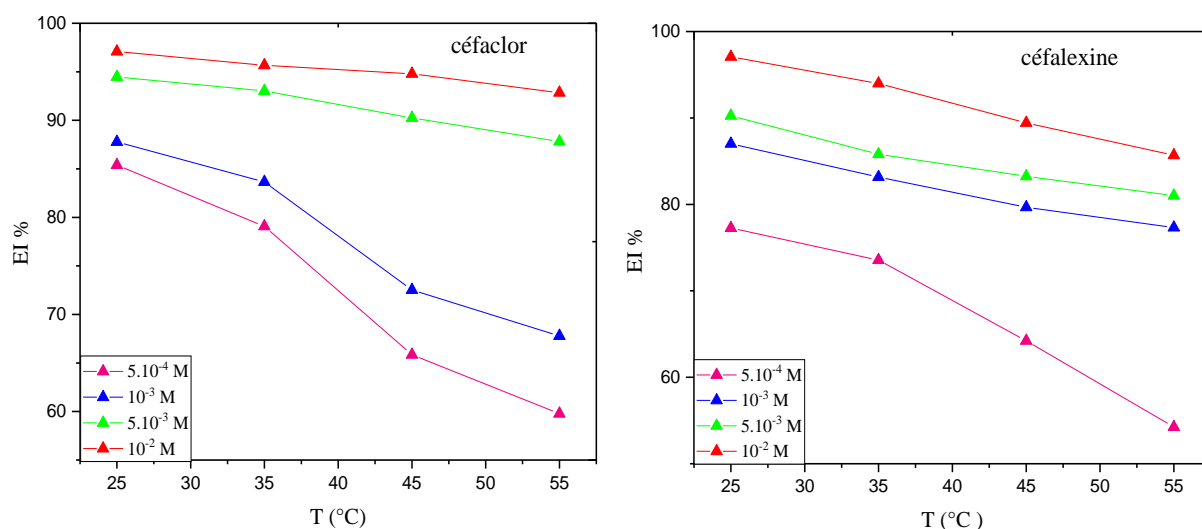
**Fig.3.** Variation de vitesse de corrosion de laiton en fonction de température

L'examen des courbes (fig.3) 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 des substances inhibitrices testées. En effet, on aperçoit une nette augmentation de la vitesse de corrosion vers des valeurs les plus grandes, lorsque la température s'élève de 25°C à 55°C.

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 [2]. La concentration de l'inhibiteur a un effet important sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice.

L'efficacité inhibitrice diminue en fonction de l'augmentation de la température. La température accélère les phénomènes de corrosion. Ceci est en accord avec les résultats bibliographiques [3].

La Figure (4) met en évidence l'influence de température sur l'efficacité inhibitrice de la céfalexine et céfador dans la gamme de concentration  $5.10^{-4}$  à  $10^{-2}$  M.



**Fig.4.** Variation de l'efficacité inhibitrice de la céfalexine et céfador en fonction de la température

L'efficacité inhibitrice des deux molécules testées diminue avec l'augmentation de la température ; ceci est probablement attribué à la désorption partielle des molécules inhibitrices qui induit une diminution de la résistance à la corrosion de laiton Cu-40Zn.

L'analyse des données obtenues par la méthode de perte de masse (Tab.2) révèle que l'augmentation de la température a réduit les valeurs de l'efficacité inhibitrice de la céfalexine et céfador. Il est à remarquer, que les valeurs de la vitesse de corrosion, bien qu'elles augmentent en fonction de la température en présence de la céfalexine et céfador, sont toujours inférieure à celle obtenue en présence de l'acide nitrique seul (à blanc). Ce résultat atteste que l'adsorption des molécules de la céfalexine et céfador sur la surface métallique a été infecté par l'augmentation de la température de milieu corrosif.

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

Température	C (M)	Céfaclor			Céfalexine		
		$\Delta m(g)$	$V_{corr}$ ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	E%	$\Delta m(g)$	$V_{corr}$ ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	E%
25°C	Blanc	0.0308	7.7954	/	0.0308	7.3754	/
	$5.10^{-4}$	0.0045	1.07	85.38	0.0070	1.67	77.27
	$10^{-3}$	0.0037	0.8860	87.78	0.0040	0.9578	87.01
	$5.10^{-3}$	0.0017	0.4070	94.48	0.0030	0.7183	90.25
	$10^{-2}$	0.0009	0.2155	97.08	0.0009	0.2155	97.07
35°C	BLANC	0.0416	9.9616	/	0.0416	9.9616	/
	$5.10^{-4}$	0.0087	2.0833	79.08	0.0110	2.63	73.55
	$10^{-3}$	0.0068	1.6283	83.65	0.0070	1.67	83.17
	$5.10^{-3}$	0.0029	0.6944	93.02	0.0059	1.41	85.81
	$10^{-2}$	0.0018	0.4310	95.67	0.0025	0.59	93.99
45°C	BLANC	0.0615	14.7227	/	0.0615	14.7270	/
	$5.10^{-4}$	0.0210	5.0287	65.85	0.0220	5.26	64.22
	$10^{-3}$	0.0169	4.0469	72.52	0.0125	2.99	79.67
	$5.10^{-3}$	0.0060	1.4367	90.24	0.0103	2.46	83.25
	$10^{-2}$	0.0032	0.76628	94.79	0.0065	1.55	89.43
55°C	BLANC	0.0838	20.0670	/	0.0838	20.0670	
	$5.10^{-4}$	0.0337	8.0699	59.78	0.03834	9.17	54.25
	$10^{-3}$	0.0270	6.4655	67.78	0.0190	4.54	77.32
	$5.10^{-3}$	0.0102	2.4425	87.82	0.0159	3.80	81.02
	$10^{-2}$	0.0060	1.43678	92.84	0.0120	2.87	85.68

Il est bien connu que l'effet de la température sur la réaction d'inhibition métal/acide est fortement complexe, du fait que divers changements se produisent sur la surface métallique, telles que l'adsorption et la désorption rapide de l'inhibiteur ainsi qu'une probable décomposition ou un réarrangement des molécules d'inhibiteurs. On constate que peu d'inhibiteurs sont efficaces dans les systèmes (métal/solutions acides) à haute température, ainsi la majorité sont efficace à basse température [4-5].

## IV- Grandeur thermodynamique

### IV.1- Détermination de l'énergie d'activation

La cinétique de corrosion de laiton Cu-40Zn, dans une solution de HNO<sub>3</sub> en présence et en l'absence des molécules inhibitrice tel que la céfalexine et la céfador, a été étudiée en utilisant l'équation d'Arrhenius suivante [6] :

$$V_{corr} = K \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) ; \quad (11)$$

$$\ln(V_{corr}) = \frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln k \quad (12)$$

**K** : la constante pré-exponentielle d'Arrhenius.

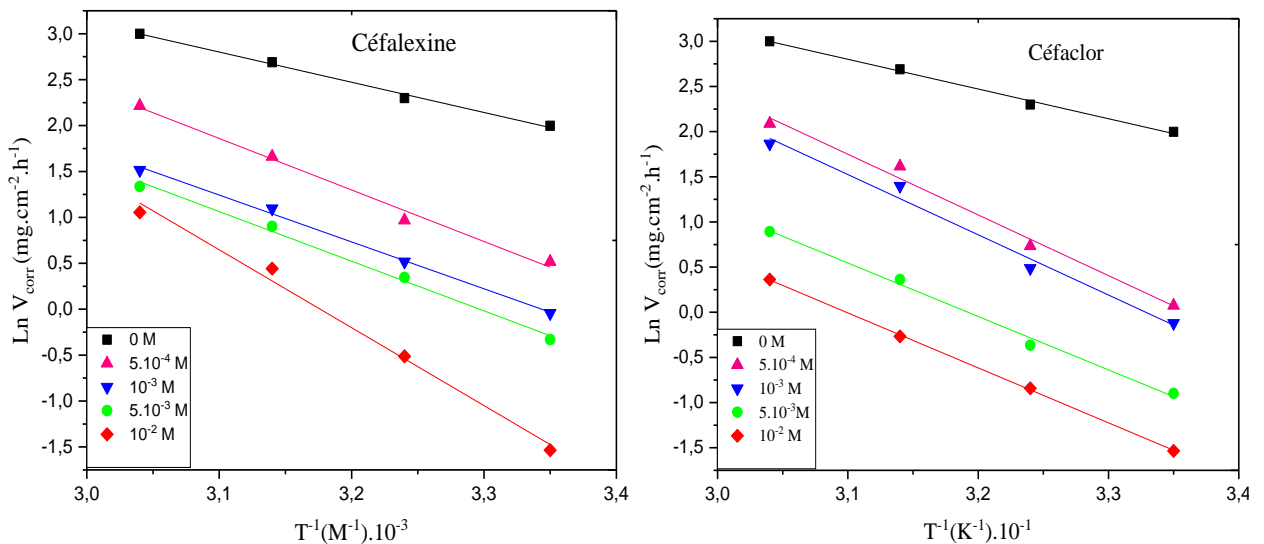
**Ea** : l'énergie d'activation du processus de corrosion

**T** : température (K)

**R** : la constante universelle des gaz parfaits (8.31j. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

**V<sub>corr</sub>** : la vitesse de corrosion (mg .cm<sup>-2</sup> .h<sup>-1</sup>)

La figure (5) montre les tracés en fonction de 1000/T, correspondant aux solutions à blanc et inhibitrices, sont linéaires dans tout l'intervalle de températures, signifiant que les processus de corrosion et d'inhibition de la corrosion de laiton Cu-40Zn suivent le modèle de la cinétique d'Arrhenius.



**Fig.5.** Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu- Zn40) dans HNO<sub>3</sub> 0.5N

La température influe de façon prépondérante sur les phénomènes de corrosion. En effet, la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente aussi, ces phénomènes induits généralement des modifications dans le processus de dissolution métallique.

La formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'activation selon les équations suivant [7] :

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) + \exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right); \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = \ln\frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (14)$$

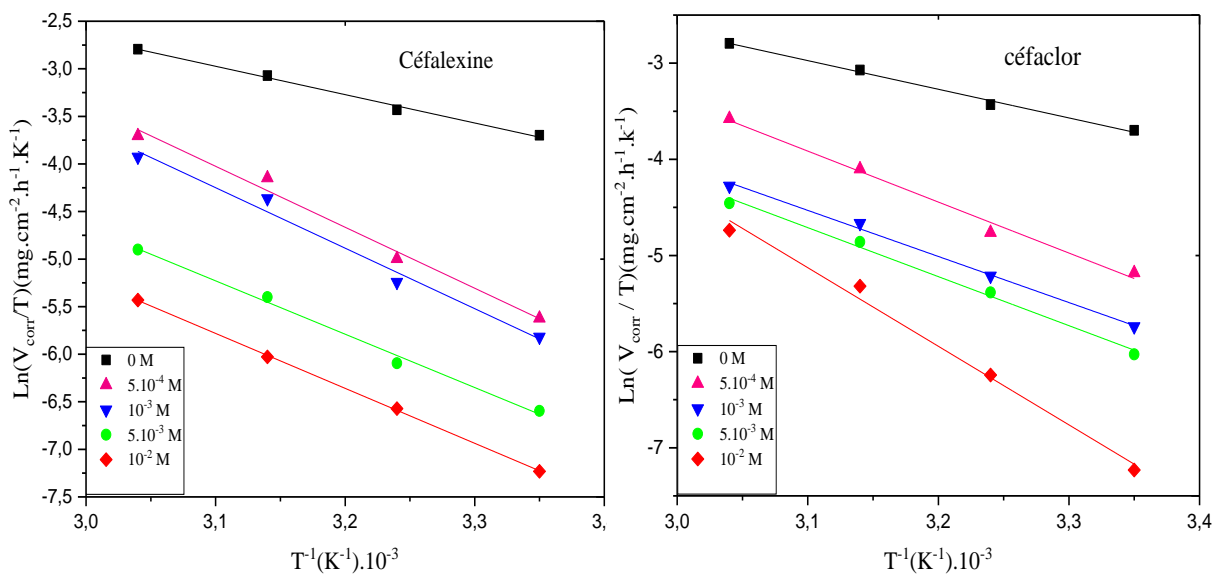
**N** : Nombre d'Avogadro ( $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{m}$ ).

**h** : constante de Planck ( $(N = 6,6252 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S})$ ).

$\Delta H^\circ a$  : Enthalpie d'activation.

$\Delta S^\circ a$  : Entropie d'activation.

La variation  $\ln(V_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température est représentée par une droite (fig.6), ayant pour pente  $(-\Delta H_a^\circ/R)$  et pour ordonnée à l'origine  $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$ .



**Fig.6.** Droites d'Arrhenius pour laiton (Cu- Zn40) dans  $\text{HNO}_3$  0.5M

Nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_a^\circ$  et de  $\Delta S_a^\circ$ . Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'activation sont données dans le tableau (3). Les valeurs de l'énergie d'activation obtenue en présence de céfalexine et céfACLOR sont supérieures aux valeurs d'énergie d'activation dans le cas de l'acide seul,  $E_{a \text{ inh}} > E_a$ .

L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur s'approprie à la physisorption sur la surface de laiton Cu-Zn40 [8]. Les valeurs de l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a$  en présence des l'inhibiteurs sont supérieures aux valeurs de la solution acide seule, ceci indique qu'il y a une protection de laiton contre la corrosion [9].

Le signe positif des enthalpies d'activation  $\Delta H^\circ a$  montrent la nature endothermique de processus de dissolution de laiton Cu-40Zn. La valeur de  $\Delta S_a$  pour la solution exempte d'inhibiteurs est inférieure à celles obtenue en présence de la céfalexine et céfACLOR. 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-40Zn en présence de molécules inhibitrice.

**Tableau 3.** Paramètres thermodynamiques de laiton (Cu-Zn40) dans 0,5N HNO<sub>3</sub>

C ( M)	Céfaclor			Céfalexine		
	Ea KJ.mol <sup>-1</sup>	ΔH°a KJ.mol <sup>-1</sup>	ΔS° a J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Ea (KJ.mol <sup>-1</sup> )	ΔH°a KJ.mol <sup>-1</sup>	ΔS° a J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
0	27.36	24.78	-145.35	27.36	24.78	-145.35
5.10 <sup>-4</sup>	55.86	53.28	-68.74	46.65	44.07	-93.37
10 <sup>-3</sup>	55.44	52.86	-68.91	42.42	39.84	-111.59
5.10 <sup>-3</sup>	49.199	46.57	-96.40	44.95	42.37	-105.26
10 <sup>-2</sup>	50.59	48.01	-96.68	70.53	67.95	-29.41

#### IV.2- Isothermes d'adsorption

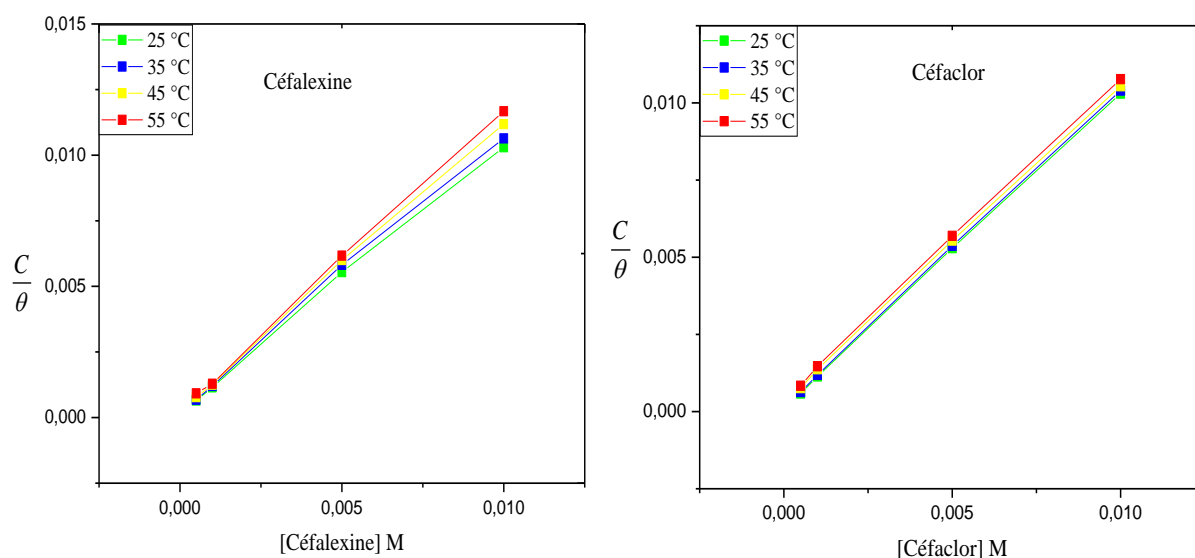
Les isothermes d'adsorptions, sont un outil très important pour l'identification du type d'interactions qui s'établit entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Afin de décrire l'isotherme correspondant à l'adsorption de la céfalexine et de céfaclor sur la surface de laiton Cu-40Zn, il existe plusieurs modèles d'isothermes : Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, Bockis-Swinkels et celle de Langmuir. C'est cette dernière qui a fourni le meilleur ajustement des données expérimentales. Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface, pour les différentes concentrations de la céfalexine et de céfaclor ajoutés dans le milieu acide nitrique ont été déterminées par le rapport  $E (\%)/100$ .

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de la céfalexine et de céfaclor, les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ), qui sont proportionnel à l'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ), ont été déterminées en utilisant la relation ci-dessous :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (15)$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ), obtenues par la méthode de perte de masse, correspondant aux différentes concentrations de céfalexine et de céfaclor à différentes températures (25 à 55°C), ont été utilisées pour tracer les isothermes d'adsorption.

Où  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption de l'inhibiteur. Le tracé des courbes ( $\theta$ ) en fonction de (C) est représenté par des lignes droites, indiquant que l'adsorption de la céfalexine et de céfaclor, est décrite par l'isotherme de Langmuir, comme illustré dans la figure (7).



**Fig.7.** Isothermes d'adsorption de Langmuir de laiton Cu-40Zn dans HNO<sub>3</sub> en présence de la céfalexine et céfaclor à différentes températures

La figure (7) illustre la linéarité de la variation du rapport  $C_{inh}/\theta$  en fonction de  $C_{inh}$  et la pente de chacune des droites est proche de 1, indiquant que les molécules inhibitrices interagissent de manière significative avec la surface de laiton Cu-40Zn, en formant un film inhibiteur qui correspond à une seule couche [10].

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), qui décrit la stabilité de la liaison d'adsorption entre les molécules de la céfalexine, de céfaclor et la surface métallique de laiton Cu-40Zn, est reliée à la constante d'adsorption  $K_{ads}$  par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - RT \ln 55,5 K_{ads} \quad (16)$$

**R** : est la constante des gaz parfaits en  $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

**T** : La température en K

**55.5** : la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol. L}^{-1}$ )

**$K_{ads}$**  : est le coefficient d'adsorption.

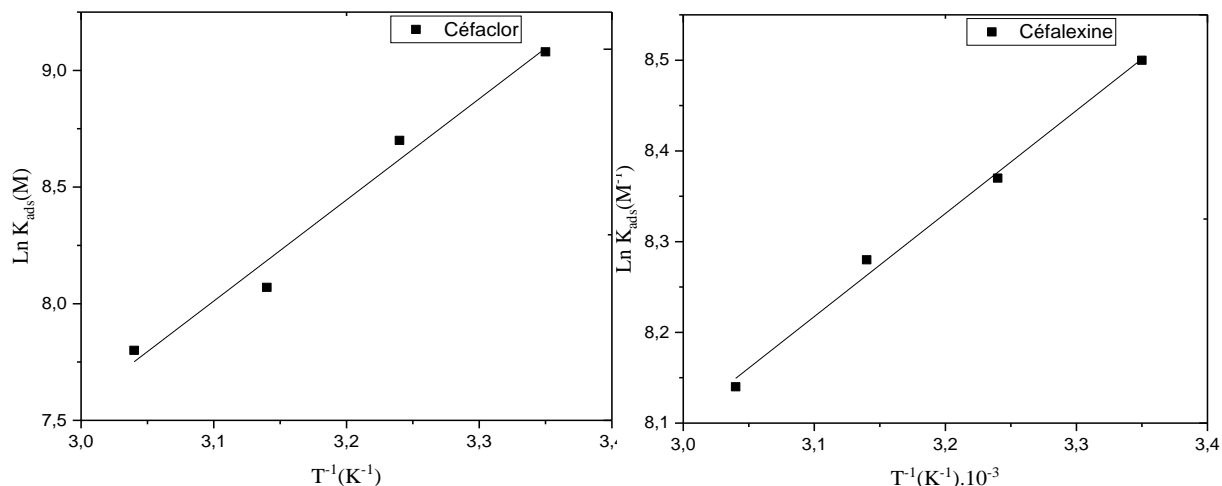
L'enthalpie et l'entropie standard d'adsorption sont des paramètres importants pour bien comprendre le processus d'adsorption de la céfalexine et de céfaclor sur la surface de laiton Cu-40Zn. L'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) est calculée par l'équation Van'tHoff :

$$\ln K_{ads} = - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \text{Constant} \quad (17)$$

La figure (8) représente des lignes droites du rapport  $\ln K_{ads}$  par rapport  $1/T$  et la pente de chacune des droites est égale à  $-\Delta H^{\circ} / R$ . L'entropie d'adsorption  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  est calculée en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \quad (18)$$

Les données thermodynamiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans le tableau 4. Les valeurs négatives de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  indique que l'adsorption de la céfalexine et céfador sur la surface de laiton est un processus exothermique. Les valeurs de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  pour la céfalexine sont positives et négatives dans le cas de céfador, indiquant ainsi la diminution de désordre dans les deux cas caractérisé par la désorption des molécules d'eau sur la surface de laiton est remplacé par l'adsorption des molécules de la céfalexine et de céfador.



**Fig.8.** Relation entre  $\ln K$  et  $1/T$

Généralement les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  qui atteignant les  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sont significatives d'une adsorption physique, par conséquent l'inhibition se composé via des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé [11]. En revanche, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , d'environ  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  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 [12]. Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  déduites de la méthode gravimétrique pour les molécules de la céfalexine et céfador sont respectivement entre  $[-31,91 \text{ à } -32,67 \text{ kJ mol}^{-1}]$  et entre  $[-31,15 \text{ à } -33,17 \text{ kJ mol}^{-1}]$  à différentes températures. La valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  traduit la spontanéité du processus d'adsorption des molécules organiques sur la surface de laiton.

En outre, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  calculées sont dans l'intervalle des interactions électrostatiques et chimiques. Ces résultats plaident en faveur d'une adsorption mixte, où la physisorption est prédominante appui par la variation de l'énergie d'activation et l'enthalpie d'activation, mais les deux phénomènes d'adsorption contribuent à l'ensemble du processus d'adsorption [13].

**Tableau 4.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de laiton (Cu-Zn40) dans 0,5N HNO<sub>3</sub>

inhibiteur	T (K)	K <sub>ads</sub> (M <sup>-1</sup> )	ΔG° <sub>ads</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )	ΔH° <sub>ads</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )	ΔS° <sub>ads</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Céfaclor	298	5204	- 31,15	- 09,44	72,85	0,99
	308	4329	- 31,72		72,33	0,99
	318	3952	- 32,51		72,54	0,99
	328	3457	- 33,17		72,34	0,99
Céfalexine	298	8773	- 32,44	- 36,04	- 12,08	0,99
	308	6266	- 32,67		- 10,94	0,98
	318	3149	- 31,91		- 12,98	0,98
	328	2540	- 32,33		- 11,31	0,99

## V- Caractérisation électrochimique de laiton Cu-40Zn en milieu HNO<sub>3</sub> 0,5N en présence et en absence de la céfalexine et céfaclor

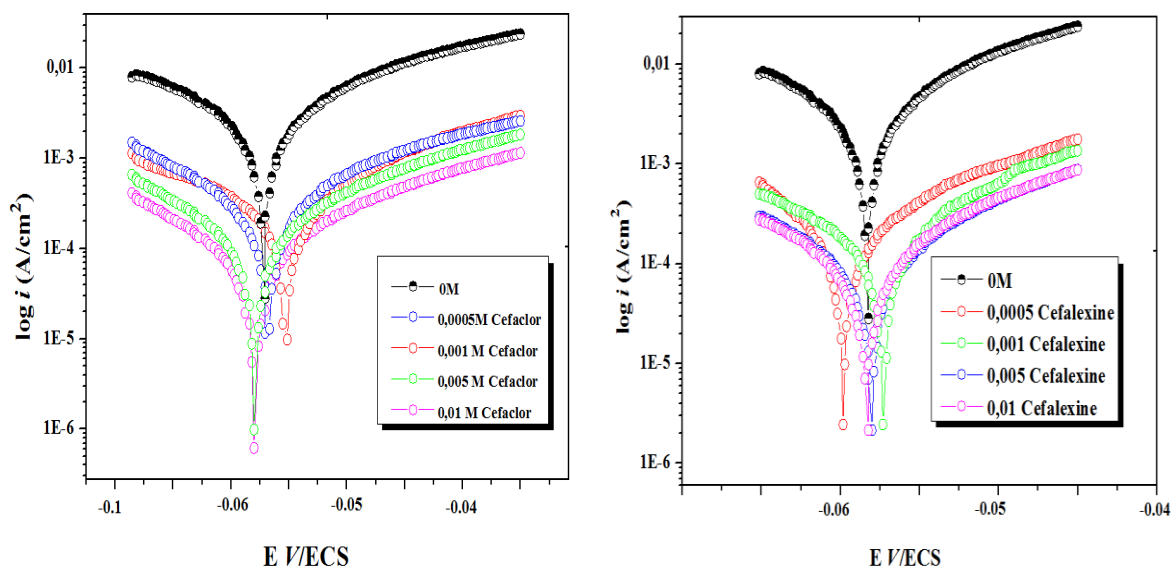
### V.1- Courbes de polarisation potentiodynamique

#### • Influence des concentrations de la céfalexine et céfaclor à 25°C

L'influence de la concentration sur les processus de corrosion et de l'inhibition de la corrosion, notamment en milieu acide ont utilisés des composés organiques pour protéger les matériaux métalliques, lors des opérations de décapage et de détartrage, a fait l'objet de plusieurs études.

Du fait que la concentration de composé ajouté soit l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement électrochimique des matériaux dans un milieu corrosif donné, nous nous sommes proposés de mener une étude potentiodynamique et de la résistance de polarisation linéaire sur la résistance de laiton (Cu-Zn40) dans le milieu HNO<sub>3</sub> à 0,5M, à différentes concentrations de la céfalexine et de céfaclor, comprises entre 5 10<sup>-4</sup>M à 10<sup>-2</sup>M (fig.9).

La figure (9) représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de laiton Cu-40Zn, en milieu HNO<sub>3</sub> 0,5N sans et avec addition de la céfalexine et de céfaclor à différentes concentrations (représentation de Tafel). Les paramètres électrochimiques tirés de deux méthodes de polarisation potentiodynamique et de la résistance de polarisation linéaire sont donnés dans le tableau 5.



**Fig. 9.** Effet de la concentration de céfalexine et de céfACLOR sur les courbes de polarisation potentiodynamique de laiton Cu-40Zn dans HNO<sub>3</sub> 0,5N à 25°C.

L'addition des différentes quantités de la céfalexine et de céfACLOR au milieu corrosif, HNO<sub>3</sub> 0,5N entraîne un déplacement des branches cathodiques et anodiques vers les valeurs de densité de courant les plus faibles, indiquant que les composés utilisés agissant comme des inhibiteurs de corrosion en réduisant d'une part, la réaction de dégagement d'hydrogène sur les sites cathodiques et d'autre part la dissolution anodique de laiton Cu-40Zn sur les sites anodiques. Ce phénomène suggère que la céfalexine et céfACLOR agissent comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide HNO<sub>3</sub>.

L'accroissement en concentration des composés ajoutés n'a pas modifié l'allure générale des courbes de polarisation globale, dans le milieu étudié, ce qui indique que le mécanisme de dissolution de laiton (Cu-Zn40) ne change pas dans tout le domaine de potentiel exploré. On observe néanmoins, une translation des courbes de polarisation globale, vers les densités de courant les plus faibles.

Le tableau (5) regroupe les paramètres électrochimiques, résultant de l'exploitation de la méthode des droites de Tafel et de la résistance de polarisation linéaire. Nous remarquons que l'augmentation de la concentration de la céfalexine et de céfACLOR n'a quasiment pas d'effet sur le déplacement de potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) de laiton (Cu-Zn40). Concernant les densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) d'une part, elles enregistrent une diminution remarquable de leurs valeurs, révélant ainsi un décroissement de la vitesse de décharge du proton du côté cathodique et de la dissolution de laiton de côté anodique, spécifiquement le zinc. D'autre part, on nous observons l'augmentation de la résistance de polarisation linéaire ( $R_p$ ) qui induit l'augmentation de l'efficacité inhibitrice des deux composés testés avec l'augmentation de leur concentration.

**Tableau 5.** Paramètres électrochimiques de Tafel et  $R_p$ , des systèmes Cu-40Zn/HNO<sub>3</sub> 0,5N

Composé testé	C (M)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$EI_{corr}$ (%)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$EI_{R_p}$ (%)
/	Blanc	- 57,62	63,48	/	02,90	/
Céfaclor	$5 \cdot 10^{-4}$	- 55,39	08,24	87,01	21,48	86,49
	$10^{-3}$	- 53,03	06,75	89,36	26,02	88,85
	$5 \cdot 10^{-3}$	- 59,60	05,08	91,99	30,48	90,48
	$10^{-2}$	- 59,58	04,21	93,36	51,75	94,39
Céfalexine	$5 \cdot 10^{-4}$	- 55,39	08,62	86,42	19,38	85,03
	$10^{-3}$	- 53,03	06,85	89,20	24,75	88,28
	$5 \cdot 10^{-3}$	- 59,60	05,94	90,64	27,96	89,62
	$10^{-2}$	- 59,58	05,02	92,09	31,25	90,72

## V.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique

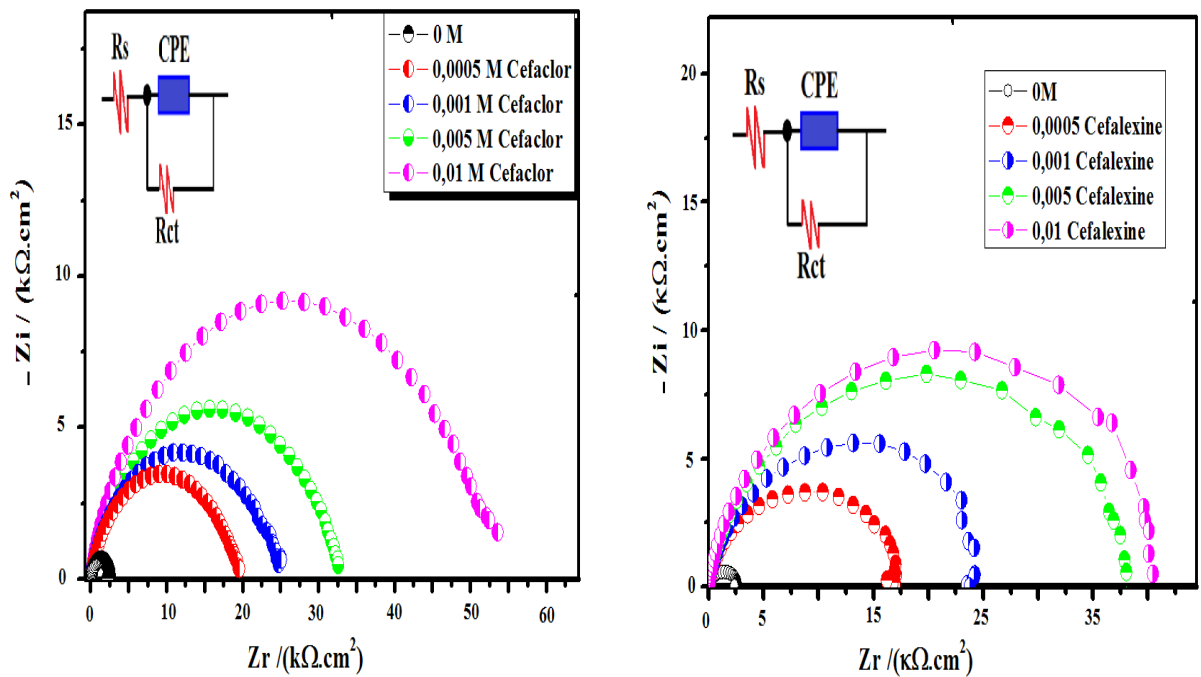
L'effet sur les diagrammes d'impédance de laiton Cu-40Zn dans HNO<sub>3</sub> 0,5N à 25°C, des différents ajouts de la céfalexine et céfaclor, est mis en évidence par les représentations de Nyquist (Fig.10). Ces diagrammes sont enregistrés au potentiel d'abandon, après 30 mn d'immersion de l'électrode dans les solutions corrosives.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive, décrite par un demi-cercle aplati. Ce type de diagrammes peut être attribué à la dispersion en fréquences, à la rugosité et aux hétérogénéités de la surface de la fonte [14-15].

Le diamètre des demi-cercles capacitifs augmente avec la concentration croissante en inhibiteurs testés, indiquant que la résistance à la corrosion est améliorée en présence des différents ajouts de céfalexine et de céfaclor au milieu acide HNO<sub>3</sub> 0,5N. Ce type de diagramme signifie, que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière.

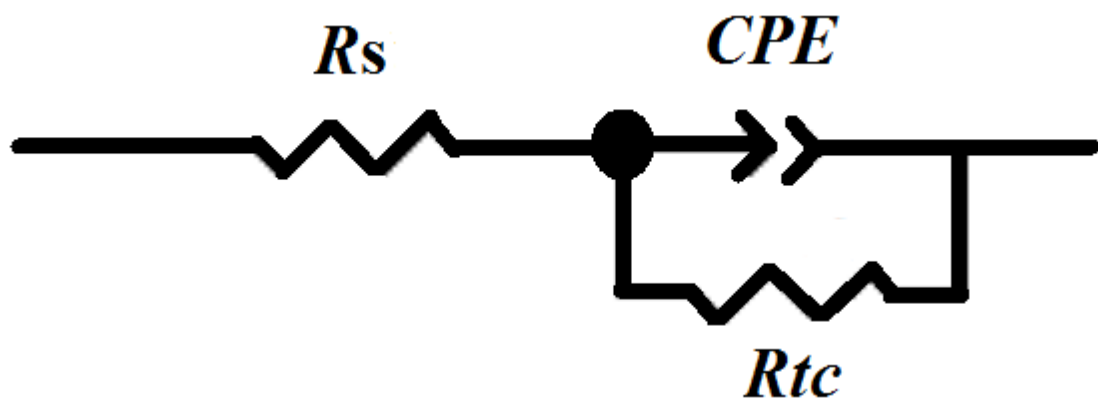
Le module d'impédance, aux basses fréquences, augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs utilisés, reflétant l'amélioration de la protection de laiton Cu-40Zn contre la corrosion dans la solution de HNO<sub>3</sub> 0,5N, par le biais de l'adsorption des molécules de la céfalexine et de céfaclor qui bloquent les sites actifs.

Le circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les deux interfaces Cu-40Zn/ HNO<sub>3</sub> et Cu-40Zn/ HNO<sub>3</sub>+ (céfalexine et céfaclor) est représenté sur la figure (11).



**Fig.10.** Effet des différentes concentrations de céfalexine et céfador sur les diagrammes de Nyquist du système Cu-40Zn / HNO<sub>3</sub> 0,5N à 25°C

Ce circuit est constitué de la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ), de la résistance de transfert de charges ( $R_{tc}$ ) et d'un élément à phase constante ( $CPE$ ), qui traduit la non idéalité de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) et qui rend compte des hétérogénéités de surface. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux a été obtenu en utilisant ce modèle (Fig.11).



**Fig.11.** Circuit électrique équivalent aux interfaces électrochimiques : Cu-40Zn/ HNO<sub>3</sub> 0,5N et Cu-40Zn/ HNO<sub>3</sub> 0,5N + (céfalexine et céfador)

Les valeurs des paramètres d'impédance et de l'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ), de tous les systèmes électrochimiques étudiés, sont consignées dans le tableau (6). Les résultats obtenus corroborent ceux déduits de la méthode de perte de masse, Tafel et la résistance de polarisation linéaire.

En effet, la résistance de transfert de charge enregistre une augmentation à mesure que la concentration de la céfalexine et de céfador augmente, attestate que la réduction de l'agressivité de la solution acide de HNO<sub>3</sub> vis-à-vis de laiton Cu-40Zn, engendrée par l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de laiton formant une couche protectrice.

L'efficacité inhibitrice (*EI*%) est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charges (*Rct*), selon la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{R_{ct, inh} - R_{ct}}{R_{ct, inh}} \times 100 \quad (19)$$

Où *Rct, inh* et *Rct* représentent la résistance de transfert de charge relative aux solutions inhibitrices et non inhibitrices, respectivement.

**Tableau 6.** Paramètres d'impédance de laiton Cu-40Zn dans HNO<sub>3</sub> 0,5N, avant et après addition de différentes concentrations de céfalexine et céfador à 25 °C.

Composé testé	C (M)	Rs (Ω.cm <sup>2</sup> )	Rct (KΩ cm <sup>2</sup> )	EI (%)
/	Blanc	05,38	02,40	/
Céfador	5 10 <sup>-4</sup>	05,61	19,31	87,16
	10 <sup>-3</sup>	05,87	25,01	90,40
	5 10 <sup>-3</sup>	06,37	31,49	92,37
	10 <sup>-2</sup>	06,82	52,61	95,44
Céfaléxine	5 10 <sup>-4</sup>	05,34	17,72	86,45
	10 <sup>-3</sup>	06,51	24,61	90,24
	5 10 <sup>-3</sup>	06,89	37,60	93,61
	10 <sup>-2</sup>	07,21	40,90	94,13

## VI- Etude théorique

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a prouvé qu'elle est une approche pertinente dans la description moléculaire au niveau énergétique, s'est avérés être un moyen très pertinent pour comprendre la réactivité des molécules inhibitrices de corrosion des matériaux métalliques [16]. Les calculs de la chimie quantique se sont Ainsi, une approche théorique qui ont été entrepris afin d'étudier la relation entre la structure des deux molécules inhibitrice de corrosion. Les paramètres structurels, tels que l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (*E<sub>HOMO</sub>*), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (*E<sub>LUMO</sub>*), le gap énergétique  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ , le moment dipolaire ( $\mu$ ) ont été calculés et répertoriés dans le tableau 7. Les structures moléculaires optimisées et les distributions des orbitales moléculaires frontières sont illustrées dans la figure 12.

La réactivité des molécules inhibitrice est étroitement liée à l'énergie de leurs orbitales moléculaires frontières ( $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$ ). En effet, plus l'énergie HOMO de composé inhibiteur est élevée, plus sa capacité à donner des électrons à l'orbitale-d inoccupée du métal est élevée, entraînant une inhibition de la corrosion de métal 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 [17-18].

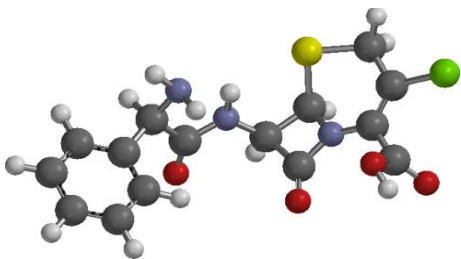
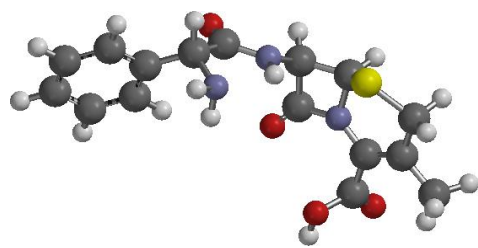
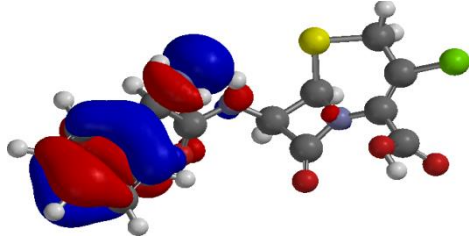
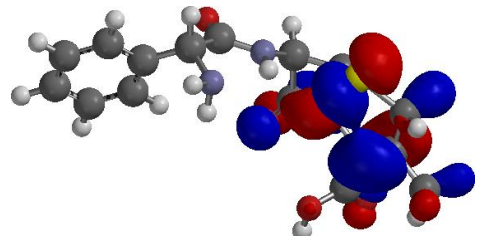
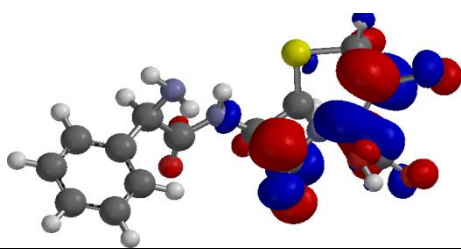
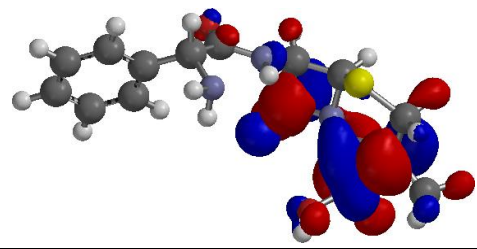
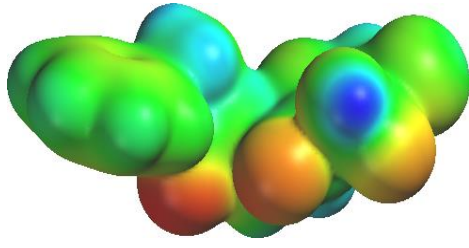
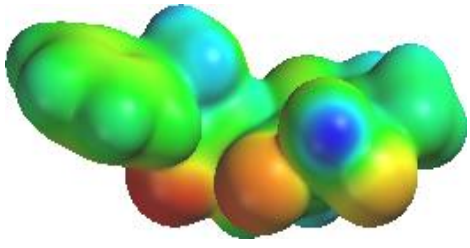
	Céfaclor	Céfalexine
Géométrie optimisée		
HOMO		
LUMO		
MEP	 -56.7 Kcal/mol      63.1 Kcal/mol	 -59.9 Kcal/mol      60.5 Kcal/mol

Fig.12. Structure optimisée et topologie HOMO et LUMO des molécules neutres déduites des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) en phase aqueuse

La figure (12) met en évidence la planéité des molécules de céfador et céfalexine ce qui favoriserait un recouvrement plus important de la surface métallique de laiton Cu-40Zn par ces deux composés, en formant un film protecteur adhérent, limitant tout contact entre la surface métallique 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.

Le potentiel moléculaire électrostatique (MEP), illustré dans la figure (12), 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 [19]. La région de couleur rouge, dans les deux molécules, s'est concentrée principalement sur les hétéroatomes, Cette représentation sépare la densité électronique et les surfaces de potentiels électrostatiques avec clarté et compacité.

**Tableau 7** Paramètres chimiques quantiques de céfador et de céfalexine déduits des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) en phase aqueuse

/	Céfador	Céfalexine
<b>E<sub>HOMO</sub></b>	- 06,32	- 06,07
<b>E<sub>LUMO</sub></b>	- 01,16	-00,89
<b>Gap (E<sub>LUMO</sub> – E<sub>HOMO</sub>)</b>	05,16	05,18
<b>μ</b>	06,07	07,22

L'inspection des résultats obtenus par les calculs DFT (tableau 7), la molécule céfador présente la valeur la plus élevée de E<sub>HOMO</sub>, la plus faible différence énergétique ( $\Delta E$ ), tous ces paramètres quantiques confirment la meilleure performance d'inhibition de céfador. Comme signalé précédemment, l'énergie élevée d'E<sub>HOMO</sub> de la molécule céfador peut favoriser la formation de liaisons covalentes en fournissant des électrons aux atomes de laiton Cu-40Zn. D'autre part, le gap énergétique ( $\Delta E$ ) de la molécule céfador est légèrement inférieur à celui de la molécule céfalexine, indiquant que sa réactivité est supérieure à celle de céfalexine.

# **Conclusion générale et perspectives**

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un laiton Cu-40Zn dans l'acide nitrique à 0,5N par des composés organiques utilisés dans l'industrie pharmaceutique comme des antibiotiques, considéré comme peu toxiques, biodégradables et respectueux de l'environnement.

Nous nous sommes intéressés à ces deux antibiotiques (céfalexine, céfaclor) qui possèdent des molécules planes riches en électrons, soluble en milieu acide nitrique, de toxicité légère ; elles présentent en effet tous les atouts des inhibiteurs verts de corrosion efficace.

L'effet d'inhibition de la corrosion de la céfalexine et de céfaclor sur la corrosion de laiton Cu-40Zn dans  $\text{HNO}_3$  à différentes températures, a été étudié à l'aide des mesures gravimétrique, électrochimiques et des calculs théoriques.

La conclusion générale rassemble les points les plus significatifs de ce travail et propose quelques perspectives à la lumière des résultats obtenus.

- Les antibiotiques étudiés offrent une protection substantielle au laiton Cu-40Zn en milieu acide nitrique. Leur efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration.
- L'analyse des courbes de polarisation potentiodynamique révèle que les deux médicaments agissent comme des inhibiteurs de type mixte. Leur efficacité d'inhibition augmente avec la concentration jusqu'à atteindre une valeur limite, obtenue à la concentration optimale.
- L'adsorption des molécules de la céfalexine et céfaclor sur la surface métallique de laiton Cu-40Zn est modélisée par l'isotherme de Langmuir. Deux types d'interaction contribuant au processus d'adsorption, la physisorption et la chimisorption.
- La valeur négative de  $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$  indique la spontanéité de processus d'adsorption des deux molécules testés.
- L'efficacité d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température indiquent que l'adsorption de céfalexine et céfaclor sur la surface de laiton pourrait être de type mixte ; la physisorption et la chimisorption avec la prédominance de la physisorption sur l'ensemble du processus d'adsorption.
- L'antibiotique céfaclor a légèrement la meilleure efficacité inhibitrice par rapport à la l'antibiotique céfalexine.
- Les paramètres thermodynamiques d'activation,  $E_a$ ,  $\Delta H^\circ_a$  et  $\Delta S^\circ_a$  confirment le caractère d'adsorption physique de processus d'inhibition des deux médicaments.
- Les diagrammes SIE indiquent que la résistance de transfert de charge de l'électrode Cu-40Zn augmente considérablement dans les deux cas étudiés ce qui confirme les résultats obtenus par les deux méthodes stationnaire (tafel et  $R_p$ ).

- Une très bonne corrélation entre les différents résultats obtenus par les trois méthodes (gravimétrie, tael, Rp et SIE).
- Les paramètres chimiques quantiques présentent une bonne corrélation avec les performances d'inhibition et corroborent les travaux expérimentaux.

D'autres perspectives intéressantes s'offrent à cette étude qui consiste à la caractérisation de la surface de laiton et des films formés par des méthodes comme MEB, MET, FTIR, ...

Les travaux obtenus montrent également l'importance de la complémentarité qui peut exister entre l'expérimentale et la théorie. Il est important de continuer à explorer le lien entre les différents domaines de la chimie afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes.

## Références

- [1] O. Bouzekri. *Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier c38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-thiazoles. Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, P 17-18, 2016.*
- [2] 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.*
- [3] L. Bazzi, R. Salghi, E. Zine, S. El Issami, S. Kertit et B. Hammouti. *Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 6063 au moyen de composés inorganiques dans une solution de chlorure de sodium à 3%. Can. J. Chem, 2002, 106–112.*
- [4] M. H Wahdan, A.A. Hermas, M.S. Morad, *Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 11*
- [5] M.M. Singh, A. Gupta, *Bull. Electrochem. 12 (1996) 511.*
- [6] 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.*
- [7] P. Bommersbach. *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, p 16, 2005.*
- [8] A.D. Mcnaught, A. Wilkinson. *Blackwell Adsorption" iupac. Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (The "gold book"). Scientific publications, oxford (1997).*
- [9] W. Boukhedena. *Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacétal de cétène. Université Mentouri I Constantine, p 66 et 126–105, 2018.*
- [10] A. M. Badiea, K. N. Mohana, *Corros. Sci. 51 (2009) 2231–2241.*
- [11] A. A. El-Awady, B. A. Abd-El-Nabey, S. G. Aziz, *J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2149–2154.*
- [12] 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.*
- [13] M. Abdeli, N. P. Ahmadi, R. A. Khosroshahi, *J. Solid. State. Electrochem. 15 (2011) 1867–1873.*
- [14] A. K. Singh, M. A. Quraishi, *Corros. Sci. 52 (2010) 1373–1385.*
- [15] E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang, *J. Colloid. Interf. Sci. 310 (2007) 90–98.*
- [16] G. Gece, *Corros Sci. 50 (2008) 2981–2992.*
- [17] 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.*

- [18] S. Kaya, P. Banerjee, S.Kr. Saha, B. Tüzün, C. Kaya, *RSC. Adv.* 6 (2016) 74550–74559.
- [19] L. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, *J. Taiwan. Inst. Chem E.* 68 (2016) 461–480.

## ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة سلوك تآكل لدين النحاس و الزنك (Cu-40Zn) في محلول حمض النتريك ذو تركيز 0.5 نظامي عن طريق إستعمال التقنيات الكهروكيميائية والفرق الكتلي ، في وجود وغياب مثبط سيفاكلور و سيفاليكزين.

نظرقتنا في هذا العمل الى دراسة تأثير درجة الحرارة على مقاومة تآكل لدين النحاس و الزنك (Cu-40Zn)

في 0.5 نظامي من  $HNO_3$  من أجل تحديد الثوابت الترموديناميكية  $(E_a)$ ,  $(\Delta H^\circ a)$ ,  $(\Delta S^\circ a)$

من خلال الدراسة المختلفة من أجل تحديد نوع عملية الادمصاص (الفيزيائية / أو الكيميائية) ، تمكنا من حساب الثوابت الإدمصاص  $\Delta G^\circ ads$ ,  $\Delta H^\circ ads$  لتأكيد نوع عملية الادمصاص لجزيئات سيفاكلور وسيفاليكسين على سطح لدين النحاس

وفي الأخير الحسابات النظرية (DFT) اثبتت ظاهرة تثبيط سرعة تآكل لدين النحاس في وجود اثنين من المضادات الحيوية

**الكلمات المفتاحية:** لدين النحاس ، حمض النتريك ، تثبيط التآكل ، سيفاكلور ، سيفاليكسين

## Résumé

L'objectif de ce mémoire est d'étudier dans un premier temps, au moyen des techniques électrochimiques et gravimétrique le comportement à la corrosion du laiton (Cu-40Zn) dans une solution corrosive de  $HNO_3$  à 0,5 N en absence et en présence des inhibiteurs, tel que la céfalexine etcéfacteur.

Ce travail a été débuté, par l'étude de l'effet de la température sur la résistance à la corrosion de laiton (Cu-40Zn) dans  $HNO_3$  à 0,5 N, afin de déterminer les paramètres thermodynamique d'activation, tels que l'énergie d'activation ( $E_a$ ), l'enthalpie d'activation ( $\Delta H^\circ a$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S^\circ a$ ).

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, ainsi le calcul des paramètres d'adsorption comme  $\Delta G^\circ ads$ ,  $\Delta H^\circ ads$  et  $\Delta S^\circ ads$  pour confirmer le type de processus d'adsorption des molécules de céfalexine et céfacleur sur la surface du laiton Cu-40Zn. En fin des calculs théorique (DFT) ont été fait dans le but de bien appriender le phénomène d'inhibition de la corrosion de laiton en présence de deux antibiotiques.

**Mots clés :** Laiton, acide nitrique, corrosion inhibition, céfacleur, céfalexine

## Abstract

The objective of this thesis is to study initially, by means of electrochemical and gravimetric techniques, the corrosion behavior of brass (Cu-40Zn) in a corrosive solution of  $HNO_3$  at 0.5 N in the absence and of the presence inhibitors, such as cefalexine and cefaclor.

This work was started by studying the effect of temperature on the corrosion resistance of brass (Cu-40Zn) in  $HNO_3$  at 0.5 N, in order to determine the thermodynamic activation parameters, such as activation energy ( $E_a$ ), activation enthalpy ( $\Delta H^\circ a$ ) and activation entropy ( $\Delta S^\circ a$ ).

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 the calculation of adsorption parameters such as  $\Delta G^\circ ads$ ,  $\Delta H^\circ ads$  and  $\Delta S^\circ ads$  to confirm the type of adsorption process of cefaclor and cefalexine molecules on the surface of Cu-40Zn brass. Finally, theoretical calculations (DFT) were use in order to understand the phenomenon of inhibition of brass corrosion in the presence of two antibiotics.

**Keywords:** Brass, nitric acid, corrosion inhibition, cefaclor, cefalexine